

Isabel Maria Pinto Leite Viegas Oliveira Ferreira

Licenciada em Farmácia (U.P.)

**CONSTRUÇÃO, AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DE
DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS TUBULARES PARA
FIA BASEADOS EM MEMBRANAS CRISTALINAS
HOMOGÉNEAS**

Universidade do Porto

PORTO, 1994

Isabel Maria Pinto Leite Viegas Oliveira Ferreira

Licenciada em Farmácia (U.P.)

**CONSTRUÇÃO, AVALIAÇÃO E APLICAÇÃO DE
DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS TUBULARES PARA
FIA BASEADOS EM MEMBRANAS CRISTALINAS
HOMOGÉNEAS**

Dissertação para Doutoramento na Faculdade de
Farmácia da Universidade do Porto

Universidade do Porto

PORTO, 1994

RESUMO

Neste trabalho descreve-se, a construção e avaliação de eléctrodos selectivos de iões, sem solução de referência interna, sensíveis aos catiões prata (I), cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) e aos aniões sulfureto, cloreto, brometo e iodeto, baseados em membranas cristalinas homogéneas, obtidas por prensagem a pressões elevadas de misturas de sulfureto de prata (I) com sulfuretos dos catiões ou sais de prata dos aniões.

Os ensaios de avaliação efectuados para todas as unidades construídas, constaram da determinação dos parâmetros gerais das curvas de calibração (zona de resposta linear, limite prático de detecção, "Const" da equação de Nernst modificada e declive da recta de calibração), da velocidade de resposta, do efeito do pH nos valores do potencial, da reprodutibilidade dos valores de potencial ao longo de um dia e ao longo do tempo de vida e da determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos em relação a alguns interferentes.

As membranas sensoras e o processo de construção serviram de base à preparação de detectores tubulares sensíveis às mesmas espécies e com uma configuração que permitiu a sua ligação de forma rígida às montagens FIA.

Fez-se a avaliação das características de funcionamento dos detectores potenciométricos tubulares incorporando-os em sistemas FIA de baixa dispersão, determinando as características gerais de funcionamento que foram referidas para os ESIs convencionais.

As características dos detectores tubulares construídos, semelhantes às dos melhores ESIs conhecidos para estas espécies, fazem prever um vasto número de aplicações analíticas, nomeadamente o estabelecimento de sistemas multiparamétricos com detecção sequencial. Nesta perspectiva, efectuaram-se algumas aplicações analíticas dos detectores construídos, estabelecendo montagens FIA com detecção potenciométrica e aplicadas ao doseamento de componentes de produtos alimentares, por pseudo-titulações FIA e em determinações multiparamétricas sequenciais.

ABSTRACT

In this work it is described the construction and evaluation of ion selective electrodes, without an inner reference solution, sensitive to silver (I), copper (II), lead (II), cadmium (II), sulphide, chloride, bromide and iodide. They are based on homogeneous crystalline membranes obtained by high-pressure pressing of XS/Ag_2S ($X = Cu, Cd$ or Pb) or AgX/Ag_2S ($X = Cl, Br, I$) powdered mixtures.

Response characteristics (linear response range, limit of detection, stability and time of response, pH range and potentiometric selectivity coefficients) were determined.

The membranes and the construction procedure enables the construction of tubular detectors sensitive to the same species and with a convenient configuration to be attached to FIA manifolds in a fixed and stable manner.

Tubular detectors, incorporated in low dispersion FIA manifolds, present general operating characteristics similar to those of conventional electrodes with the same type of membrane.

The configuration of the tubular detectors and their operating characteristics stressed their usefulness and wide range of applications, namely, in the development of multiparametric FIA systems. With this perspective, were developed some applications of the constructed detectors incorporated in FIA manifolds, aiming the automatization of analytical procedures. These applications, like FIA pseudo-titrations and multiparametric systems, were applied to the determination of some food components.

Agradecimentos

À Faculdade de Farmácia da Universidade do Porto agradeço ter-me aceite como estudante de Doutoramento e todas as facilidades que me foram concedidas.

Ao laboratório de Química-Física pela disponibilidade e a oportunidade que me proporcionou para a realização deste trabalho.

À Junta Nacional de Investigação Científica a concessão da bolsa de doutoramento sem a qual não teria sido possível realizar este trabalho.

Ao Professor Doutor José Luís Fontes da Costa Lima, meu supervisor, agradeço o seu incansável esforço de orientação. Assim como, a sua inestimável contribuição para a minha formação, o incentivo que sempre me transmitiu e a paciência, compreensão e amizade que me tem demonstrado.

A todos os que trabalham no Laboratório de Química-Física, designadamente à Prof. Doutora Maria da Conceição, à Cristina Matos, à Dr^a Aida, à Dr^a Isabel, à Salette, à Beatriz, ao Alberto, ao Rui, ao Agostinho, à Lúcia, à Paula, à Mercedes, ao Manuel Nuno, ao João Luís, à Carmo, à Teresa, à Manuela, ao Xiao, à Goretti, ao Catita, à Cristina e também à D. Belmira e D. Teresa, que de variadas formas, deram o seu contributo para que este trabalho fosse uma realidade e me proporcionaram uma convivência singular no laboratório.

Agradeço ainda, ao Manuel Nuno o apoio e espírito de companheirismo que sempre me manifestou, ao Rui Lapa a sua pronta colaboração nas mais diversas situações, especialmente na informática, ao Alberto pelos conhecimentos de FIA que me transmitiu e à Prof. Doutora Maria da Conceição, à Cristina Matos e à Salette pelo apoio a amizade que me têm dispensado.

Ao António Rangel gostaria de manifestar o meu apreço por todas as ajudas prestadas e a simpatia e amizade com que sempre me comunicou a sua experiência.

À Dr^a Assunção Costa Lima pela imensa ajuda prestada na digitalização dos registos FIA.

Ao Doutor Julian Alonso, pela simpatia, boa disposição e todo o apoio que me proporcionou, durante a minha estadia em Barcelona. Agradeço ainda, ao Doutor Manuel Poch, ao Doutor Jordi Bartroli, ao Juan, ao Manuel del Valle e a todos os que contribuíram para que o tempo passado na Universidade Autónoma fosse agradável e enriquecedor.

À Begonha pela alegria e boa disposição que trazia para o laboratório.

Ao departamento de Química Orgânica agradeço a disponibilidade com que sempre me facultaram a prensa, instrumento que foi muito útil para a realização deste trabalho,

Aos meus Pais desejo exprimir toda a gratidão pela educação que me proporcionaram, pelos sacrifícios que fizeram e pelo apoio que sempre me dedicaram.

Ao Paulo pela compreensão, que no dia a dia, sempre me demonstrou e pelo seu apoio, ajuda e paciência ao longo da execução do trabalho.

Ao meu irmão pela ajuda que sempre me concedeu. E a toda a minha família em geral, pelo carinho e apoio manifestado.

A todos quantos inadvertidamente foram esquecidos, o meu muito obrigado.

INDÍCE

INTRODUÇÃO GERAL	I
1 - Enquadramento e Objectivos Gerais do Trabalho	II
2 - Organização da Dissertação	V
1 - ALGUNS ASPECTOS DA EVOLUÇÃO E DESENVOLVIMENTO DA DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICA EM FIA	2
1.1 - Análise Automática	2
1.2 - Fundamentos do FIA	4
1.3 - Registos FIA	5
1.4 - Mecanismos de Dispersão	6
1.5 - Componentes de uma Montagem FIA	8
1.5.1 - <u>Sistema de impulsão</u>	9
1.5.2 - <u>Sistema de injeção</u>	9
1.5.3 - <u>Dispositivos intermédios</u>	10
1.5.4 - <u>Sistema de detecção</u>	12
1.6 - Detecção Potenciométrica em FIA	13
1.6.1 - <u>Tipos de detectores potenciométricos</u>	17
1.6.2 - <u>Desenho e forma de acoplação</u>	24
1.6.3 - <u>Colocação e fixação do eléctrodo de referência</u>	37
1.6.4 - <u>Montagens FIA usadas com detecção potenciométrica</u>	38
1.7 - Conclusões	40
1.8 - Referências Bibliográficas	43
2 - ASPECTOS GERAIS DA PARTE EXPERIMENTAL	52

2.1 - Meios Experimentais Usados	52
2.1.1 - <u>Aparelhagem</u>	52
2.1.2 - <u>Eléctrodos</u>	56
2.1.3 - <u>Reagentes e soluções</u>	56
2.1.4 - <u>Montagens FIA utilizadas</u>	57
2.2 - Preparação dos Eléctrodos de Configuração Convencional e dos Detectores Tubulares	61
2.2.1 - <u>Preparação do sensor e da membrana</u>	61
2.2.2 - <u>Processo de construção dos eléctrodos selectivos de configuração convencional</u>	62
2.2.3 - <u>Processo de construção dos detectores tubulares</u>	64
2.2.4 - <u>Módulo de suporte dos detectores tubulares</u>	64
2.3 - Colocação do Eléctrodo de Referência	65
2.4 - Avaliação dos Eléctrodos de Construção Convencional	68
2.4.1 - <u>Determinação do declive das rectas de calibração, do limite inferior de resposta linear, do limite prático de detecção e do valor de "Const"</u>	68
2.4.2 - <u>Comportamento dos eléctrodos ao longo do tempo</u>	74
2.4.3 - <u>Velocidade de resposta</u>	75
2.4.4 - <u>Dependência do potencial dos eléctrodos selectivos com o pH das soluções</u>	76
2.4.5 - <u>Coeficientes de selectividade potenciométricos</u>	77
2.5 - Características de Funcionamento dos Detectores Tubulares	79
2.5.1 - <u>Montagem FIA usada</u>	80
2.5.2 - <u>Limite inferior de resposta linear, "Const" da equação de Nernst modificada e declive</u>	81
2.5.3 - <u>Estabilidade e reprodutibilidade dos potenciais</u>	83
2.5.4 - <u>Velocidade de resposta dos detectores tubulares</u>	84
2.5.5 - <u>Avaliação da influência do pH</u>	84

2.5.6 - <u>Coeficientes potenciométricos de selectividade</u>	85
2.6 - Aplicação dos Detectores Tubulares à Determinação de Constituintes em Produtos Alimentares	87
2.6.1 - <u>Desenvolvimento e optimização das Montagens FIA</u>	88
2.6.2 - <u>Avaliação da precisão e exactidão da metodologia desenvolvida</u>	88
2.7 - Referências Bibliográficas	90
3 - ELÉCTRODOS SENSÍVEIS A CATIÃO PRATA (I) E A ANIÃO SULFURETO	92
3.1 - Introdução	92
3.2 - Parte Experimental	94
3.2.1 - <u>Aparelhagem e eléctrodos</u>	94
3.2.2 - <u>Reagentes e soluções</u>	95
3.2.3 - <u>Preparação das membranas</u>	95
3.2.4 - <u>Construção dos eléctrodos</u>	96
3.3 - Resultados e Discussão da Resposta ao Catião Prata (I)	97
3.3.1 - <u>Parâmetros das curvas de calibração</u>	97
3.3.2 - <u>Reprodutibilidade de resposta</u>	102
3.3.3 - <u>Velocidade de resposta dos eléctrodos</u>	104
3.3.4 - <u>Influência do pH no valor de potencial dos eléctrodos</u>	106
3.4 - Resultados e Discussão da Resposta a Anião Sulfureto	109
3.4.1 - <u>Parâmetros das curvas de calibração</u>	109
3.4.2. <u>Reprodutibilidade de resposta</u>	115
3.4.3 - <u>Velocidade de resposta</u>	118
3.5 - Conclusões	120
3.6 - Referências bibliográficas	121

4 - ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES SENSÍVEIS AOS ANIÕES CLORETO, BROMETO E IODETO	124
4.1 - Introdução	124
4.2 - Parte Experimental	127
4.2.1 - <u>Aparelhagem e eléctrodos</u>	127
4.2.2 - <u>Reagentes e soluções</u>	127
4.2.3. - <u>Preparação das membranas</u>	127
4.2.4 - <u>Construção dos eléctrodos</u>	128
4.3 - Resultados e Sua Discussão	129
4.3.1 - <u>Parâmetros das curvas de calibração</u>	129
4.3.2 - <u>Velocidade de resposta dos eléctrodos</u>	135
4.3.3 - <u>Reprodutibilidade de resposta</u>	139
4.3.4 - <u>Efeito do pH sobre os valores de potencial dos eléctrodos construídos (Diagramas de Reilley)</u>	143
4.3.5 - <u>Coeficientes potenciométricos de selectividade</u>	149
4.4 - Conclusões	151
4.5 - Referências Bibliográficas	153

5 - ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES SENSÍVEIS AOS CATIONES COBRE (II), CHUMBO (II) E CÁDMIO (II)	156
5.1 - Introdução	156
5.2 - Parte experimental	159
5.2.1 - <u>Aparelhagem e eléctrodos</u>	159
5.2.2 - <u>Reagentes e soluções</u>	160
5.2.3 - <u>Preparação das membranas</u>	160
5.2.4 - <u>Construção dos eléctrodos</u>	162
5.3 - Resultados e sua discussão	163

5.3.1. - <u>Parâmetros das curvas de calibração dos eléctrodos</u>	163
5.3.2. - <u>Velocidade de resposta dos eléctrodos</u>	170
5.3.3 - <u>Reprodutibilidade de resposta</u>	174
5.3.4 - <u>Efeito do pH nos valores do potencial dos eléctrodos</u>	178
5.3.5 - <u>Coefficientes de selectividade potenciométricos</u>	183
5.4 - Conclusões	186
5.5 - Referências Bibliográficas	187

6 - DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS TUBULARES

SENSÍVEIS A CATIÃO PRATA (I) E ANIÃO SULFURETO 191

6.1 - Introdução	191
6.2 - Parte Experimental	192
6.3 - Resposta ao Catião Prata (I). Resultados e Discussão	194
6.3.1 - <u>Montagens FIA utilizadas</u>	194
6.3.2 - <u>Parâmetros da curva de calibração</u>	201
6.3.3 - <u>Velocidade de resposta dos detectores tubulares</u>	203
6.3.4 - <u>Reprodutibilidade de resposta dos detectores</u>	205
6.3.5 - <u>Tempo de vida dos detectores tubulares</u>	207
6.3.6 - <u>Efeito do pH nos valores de potencial dos detectores</u>	210
6.4 - Resposta ao Anião Sulfureto. Resultados e Discussão	214
6.4.1 - <u>Montagem FIA utilizada</u>	214
6.4.2 - <u>Parâmetros da recta de calibração</u>	218
6.4.3 - <u>Velocidade de resposta do sistema FIA</u>	220
6.4.4 - <u>Reprodutibilidade de resposta</u>	222
6.5 - Conclusões	226
6.6 - Referências Bibliográficas	228

7 - DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS TUBULARES

SENSÍVEIS AOS ANIÕES CLORETO, BROMETO E IODETO..... 230

7.1 - Introdução.....	230
7.2 - Parte Experimental.....	232
7.3 - Resultados e Sua Discussão	233
7.3.1 - <u>Montagem FIA utilizada</u>	233
7.3.2 - <u>Parâmetros de calibração</u>	237
7.3.3 - <u>Velocidade de resposta do detector tubular</u>	245
7.3.4 - <u>Reprodutibilidade de resposta dos detectores</u>	247
7.3.5 - <u>Tempo de vida dos detectores tubulares</u>	255
7.3.6 - <u>Efeito do pH nos valores de potencial dos detectores</u>	255
7.3.7 - <u>Coefficientes de selectividade potenciométricos</u>	261
7.4 - Conclusões.....	263
7.5 - Referências Bibliográficas	265

8 - DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS TUBULARES

SENSÍVEIS AOS CATIONES COBRE (II), CHUMBO (II) E CÁDMIO

(II)..... 268

8.1 - Introdução.....	268
8.2 - Parte Experimental.....	270
8.3 - Resultados e Sua Discussão	271
8.3.1 - <u>Montagens FIA utilizadas</u>	271
8.3.2 - <u>Parâmetros de calibração</u>	278
8.3.3 - <u>Velocidade de resposta dos detectores tubulares</u>	283
8.3.4 - <u>Reprodutibilidade de resposta dos detectores</u>	285
8.3.5 - <u>Tempo de vida dos detectores tubulares</u>	291
8.3.6 - <u>Efeito do pH nos valores de potencial dos detectores</u>	291

8.3.7 - <u>Coeficientes de selectividade potenciométricos</u>	296
8.4 - Conclusões	300
8.5 - Referência Bibliográficas	302
9 - PSEUDO-TITULAÇÃO FIA DE ANIÃO CLORETO EM PRODUTOS ALIMENTARES USANDO O DETECTOR TUBULAR SENSÍVEL A CATIÃO PRATA (I)	304
9.1 - Introdução	304
9.2 - Parte Experimental	308
9.2.1 - <u>Aparelhagem e eléctrodos</u>	308
9.2.2 - <u>Reagentes e soluções</u>	309
9.2.3 - <u>Processos de referência</u>	309
9.3 - Resultados e Sua Discussão	311
9.3.1. - <u>Montagem FIA usada</u>	311
9.3.2 - <u>Determinação de cloreto em vinhos</u>	318
9.3.3 - <u>Determinação de cloretos em leites</u>	322
9.3.4 - <u>Determinação de cloretos em cervejas</u>	325
9.3.5 - <u>Determinação de cloretos em vinagres</u>	326
9.4 - Conclusões	332
9.5 - Referências Bibliográficas	334
10 - DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA POR FIA DE ANIÃO CLORETO E DE CATIÃO SÓDIO EM SOPAS INSTANTÂNEAS USANDO DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICA E EMISSÃO DE CHAMA	337
10.1 - Introdução	337
10.2 - Parte Experimental	338

10.3 - Métodos de Referência.....	339
10.4 - Preparação das Amostras.....	340
10.5 - Resultados e Sua Discussão	341
10.5.1 - <u>Montagem FIA usada</u>	341
10.5.2 - <u>Determinação do teor em anião cloreto e catião sódio</u> <u>em sopas instantâneas</u>	350
10.6 - Conclusões	353
10.7 - Referências Bibliográficas	359
11 - DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE ANIÃO CLORETO E CATIÃO SÓDIO EM ÁGUAS POR FIA.....	361
11.1 - Introdução.....	361
11.2 - Parte Experimental.....	362
11.3 - Métodos de Referência.....	363
11.4 - Resultados e Sua Discussão	364
11.4.1 - <u>Montagem FIA usada</u>	364
11.4.2 - <u>Aplicação a amostras de água</u>	370
11.5 - Conclusões.....	377
11.6 - Referências Bibliográficas	378
12 - CONCLUSÕES GLOBAIS.....	380

INTRODUÇÃO GERAL

INTRODUÇÃO GERAL

1 - Enquadramento e Objectivos Gerais do Trabalho

A análise por injeção em fluxo (FIA), constituiu uma importante inovação na química analítica, sendo uma técnica de análise bastante recente, data de 1975 a publicação do primeiro trabalho sobre FIA.

Esta técnica tem sofrido um enorme desenvolvimento, tendo-se tornado um método automático de análise de uso bastante generalizado, graças à sua capacidade de proporcionar resultados rápidos, exactos e precisos.

A análise por injeção em fluxo tem sido usada com praticamente todos os métodos instrumentais de análise como processos de detecção, embora nos primeiros trabalhos de Ruzicka e Hansen, tenha predominado o uso da colorimetria e da potenciometria. No entanto, existem numerosos métodos de detecção susceptíveis de serem usados em FIA, como sejam a espectrofotometria de absorção atómica, fluorimetria, voltametria, fotometria de chama, refractometria, etc.

A potenciometria foi um dos primeiros métodos instrumentais de análise usado como processo de detecção em FIA, sendo desde logo evidentes as vantagens que apresentava em relação a outros processos de detecção alternativos, potencializando as capacidades das montagens FIA principalmente por não apresentar alterações de sensibilidade num intervalo amplo de concentrações.

Contudo o uso de montagens com eléctrodos selectivos de iões de configuração convencional em "arranjos de cascata", originava montagens FIA com

inúmeros problemas mecânicos que tornava o seu uso praticamente impossível em determinações de rotina.

Para ultrapassar estes inconvenientes, desenvolveram-se dispositivos que permitiam adaptar eléctrodos selectivos de iões (ESIs) de configuração convencional de uma forma mais estável, como é o caso das cápsulas de fluxo e dos adaptadores de jacto.

As cápsulas de fluxo são dispositivos encaixáveis nos extremos dos ESIs, que permitem que o fluxo possa passar à superfície da membrana dos eléctrodos, no entanto estes sistemas apresentam frequentemente problemas devido à câmara de diluição que se forma no extremo do eléctrodo.

No caso dos adaptadores em jacto, estes permitem que a solução seja espalhada uniformemente sobre toda a membrana, apresentando algumas vantagens relativamente aos "arranjos em cascata" e cápsulas de fluxo, sendo importante referir que o seu modo de funcionamento destroi o troço de amostra inviabilizando o seu uso em montagens com detectores colocados sequencialmente (excepto quando a sua posição é terminal). Além disso, também não podem ser usados em montagens que envolvam o uso da técnica de paragem do fluxo.

A configuração tubular dos detectores potenciométricos para FIA, é vantajosa relativamente a outros tipos de desenho, e deste modo é possível rentabilizar as potencialidades da detecção potenciométrica em FIA. Atendendo a que os detectores potenciométricos tubulares são rigidamente fixados no sistema eliminam totalmente os problemas mecânicos. Além disso, permitiram que a detecção potenciométrica deixasse de ser um processo em fim de linha e depois de efectuada a medida, sem que ocorra alteração significativa das características hidrodinâmicas e da composição do troço de amostra (excepto o ajuste de força iónica), este possa ser encaminhado para outro sistema de detecção onde se efectua a medida de outra espécie.

Encontram-se na literatura referências a este tipo de detectores sensíveis a espécies para as quais se conheciam sistemas sensores baseados em condutores moveis, como por exemplo para o cálcio, nitrato e potássio em que o sensor era imobilizado em PVC e aplicado sobre um suporte condutor baseado em resinas epoxídicas. Este processo de construção também tem sido usado para preparar detectores sensíveis a espécies orgânicas com interesse farmacêutico, como o benzoato, o dietilbarbiturato, o salicilato, as vitaminas B1 e B6 e o fenobarbiturato. No entanto, ainda são escassos os trabalhos que referem o uso de detectores tubulares sensíveis aos catiões prata (I), cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) e aos aniões sulfureto, cloreto, brometo e iodeto, caso não se considerem os eléctrodos de parede recoberta que não estão isentos das limitações associadas ao uso de eléctrodos de segunda espécie.

Esta situação originou o desenvolvimento deste trabalho, no sentido de implementar um processo de construção detectores tubulares de membranas cristalina homogêneas, obtidas por prensagem a elevadas pressões, de misturas de sulfureto de prata com sais de prata dos aniões ou sulfuretos dos catiões, e sensíveis aos catiões prata (I), cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) e aos aniões sulfureto, cloreto, brometo e iodeto.

Na medida em que a qualidade dos detectores tubulares, depende fortemente da qualidade e da versatilidade de construção dos eléctrodos de configuração convencional correspondentes, procurou-se obter eléctrodos de configuração convencional de boas características de funcionamento, para servirem de base à preparação de detectores potenciométricos tubulares com características mecânicas que permitissem a sua fixação rígida às montagens FIA.

A utilização de sistemas FIA com detecção potenciométrica na análise de amostras reais é um aspecto menos estudado e em muitos casos os resultados obtidos são apresentados com pouco detalhe, nomeadamente quanto à qualidade dos valores que permitem obter.

2 - Organização da Dissertação

Este trabalho foi organizado em capítulos, num total de doze.

No capítulo 1 referem-se de uma forma resumida, aspectos gerais, fundamentos e equipamento usados na análise por injeção em fluxo e por estar implicada no trabalho desenvolvido, faz-se uma revisão sobre a detecção potenciométrica em FIA, considerando alternativamente o uso de ESIs e de outros eléctrodos que não podem ser classificados deste modo.

Atendendo a que ao longo do trabalho realizado se utilizou de forma sistemática algum material e instrumentação e se usou repetidas vezes algumas metodologias, optou-se por descreve-los no segundo capítulo que se designou por Aspectos Gerais da Parte Experimental.

Nos capítulos 3 a 5, apresentam-se os resultados referentes à construção e avaliação de eléctrodos selectivos de iões de configuração convencional sensíveis aos catiões prata (I), cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) e aos aniões sulfureto, cloreto, brometo e iodeto.

Para os eléctrodos de configuração convencional construídos, avaliou-se as suas características de funcionamento, designadamente o limite inferior de resposta linear, o limite prático de detecção, declive da curva de calibração, o valor de "Const" da equação de Nernst modificada e a estabilidade de resposta ao longo do tempo. Também se avaliou a velocidade de resposta, a influência do pH na resposta dos eléctrodos e a extensão de algumas interferências.

Os resultados obtidos foram comparados com resultados recolhidos na literatura para os melhores eléctrodos sensíveis às mesmas espécies e incorporando membranas cristalinas homogéneas.

CAPÍTULO 1

ALGUNS ASPECTOS DA EVOLUÇÃO E DESENVOLVIMENTO DA DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICA EM FIA

1 - ALGUNS ASPECTOS DA EVOLUÇÃO E DESENVOLVIMENTO DA DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICA EM FIA

1.1 - Análise Automática

Uma análise química, quando realizada de um modo convencional, envolve um conjunto de operações visando basicamente a manipulação da amostra, de modo a que as suas características sejam adequadas ao sistema de detecção, medição da propriedade física que pode ser relacionada com a concentração, aquisição, tratamento e registo dos resultados. Actualmente, verifica-se uma tendência crescente para o uso de métodos automáticos de análise em todas as áreas do controlo químico, o que permite por um lado aumentar o número de determinações e por outro lado baixar os custos do controlo analítico.

A maioria dos métodos automáticos, ainda hoje é fundamentalmente baseada na substituição das correspondentes operações manuais por operações descontínuas ou contínuas anteriores à medição. Nos métodos descontínuos as amostras mantêm a sua identidade, porque são colocadas em recipientes separados onde as diferentes operações de pré-tratamento da amostra têm lugar: diluição, adição de reagente(s), mistura, aquecimento, sendo finalmente transportadas até ao detector. Nos métodos contínuos a preparação da amostra tem lugar num fluxo líquido ou gasoso e a concentração da espécie a analisar é medida em fluxo.

Existem dois tipos gerais de métodos contínuos, os segmentados (SFA) e não segmentados, estando incluído nos últimos a análise por injeção em fluxo (FIA). A abreviatura com que se designam estas técnicas, SFA e FIA corresponde às expressões anglo-saxónicas, "Segmented Flow Analysis" e "Flow Injection Analysis" respectivamente.

A análise por fluxo segmentado, foi inicialmente proposta por Skeggs (1957) [1]. Neste método de análise as amostras são aspiradas sequencialmente e entre elas situam-se bolhas de ar que segmentam o fluxo estabelecido, incluindo um ciclo de lavagem. Habitualmente as bolhas de ar eliminam-se antes que alcancem a célula do detector. Estes sistemas conservam ainda o conceito inerente á análise clássica de manter a identidade das amostras e realizar a medição em condições de equilíbrio e homogeneização. São compostos por unidades de propulsão e amostragem, dispositivos para a introdução de bolhas de ar e dispositivos intermédios para realizar operações como diálise, extracções líquido-líquido, aquecimento, eliminação de bolhas de ar, sistemas de detecção e tratamento dos resultados. Apesar do enorme sucesso destes sistemas, devido essencialmente ao facto de ser uma metodologia de eficácia comprovada, pois fornece resultados com precisão e exactidão semelhantes aos métodos clássicos, eles apresentam algumas desvantagens, por serem muito complexos e dispendiosos, devido à segmentação do fluxo e à necessidade de serem operados por pessoal especializado.

A análise por injeção em fluxo constituiu uma importante inovação na química analítica, tornando-se uma alternativa aos sistemas de fluxo segmentado, sendo uma metodologia de fluxo contínuo, que revolucionou os conceitos até então existentes, em termos de métodos automáticos, permitindo obter resultados rápidos, exactos e precisos. São muito diversas as razões que contribuem para que a análise por injeção em fluxo [2] seja hoje um método automático de análise de uso bastante generalizado. Elas decorrem fundamentalmente da economia, simplicidade

e baixo custo das montagens, versatilidade e facilidade de construção, o que torna o FIA acessível a todos os laboratórios analíticos.

1.2 - Fundamentos do FIA

Na análise por injeção em fluxo a amostra líquida é inserida directamente no fluxo, realizando-se depois um transporte do troço injectado através do sistema. Durante o percurso, pode também ter lugar um processo físico-químico adicional ao transporte (reação química, diálise, extração líquido-líquido, etc).

A dispersão parcial da espécie a analisar durante o transporte pode ser manipulada mediante o controlo das características hidrodinâmicas do sistema. Produz-se um gradiente de concentração variável com o tempo e portanto distinto em diferentes pontos do sistema FIA, no entanto esta dispersão é reprodutível, o que significa que quando se injecta o mesmo volume de amostra no mesmo sistema FIA, o grau de mistura é o mesmo em cada um dos distintos pontos do sistema. O perfil de concentrações que o segmento de amostra assume em cada instante do processo de transporte é designado de perfil de concentração.

Um sistema de detecção proporciona um sinal transiente, que vai ser registado. A detecção não se realiza em condições de equilíbrio físico ou químico, já que a dispersão e eventualmente a extensão da reacção que ocorre, é reprodutível para os sucessivos padrões e amostras.

Os princípios básicos da análise por injeção em fluxo podem-se resumir na conjugação da intercalação da amostra no transportador com o controlo da dispersão parcial da amostra nesse fluido e o tempo fixo que decorre entre a injeção e a medida.

1.3 - Registos FIA

O sinal analítico típico fornecido de forma contínua por um sistema FIA, apresenta um valor constante quando o detector é atravessado pela solução transportadora, e transiente na forma de um pico quando ocorre a passagem da espécie a detectar.

Um registo FIA, designado correntemente por fiograma, corresponde à representação do sinal analítico em função do tempo, sendo geralmente constituído por duas séries de picos, uma correspondente às injeções de padrões e outra à intercalação das amostras.

A altura de pico é relacionada com a concentração do componente que se está a determinar na amostra injectada. Alternativamente à altura de pico, pode usar-se a área do pico, o que pressupõe o uso de um integrador.

O parâmetro medido também pode ser a largura de pico (Δt), que corresponde ao intervalo de tempo que decorre entre o mesmo valor do sinal analítico na parte ascendente e descendente do pico. A titulação FIA, por exemplo, é uma técnica que usa esta medição, localizada a qualquer distância seleccionada da base do sinal transiente.

1.4 - Mecanismos de Dispersão

Quando se intercala uma solução num fluxo transportador, existem dois mecanismos que contribuem em cada instante para a dispersão física do troço de amostra, o transporte por convecção e o transporte por difusão (Fig. 1.4.1).

Em condições de fluxo laminar, situação que corresponde em FIA às condições usuais de operação, a acção da convecção, origina um perfil parabólico de velocidades, em que as moléculas nas paredes do tubo têm uma velocidade linear de zero, enquanto que as moléculas que fluem no centro do tubo têm uma velocidade dupla da velocidade média. Se não ocorresse outro tipo de mecanismo, haveria contaminação mútua entre amostras sucessivas e o sinal transiente seria demasiado alargado, tal não acontece devido ao fenómeno da difusão.

O transporte por difusão é devido à existência de gradientes de concentração em diferentes momentos do transporte por convecção, existindo por sua vez duas possibilidades: a difusão axial, que é devida a gradientes horizontais de concentração, cuja contribuição para a dispersão global não é muito significativa e a difusão radial, que é devida às diferenças de concentração entre dois pontos situados perpendicularmente à direcção do fluxo. A contribuição da dispersão radial é muito importante. Se considerarmos o fluxo composto por um grande número de cilindros de fluido sobrepostos que se movem a diferente velocidade por convecção, a difusão radial tende a igualar as concentrações entre eles, deste modo as moléculas que estão nas paredes do tubo tendem a deslocar-se para o centro, enquanto que as do centro se deslocam em direcção contrária. Este mecanismo é importante para explicar que a identidade de cada amostra injectada se mantenha, já que mediante este movimento se diminui a diluição do troço de amostra no fluxo resultante do movimento por convecção, permitindo obter um maior ritmo de amostragem.

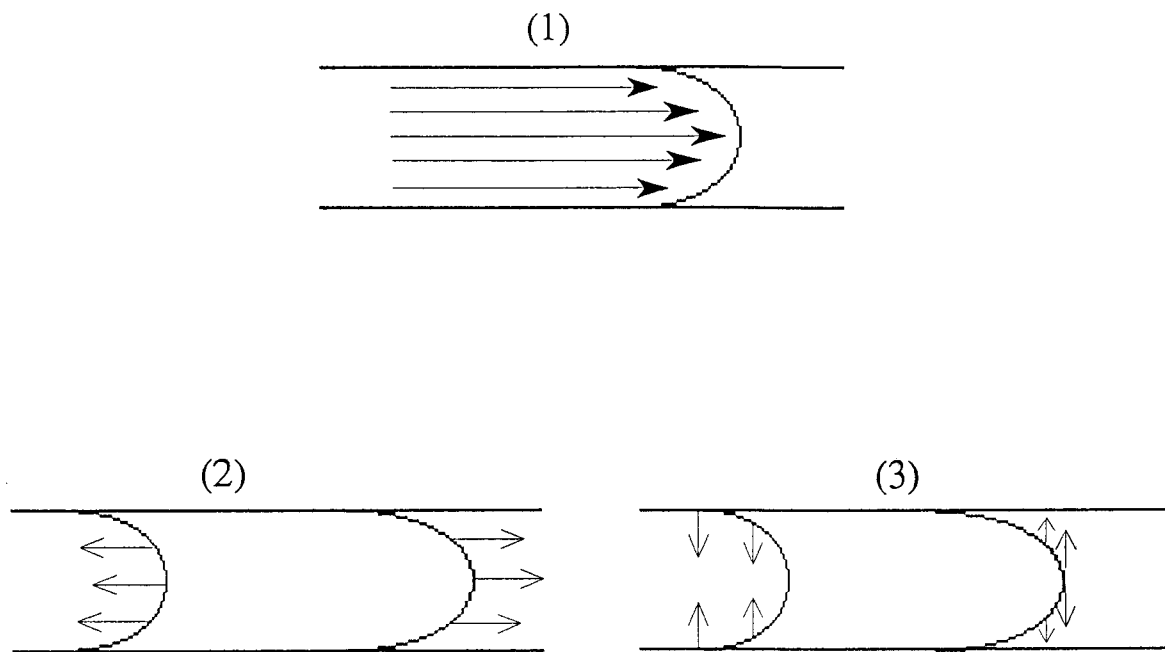


Fig. 1.4.1 - Tipos gerais de transporte em tubos fechados: 1) transporte por convecção; 2) transporte por difusão axial; 3) transporte por difusão radial.

O perfil que adquire um troço de amostra injectado no fluxo depende do momento que se considera, já que a contribuição dos distintos tipos de transporte também é diferente. Imediatamente após a intercalação da amostra no sistema FIA predomina o transporte por convecção, sendo o processo de difusão mais significativo à medida que aumenta o tempo de residência da amostra no sistema. Esta situação que se traduz numa subida brusca de sinal quando a amostra atinge o detector e um retorno mais relaxado à linha de base. Quando o tempo de residência da amostra é relativamente grande, o sinal analítico tende para uma curva gaussiana.

Devido aos mecanismos que contribuem para a dispersão, é fundamental que o tempo de operação seja muito reprodutível, atendendo a que as determinações se realizam, em condições de não equilíbrio e por isso pequenas variações do mesmo podem produzir importantes alterações nos resultados.

1.5 - Componentes de uma Montagem FIA

Para satisfazer os requisitos dos princípios de funcionamento apresentados, uma montagem FIA tem que ser constituída por diferentes módulos, sendo os fundamentais um sistema de propulsão, a unidade de injeção, a tubagem onde vão ser realizadas as operações necessárias para adequar a amostra ao sistema de medida, um detector e um sistema de registo de dados. Vão-se descrever de uma forma resumida estes componentes essenciais de uma montagem FIA.

1.5.1 - Sistema de impulsão

O sistema de impulsão destina-se a estabelecer um fluxo de solução transportadora e eventualmente soluções de reagentes auxiliares ao longo do sistema FIA. Pode ser uma bomba peristáltica, um sistema de gás comprimido ou simplesmente impelido pela força da gravidade, deve no entanto proporcionar um caudal o mais constante possível e sem pulsos.

As bombas peristálticas, têm sido as unidades de propulsão mais usadas, o que se deve, provavelmente, a serem fáceis de operar e económicas. O caudal proporcionado depende do diâmetro dos tubos de impulsão utilizados e da velocidade de rotação da bomba. Devido ao seu princípio de funcionamento, o fluxo pode apresentar alguns pulsos, o que é referido como uma das suas principais desvantagens, no entanto este efeito pode ser minimizado por intermédio de alguns dispositivos amortecedores [84].

1.5.2 - Sistema de injeção

A inserção da amostra efectua-se frequentemente com uma válvula de injeção, sendo esta um sistema que permite introduzir volumes bem definidos e reprodutíveis de amostra (ou de padrões) no fluxo da solução transportadora, perturbando minimamente o fluxo desta solução. O volume de solução que se pretende injectar é seleccionado pela escolha do comprimento e diâmetro interno da tubagem correspondente ao "loop". Este pode ser preenchido por injeção ou por aspiração, usando uma seringa ou uma bomba peristáltica respectivamente. É de salientar que o volume injectado não necessita de ser conhecido rigorosamente, mas tem que ser igual para a série de padrões e de amostras.

Dentro das válvulas rotatórias, a mais utilizada tem sido a que possui seis orifícios (portas) e que pode comutar entre duas posições (Fig. 1.5.1 A e B). Na

posição denominada de enchimento (Fig. 1.5.1 A), a solução a intercalar é introduzida no "loop" da válvula, que é constituído pela tubagem que liga as portas 1 a 4. A amostra entra pela porta 2, atravessa o "loop" e é descarregada para o esgoto através da porta 3. Entretanto, a solução transportadora entra pela porta 6 e sai pela 5 seguindo para o detector. Quando se comuta a válvula para a outra posição, a de injeção (Fig. 1.5.1 B), como a porta 6 fica ligada internamente à 1 e a 4 à 5, a amostra contida no "loop" fica intercalada no transportador, que arrasta o troço de amostra para o detector.

1.5.3 - Dispositivos intermédios

Os dispositivos intermédios correspondem à parte da montagem FIA compreendida entre a válvula de injeção e o detector, é onde tem lugar o transporte dos fluidos e onde se realizam as operações de preparação da amostra para a medida do sinal analítico, proporcionando ainda a ligação entre os diversos componentes da montagem.

O reactor pode ser um tubo recto onde o fluxo é laminar e a dispersão condicionada essencialmente pelo perfil parabólico de velocidades e pela dispersão molecular. Alternativamente, com a finalidade de diminuir a dispersão da zona de amostra também se podem usar tubos em forma de serpentina ou com nós aleatórios. Podendo ser empacotados com material quimicamente inerte (esferas vidro), ou activo (agentes óxido redutores, resinas de troca iónica, enzima imobilizada, etc.). As montagens FIA podem também incorporar câmaras de mistura com ou sem agitação magnética para conseguir condições mais drásticas de mistura.

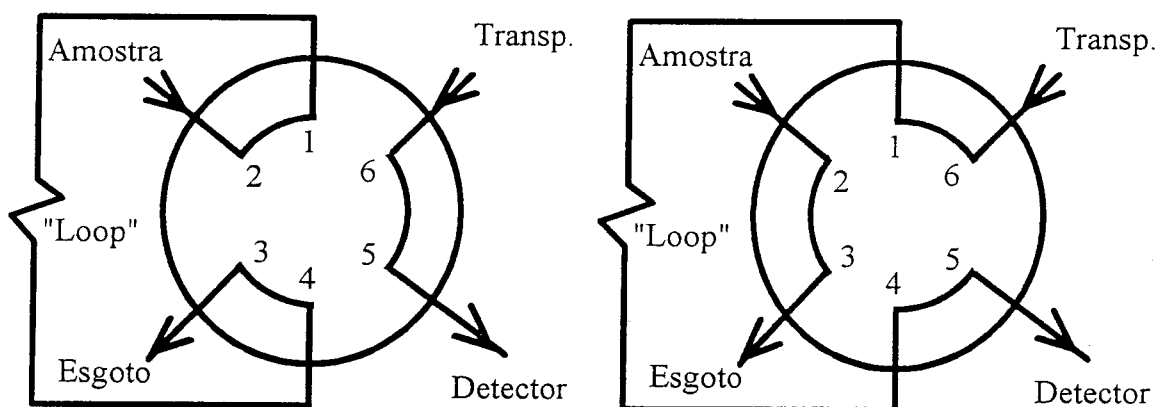


Fig. 1.5.1 - Esquema de funcionamento de uma válvula rotatória hexagonal. (A) Posição de enchimento. (B) Posição de injeção.

1.5.4 - Sistema de detecção

O sistema de detecção tem por finalidade fornecer, durante a passagem do troço de amostra, um sinal transiente relacionável, de algum modo, com a concentração. Para poder ser usado em FIA, um detector deve possuir certas características como sejam, baixo ruído, sinal independente do caudal, resposta rápida, linear num intervalo de concentrações grande, alta sensibilidade e pequeno volume para não contribuir para o alargamento excessivo do sinal transiente, introduzindo zonas adicionais de dispersão.

A análise por injeção em fluxo tem sido usada com praticamente todos os métodos instrumentais de análise como processos de detecção, embora nos primeiros trabalhos de Ruzicka e Hansen [2], tenha predominado o uso da colorimetria e da potenciometria. Apesar dos numerosos métodos de detecção susceptíveis de serem usados em FIA, como sejam a espectrofotometria de absorção atómica, fluorimetria, voltametria, fotometria de chama, refractometria, etc., a colorimetria que continua a ser o processo de detecção mais usado em FIA, o que se deve principalmente à facilidade com que uma célula de fluxo de pequeno volume óptico, pode ser acoplada a um espectrofotómetro e à forma eficaz como se pode estabelecer a ligação com a restante montagem FIA. Além da existência de reacções de desenvolvimento de cor com razoável especificidade, constituindo muitas delas a base de processos de referência de uso generalizado.

1.6 - Detecção Potenciométrica em FIA

O objectivo principal da descrição que se segue é descrever e tipificar o estado de conhecimento sobre detecção potenciométrica em FIA, o qual justificou e condicionou o trabalho contido nesta dissertação. Não se pretendeu fazer uma referência exaustiva de todas as unidades descritas até ao momento na literatura, mas antes procurar fornecer uma visão geral através de trabalhos considerados mais relevantes sobre a detecção potenciométrica em FIA.

Considera-se alternativamente o uso de eléctrodos selectivos de iões (ESIs) e de outros eléctrodos que não podem ser classificados deste modo. Referem-se as diversas formas de acoplamento dos eléctrodos às montagens quando são usadas unidades de configuração convencional e indicam-se os tipos de desenho conferidos aos detectores potenciométricos quando são expressamente construídos para serem incorporados em montagens FIA. Destaca-se particularmente os eléctrodos de configuração tubular e as suas potencialidades no estabelecimento de montagens com detectores colocados sequencialmente.

Logo nos trabalhos iniciais em que a potenciometria foi usada como processo de detecção em FIA [3], se evidenciaram as vantagens que a detecção potenciométrica com ESIs proporcionava, sendo referida a determinação simultânea de dois iões no mesmo fluxo transportador.

De entre as vantagens de associar a potenciometria ao FIA [4], pode-se referir o facto de os ESIs não serem afectados pela cor e turvação das amostras. Além de a técnica potenciométrica ser simples e não requerer instrumentação dispendiosa, os ESIs normalmente não necessitam da adição de um reagente específico, já que na maioria dos casos são suficientemente selectivos, podendo-se aumentar a eficácia dos eléctrodos com menor selectividade, através da introdução

em linha de uma etapa adicional de separação prévia ou de eliminação de interferências sem grande diminuição da velocidade de análise. Os ESIs podem ser usados num intervalo amplo de concentrações, apresentam resposta rápida e simplicidade da montagem experimental. Geralmente só é necessário realizar ajuste de força iónica e de pH.

Efectivamente é possível, muitas vezes, acrescentar às vantagens conhecidas do uso da potenciometria, algumas outras, decorrentes da combinação dos ESIs com uma montagem FIA, como é o caso do deslizamento de potenciais dos eléctrodos, que limita seriamente a aplicação de ESIs principalmente se é necessário alta precisão e rigor. Associando o FIA e a potenciometria o deslizamento de potenciais, embora exista deixa de ser um problema, porque apesar de não haver um retorno à linha de base a altura dos picos mantém-se.

Apesar das vantagens que se podem referir para o uso da detecção potenciométrica em FIA, dificuldades de fixação dos eléctrodos de configuração convencional ao sistema de fluxo, como por exemplo nos arranjos em cascata, desmotivaram a sua utilização em análises de rotina e o seu uso não se generalizou como processo de detecção em FIA, do mesmo modo que a colorimetria. No entanto, estas dificuldades foram posteriormente ultrapassadas, tendo-se verificado o desenvolvimento de sistemas FIA com detecção potenciométrica em que têm sido usados os mais diversos tipos de eléctrodos (Tabela 1.6.1) bem como as mais variadas formas geométricas e modos de fixação dos eléctrodos à montagem FIA (Tabela 1.6.2).

Tabela 1.6.1 - Tipos de eléctrodos usados na detecção potenciométrica em FIA.

Eléctrodos cristalinos	5-53, 159
Eléctrodos de matriz rígida	44, 54-61
Eléctrodos de condutor móvel	3, 45-49, 62-105
Eléctrodos sensibilizados	51, 106-108
Transístores de efeito de campo	109-116
Eléctrodos redox	117-118
Eléctrodos de primeira espécie	119-122
Eléctrodos de segunda espécie	49, 52, 53, 123-144

Tabela 1.6.2 - Desenho do detector e forma de acoplação à montagem FIA.

Arranjos em cascata	3, 6, 8, 11, 18, 28, 42, 52, 54, 63-65, 69, 124
Cápsulas de fluxo	10, 12, 14, 16, 18, 22-24, 26, 33, 38- 41, 43-45, 48, 50, 51, 55, 61, 62, 74, 75, 82, 87-89, 97, 104, 106-108, 111, 112, 114, 116, 121, 123, 125
Membranas com papel de filtro	4, 21, 157
Fio no circuito	80, 81, 83, 86, 90, 98, 117, 119-122, 140, 143
Arranjo em jacto	9, 15, 19-21, 25, 27, 31, 34, 35, 37, 49, 53, 94, 101, 109, 110, 115, 118, 132, 143
Configuração tubular	5, 7, 13, 29, 30, 32, 36, 47, 56-60, 66- -68, 70-73, 76-79, 84, 85, 91-93, 95, 96, 99, 100, 102, 103, 105, 113, 126- -131, 133-139, 141, 142, 144, 159

1.6.1 - Tipos de detectores potenciométricos

As recomendações da IUPAC [145] classificam ESIs, como sensores electroquímicos cujo potencial depende linearmente do logaritmo da actividade de um determinado ião em solução e podem ser agrupados em eléctrodos primários ou sensibilizados. Correspondem, ao primeiro grupo, os eléctrodos cristalinos (de membrana homogénea ou heterogénea) e os eléctrodos não cristalinos (de matriz rígida e de condutor móvel). No segundo grupo referido, incluem-se os eléctrodos sensíveis a gases bem como os de substrato de enzima.

A maioria dos eléctrodos que até ao momento serviram de base ao estabelecimento de sistemas de detecção potenciométrico para FIA, podem classificar-se como ESIs, segundo as recomendações propostas pela IUPAC. Os eléctrodos de membrana cristalina e de condutor móvel constituem cerca de 66% dos eléctrodos usados para a detecção potenciométrica em FIA. É também significativo o número de montagens FIA, com detectores que não se podem considerar incluídos na classificação anteriormente referida, nomeadamente os que incorporam eléctrodos de primeira e segunda espécie (Fig. 1.6.1).

Detectores baseados em membranas cristalinas. Os eléctrodos selectivos de membrana cristalina podem ser divididos em dois tipos, aqueles em que a membrana é constituída por matéria cristalina formada por uma única substância ou por uma mistura homogénea de substâncias, a que se dá o nome de eléctrodos de membrana cristalina homogénea, e aqueles em que o sensor é aglutinado numa matriz inerte, para formar uma membrana sensora heterogénea, sendo neste caso chamados de eléctrodos de membrana cristalina heterogénea. Este tipo de detectores é, conjuntamente com os baseados em condutores moveis, o de uso mais generalizado.

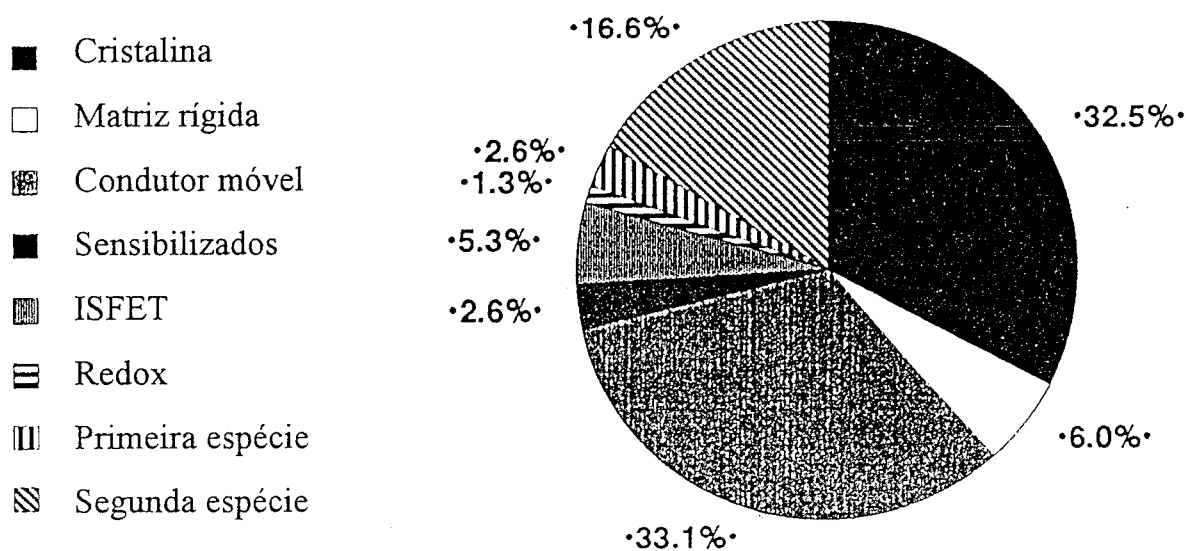


Fig. 1.6.1 - Distribuição de tipos de eléctrodos usados na detecção potenciométrica em FIA.

Na maioria dos casos utilizam eléctrodos selectivos de iões comerciais de membrana cristalina homogénea, em que predomina (cerca de 40%) o eléctrodo de fluoreto [6, 8-10, 20, 21, 24-27, 31, 33-35, 37, 40, 44, 47, 49, 53].

São poucos os casos em que a membrana cristalina é preparada expressamente para ser incorporada num dispositivo dedicado à detecção em FIA. A maioria dos arranjos passa pelo estabelecimento de dispositivos que fixam a posição dos eléctrodos selectivos de configuração convencional e que limitam o percurso da solução através da sua superfície sensora, nomeadamente os arranjos em cascata [6, 8, 11, 17, 18, 28, 42, 52], arranjos em jacto [9, 15, 19-21, 25, 27, 31, 34, 37, 49, 53] ou as cápsulas de fluxo [10, 12, 14, 16, 18, 22-24, 26, 33, 38-41, 43-45, 48, 50, 51] estas últimas semelhantes às usadas desde o aparecimento dos primeiros ESIs [146, 147].

Nos poucos casos em que os detectores baseados em membranas cristalinas foram construídos com o objectivo de serem incorporados em sistemas FIA, os autores procuraram conferir-lhes uma configuração tubular [5, 7, 13, 29, 30, 32, 36, 159], utilizando na sua construção um contacto directo sobre a membrana.

As referências que se encontram na literatura a detectores tubulares de membrana cristalina homogénea [5, 7, 13, 159], correspondem na maioria dos casos a trabalhos onde a descrição do processo de construção e as características de funcionamento que estes apresentam é feita de forma pouco detalhada. Os detectores tubulares sensíveis aos aniões cloreto e sulfureto, também de membranas cristalinas homogéneas e cujo processo de construção e avaliação se encontra referido em [36], foram percussores dos detectores tubulares desenvolvidos no âmbito deste trabalho.

Encontram-se também referidos detectores tubulares baseados em membranas cristalinas heterogéneas [29, 30, 32] em que o sensor cristalino é disperso num material inerte, apresentando no entanto inconvenientes relacionados

com o facto de a sua membrana ser heterogénea, como por exemplo uma velocidade de resposta mais lenta.

Detectores com matriz rígida. Estes eléctrodos contêm uma fina membrana de vidro selectiva, que conforme a sua composição pode ser sensível a diversos iões. Em contacto com o lado interno da membrana, está uma solução interna de referência na qual é imersa o eléctrodo de referência interno, ligado por um cabo ao aparelho de medida. Sendo o eléctrodo de referência interno mais vulgarmente usado o de Ag/AgCl. Este tipo de membrana só tem sido viável para catiões univalentes. Apesar de estes detectores serem pouco usados em FIA, encontram-se na literatura algumas referências a este tipo de eléctrodos (ver Fig. 1.6.1), sendo geralmente usados em medições de pH, inseridos em arranjos em cascata [54] e cápsulas de fluxo [44, 55, 61], no entanto a maioria dos casos em que o seu uso é referido, tratam-se de eléctrodos comerciais de configuração tubular [56-60] e usados frequentemente em controlo contínuo.

Detectores com membrana baseada em condutor móvel. São, conjuntamente com os detectores baseados em membranas cristalinas, os de uso mais generalizado. São também frequentes as montagens em que os eléctrodos com membrana de condutor móvel, de configuração convencional, são usados em arranjos de cascata [3, 63-65, 69], arranjos de jacto [49, 94, 101] e com cápsulas de fluxo [45, 48, 62, 74, 75, 82, 84, 87-89, 97, 104]. Nestes é usado, quase exclusivamente, o PVC (cloreto de polivinilo) como material de imobilização da solução sensora. Sendo as membranas preparadas dissolvendo PVC em THF (tetrahydrofurano), e adicionando em seguida à solução restante a solução sensora, constituída por um sensor conveniente num solvente mediador. Ao evaporar o THF forma-se uma película de PVC onde fica retido o sensor e o mediador.

As espécies envolvidas em ensaios com detectores com membrana de condutor móvel, são predominantemente, aquelas para as quais se conhecem ESIs deste tipo de uso mais generalizado nomeadamente o cálcio [45, 46, 62, 65, 66, 72, 79, 82, 89, 90], o potássio [3, 46, 47, 49, 64, 69, 70, 88, 90, 94, 101] e o nitrato [3, 63, 64, 66, 73, 75, 77, 90, 92, 102]. São relativamente escassos os casos em que foram desenvolvidos detectores sensíveis a espécies orgânicas [66, 78, 85, 96, 99, 100, 103, 105].

É para detectores com este tipo de membranas que se encontra um maior número de trabalhos em que foram desenvolvidas configurações expressamente destinadas a serem acopladas a montagens FIA, nomeadamente os arranjos tubulares com [66, 67, 68, 70, 71, 72, 76, 77, 78, 91, 92, 93, 102] e sem [73, 79, 84, 85, 95, 96, 99, 100, 103, 105] solução de referência interna e os detectores na forma de sanduíche [75, 84, 97]. Entre os diversos tipos de desenho existe mesmo a referência ao desenvolvimento de um detector tubular que utiliza o sensor na forma líquida suspenso em material poroso [66].

Eléctrodos sensibilizados. O resumo das referências contido na Tabela 1.6.1 permite facilmente concluir, que são em número reduzido as publicações referentes ao uso de eléctrodos sensíveis a gases ou eléctrodos sensíveis a substratos de enzima [51, 106-108]. Contudo, um agrupamento mais abrangente dos diversos tipos de detectores poderia conduzir a uma visão diferente, dado que se podem encontrar na literatura referências a montagens FIA, que no seu todo se baseiam no mesmo princípio que os eléctrodos selectivos de iões sensibilizados. Nessas montagens ou é produzido um gás no seu interior, posteriormente transformado numa espécie iónica que é medida no detector, podendo o gás formado ser o NH_3 [67, 68, 95, 113], NO_2 [92, 93, 102], HCN [91, 121], Cl_2 [125] ou é utilizada uma enzima para produzir uma espécie a que o ESI é sensível, como por exemplo determinações em que na

reação enzimática se verifica libertação de iões H^+ e é usado o eléctrodo tubular de vidro para medir as variações de pH [56, 60].

Transístores de efeito de campo sensíveis a iões (ISFETs). Desde o primeiro artigo que refere montagens FIA e ISFETs acoplados [109] que se pode encontrar referida a possibilidade desta combinação ser frutuosa dado que estes detectores podem ser facilmente miniaturizados e, mais concretamente, permitem reduzir a dispersão na zona de medida, obter elevadas velocidades de resposta e melhorar a relação sinal ruído. Além disso, apresentam baixo custo e possibilidade de produção em larga escala. A importância da miniaturização é retomada e reforçada por diversos autores em trabalhos seguintes [110-113].

É, contudo, de sublinhar que a metodologia FIA, por seu lado, também contribui para minimizar algumas dificuldades de funcionamento que os ISFETs ainda apresentam [115], nomeadamente os deslizamentos de potenciais [112, 113, 115, 116], a necessidade de recurso a calibrações periódicas [114], bem como a possibilidade de manter o eléctrodo por períodos longos em situação de condicionamento e limpeza [112, 114, 115].

Eléctrodos redox. Actualmente este tipo de eléctrodos, destinados a medições do potencial redox, quando utilizados de forma convencional, têm a utilidade limitada quase exclusivamente ao seu uso como eléctrodos indicadores em titulações redox. Existe somente um estudo tendente a avaliar a sua aplicabilidade como detectores em FIA, bem como os efeitos do seu uso, com diversas configurações, na qualidade do sinal que fornecem [117]. Noutro trabalho [118] foi avaliada a influência do uso de diversos materiais (platina e grafite), bem como a sua utilidade, numa determinação em que os eléctrodos redox tinham também sido usados, vários anos antes, como detectores num sistema de fluxo segmentado [148].

Eléctrodos de primeira espécie. São eléctrodos sensíveis a variações de concentração dos iões do metal do eléctrodo. Tal como no caso dos eléctrodos redox, são reduzidas as referências da literatura a eléctrodos de primeira espécie como detectores em FIA. É muito limitado o número de metais que podem ser usados para este efeito, dado que não se podem usar metais inertes, nem metais que reajam com a água, ou que sejam susceptíveis de se oxidar. Nos casos referidos, são inseridos nas montagens com uma configuração filiforme [119-122] e usando como materiais o cobre [119-120] e a prata [121-122].

Eléctrodos de segunda espécie. São um grupo de eléctrodos baseados em sais inorgânicos, sendo os mais comuns os baseados em sais de prata. Estes eléctrodos podem ser facilmente preparados no laboratório, formando uma camada do sal de prata directamente no fio, barra ou interior do tubo de prata, por deposição electrolítica ou por reacção química. A membrana destes eléctrodos é porosa e vai assegurar que a solução na vizinhança do eléctrodo esteja saturada do sal de prata pouco solúvel. A corrente é transportada por electrões e o potencial do eléctrodo vai ser determinado pela actividade do catião metálico em solução, que por sua vez está relacionado com a actividade da espécie aniónica a determinar, através do equilíbrio do produto de solubilidade. Naturalmente, estes eléctrodos respondem a efeitos redox. Considerando que hoje são raras as situações em que se utilizam este tipo de eléctrodos, em procedimentos discretos e que para as espécies a que são sensíveis existem ESIs de boa qualidade, é sem duvida surpreendente o número de referências a montagens FIA com eléctrodos de segunda espécie, em que são predominantes as unidades sensíveis a halogenetos [49, 52, 53, 123-129, 132-134, 138-140, 142]. Com este tipo de eléctrodos são de destacar os numerosos trabalhos de Van Standen [126-131, 133-137, 139, 141, 144] e Trojanowicz [49, 52, 53, 123, 124, 140] onde estes autores evidenciam as potencialidades do seu uso e as situações em que apresentam utilidade analítica.

Esta reabilitação dos eléctrodos de segunda espécie, decorre do modo como são realizadas as medidas em FIA, nomeadamente do facto de o fluido transportador passar continuamente pelo eléctrodo indicador, efectuando a sua limpeza e condicionamento, de forma sistemática e também por as medidas se realizarem num tempo fixo após a amostra ser introduzida no sistema. Estas condições de medida permitem compensar as dificuldades que geralmente se sentem quando se usam eléctrodos de segunda espécie em potenciometria directa, tratando-se de uma situação semelhante à anteriormente referida para os ISFETs. De qualquer modo, estes detectores não deixam de apresentar inconvenientes típicos dos eléctrodos de segunda espécie, que em alguns casos limitam o seu uso, como por exemplo, na determinação de brometo [134] ou sulfureto [135] ou imporem o recurso á introdução de membranas de diálise para evitar o contacto directo das mostras com a superfície sensora [127].

1.6.2 - Desenho e forma de acoplação

Em termos gerais os detectores potenciométricos utilizados no desenvolvimento de montagens FIA podem-se considerar divididos em dois grupos: os que utilizam eléctrodos selectivos de configuração convencional, na maioria dos casos eléctrodos comerciais, ou as unidades que são expressamente construídas para serem fixadas às montagens. Em qualquer um dos casos podem-se encontrar referidas na literatura numerosas variantes.

Quando se usam eléctrodos de configuração convencional, a sua acoplação às montagens tem sido realizada predominantemente, através de arranjos em cascata ou em jacto, ou ainda, adaptando ao extremo dos eléctrodos pequenos dispositivos que limitam o volume e o percurso da solução em contacto com a membrana sensora (cápsulas de fluxo). Ao conjunto destes três tipos de arranjos corresponde a aproximadamente 53% dos casos considerados, nesta análise da situação.

Nos casos em que o detector é expressamente construído para ser incorporado numa montagem FIA, é manifesta a tendência para lhes atribuir uma configuração tubular, constituindo este tipo de detectores mais de 36% dos casos referidos na literatura (Fig. 1.6.2).

Arranjos em cascata. Foi esta a configuração desenvolvida por Ruzicka e Hansen [3, 63-65] nos primeiros trabalhos em que a potenciometria foi usada como processo de detecção em FIA (Fig. 1.6.3). Neste tipo de montagens, o troço de amostra é preparado e transportado no interior da montagem FIA e só à saída encontra o eléctrodo indicador (ou eléctrodos indicadores) escoando através da superfície sensora onde se efectua a medida. Seguidamente, continua o seu percurso livre, escoando para o eléctrodo de referência ou para um recipiente de esgoto, efectuando também, neste percurso, a ligação iónica com o eléctrodo de referência.

Estas montagens com arranjos em cascata, permitiram evidenciar desde o início, a utilidade da detecção potenciométrica em FIA, mas por outro lado apresentavam alguns inconvenientes, principalmente na perspectiva do seu uso em trabalho de rotina, por operadores menos experimentados. Os arranjos propostos por estes autores eram mecanicamente instáveis, não sendo constante o percurso ao longo da membrana, o que originava oscilações dos potenciais fornecidos pelo sistema [5], além do contacto relativamente prolongado do troço de amostra e do transportador com o ambiente, facilmente deixava de se estabelecer contacto entre o eléctrodo indicador e o de referência [11, 66]. Estes problemas eram agravados quando a detecção era biparamétrica [3], processo de detecção que implicava acomodar dois eléctrodos indicadores e o eléctrodo de referência, num arranjo em cascata.

Em trabalhos posteriores, outros autores (ver Tabela 1.6.2), utilizaram nos seus trabalhos este tipo de arranjo, por vezes com modificações, nomeadamente colocando frente a frente o eléctrodo indicador e de referência [6, 17], fluindo a

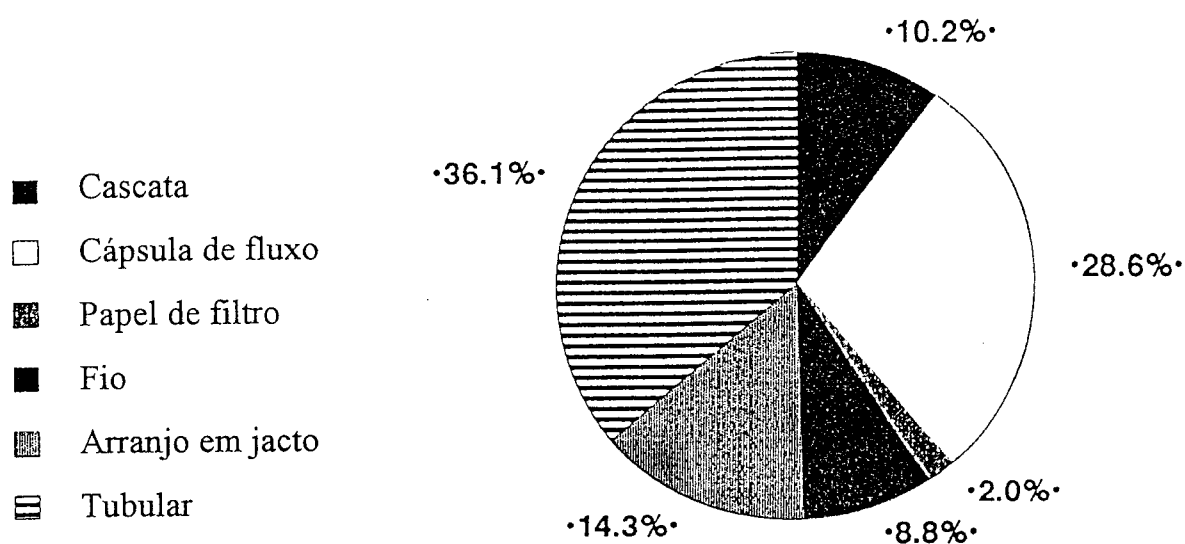


Fig. 1.6.2 - Distribuição do desenho do detector e forma de acoplação às montagens FIA.

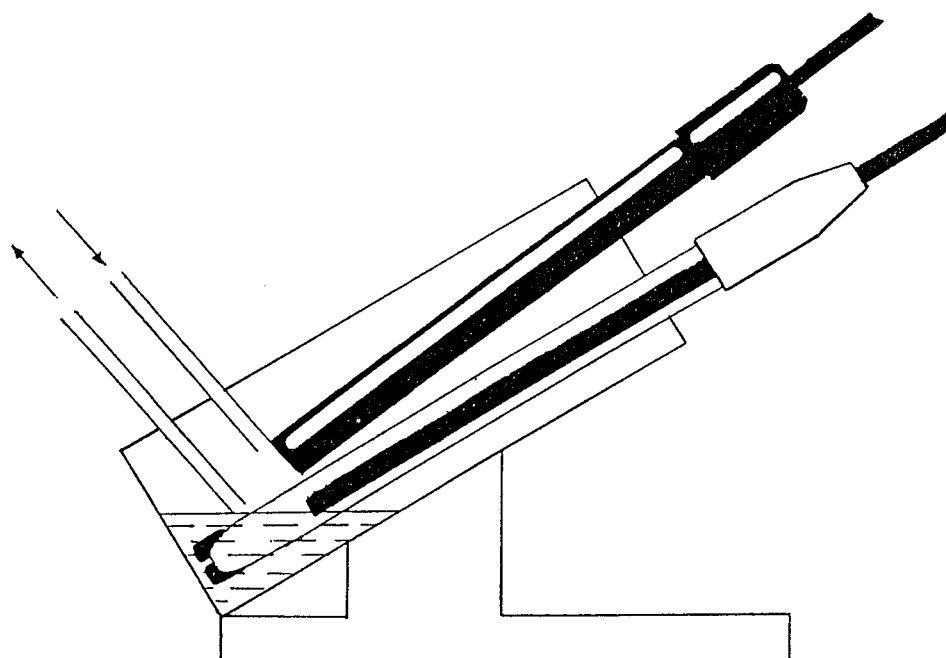


Fig. 1.6.3 - Disposição em cascata, acomodando um ESI e o eléctrodo de referência.

solução por entre os extremos dos eléctrodos, o que permitia definir melhor a superfície da membrana em contacto com o transportador e o troço de amostra e também obter maior estabilidade mecânica na ligação iónica entre o eléctrodo indicador e o de referência.

Cápsulas de fluxo. O uso de dispositivos encaixáveis no extremo dos ESIs de configuração convencional, para que um fluxo contínuo possa passar pela sua superfície, seguindo um percurso hermético (Fig. 1.6.4), é quase tão antigo como os próprios ESIs [146, 147]. Eram usados, principalmente em montagens destinadas a incorporá-los em sistemas de controlo contínuo. A utilização destes dispositivos clássicos, não expressamente concebidos para fixar os ESIs a montagens FIA, deve ser implementada com algumas precauções. A câmara de diluição, que muitas vezes se gerava no extremo do eléctrodo, perfeitamente aceitável em controlo contínuo, originaria em FIA um aumento do limite de detecção das determinações e uma diminuição do ritmo de amostragem. Aliás, hoje é possível encontrar comercializados este tipo de dispositivos, expressamente dedicados para FIA, com um volume morto de cerca de 15 μl [149].

Podem também ser incluídos neste grupo, os dispositivos designados pelos seus autores, como detectores sanduíche [75, 84, 97], apesar do seu aspecto geral ser aparentemente diferente e poder até alojar o próprio eléctrodo de referência. Efectivamente, estes dispositivos são constituídos por duas peças justapostas em que uma contém uma cavidade com a membrana sensora (Fig. 1.6.5) e a outra condiciona o percurso tangencial do fluxo sobre a superfície sensora. As membranas, eram preparadas como na construção de eléctrodos selectivos de configuração convencional com membranas de PVC aplicadas em suportes epoxídicos, tornados condutores com prata ou grafite. A membrana era aplicada gotejando a solução sensora, depois de cada deposição deixava-se evaporar o THF à temperatura ambiente, esta operação era repetida até obter uma membrana plana. Os

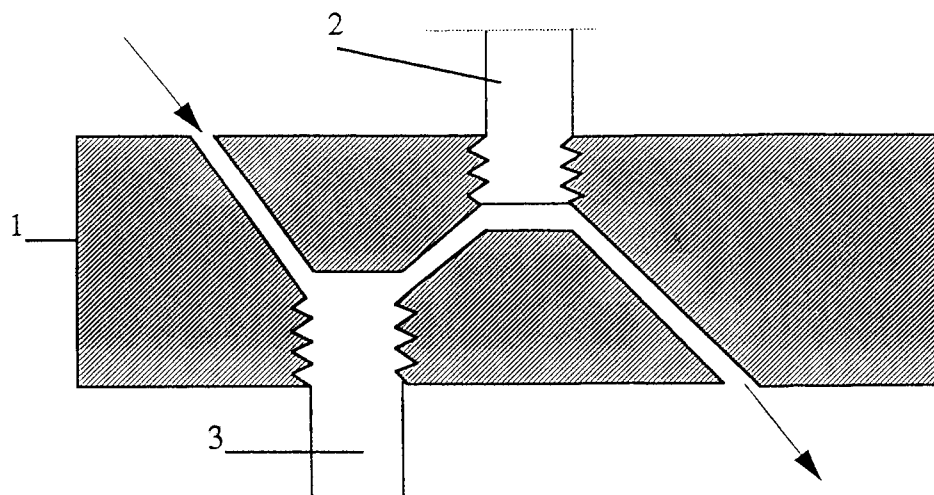


Fig. 1.6.4 - Cápsula de fluxo: 1) Bloco de perspex; 2) Eléctrodo indicador; 3) Eléctrodo de referência.

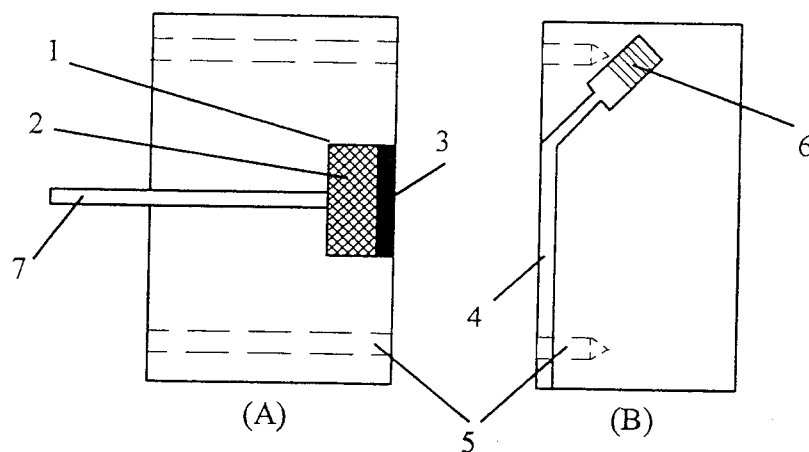


Fig. 1.6.5 - Desenho básico de um eléctrodo sanduíche: (A) Bloco com a membrana sensora; (B) Tampa. 1) Câmara sensora; 2) Resina epoxídica condutora; 3) Membrana de PVC; 4) Canal interno; 5) Encaixe dos parafusos; 6) Ligador; 7) Cabo de ligação.

detectores em sanduíche, não apresentam os problemas de instabilidade mecânica, no entanto apenas permitem determinações em fim de linha.

Fluxo conduzido por papel de filtro. Este tipo de detectores, são considerados neste trabalho em separado, por reunirem simultaneamente um pouco das características dos detectores em cascata e das cápsulas de fluxo [4, 21, 157]. Efectivamente, o posicionamento dos eléctrodos entre si e relativamente à montagem, não difere significativamente da disposição em cascata, mas apresenta adicionalmente uma tira de papel de filtro, que controla o percurso da solução sobre a membrana e estabiliza mecanicamente a ligação iónica com o eléctrodo de referência. Trata-se de um artifício simples, que por um lado evita a aquisição ou a construção de cápsulas de fluxo e por outro elimina os problemas típicos dos arranjos em cascata, decorrentes da indefinição do percurso da solução a escorrer livremente sobre a superfície sensora.

Fio no circuito. Os eléctrodos cuja superfície activa é filiforme têm sido usados, até ao momento, fundamentalmente de duas formas: encaixados em microcondutas [80, 81, 83, 86, 87, 122] ou localizados no centro do fluxo transportador [117, 119, 120, 122, 140, 143]. A composição da superfície sensora é bastante diversa podendo ser constituída simplesmente por platina [117], cobre [119, 120] ou prata [121, 122], ou ainda, recoberta com halogenetos de prata [122], sulfureto de prata [143] ou uma película de PVC com um transportador móvel imobilizado [80, 81, 83, 87].

Adaptadores de jacto ("Wall-jet"). Neste tipo de disposição, a solução é espalhada uniformemente sobre toda a membrana, criando uma camada de difusão de pequena espessura e se a velocidade de fluxo e a distância entre o tubo de teflon e a zona sensora forem adequadamente seleccionados, a mistura devida ao impacto

é mínima (Fig.1.6.6). Os adaptadores de jacto têm sido predominantemente usados com ESIs comerciais e particularmente com os eléctrodos sensíveis ao anião fluoreto [9, 20, 21, 25, 27, 31, 34, 35, 37, 49, 53].

Considerando que um detector potenciométrico para ser usado em FIA deverá apresentar uma rápida velocidade de resposta, boas condições de lavagem, um volume morto tão pequeno quanto possível, ser de utilização prática e manutenção simples, de construção económica e acessível, facilmente se concluirá, como refere Frenzel [31], que em termos gerais os arranjos em jacto podem, em boa medida, satisfazer estas condições. Há contudo que não esquecer, que o seu modo de funcionamento destrói o troço de amostra inviabilizando o seu uso em montagens com os detectores colocados sequencialmente (excepto quando a sua posição é a terminal). Adicionalmente o modo de funcionamento dos adaptadores de jacto, também impede a sua presença em montagens que envolvam o uso da técnica de paragem de fluxo.

Estudos detalhados sobre as características e modo de funcionamento destes detectores têm sido desenvolvidos [31, 34] e estabelecidas comparações com outros tipos de detectores potenciométricos, sendo frequente ver destacadas algumas vantagens tais como a velocidade de resposta e a estabilidade de potenciais que os adaptadores de jacto permitem obter.

Eléctrodos tubulares. A atribuição de uma configuração tubular aos detectores potenciométricos para FIA, parece reunir actualmente a preferência dos utilizadores, como recentemente foi destacado [150, 158] e corresponde a cerca de 36% do total das publicações consideradas neste trabalho.

A preferência por detectores de configuração tubular, justifica-se pelas vantagens que apresentam relativamente a outros tipos de desenho, permitindo rentabilizar largamente as potencialidades da detecção potenciométrica em FIA, nomeadamente permitiu que a detecção potenciométrica deixasse de ser um

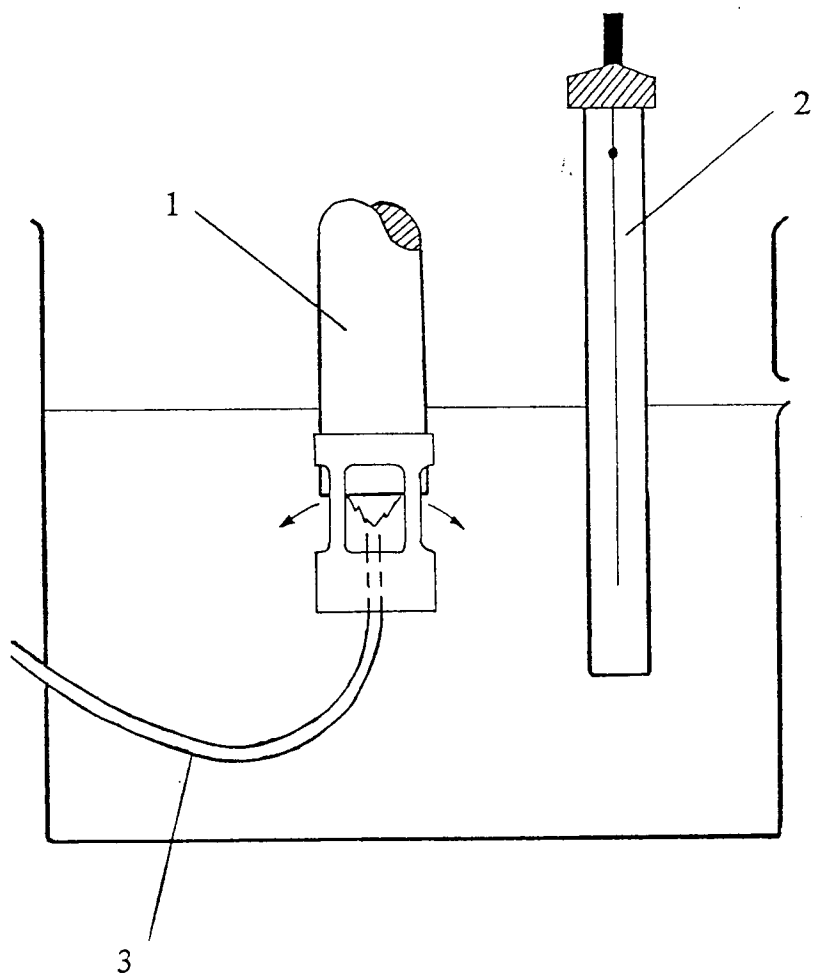


Fig. 1.6.6 - Desenho esquemático de um dos possíveis arranjos em jacto. 1) ESI; 2) Eléctrodo de referência; 3) Tubo de teflon; 4) Saída para dreno que garante o nível de solução no vaso.

processo de fim de linha, podendo estes detectores ser incorporados em montagens capazes de realizar determinações sequenciais, isto é, em que a amostra atravessa o detector tubular, onde é realizada uma medida e é encaminhada para outro detector, que pode ser ou não potenciométrico. O uso destes detectores em montagens FIA, impõe na maioria dos casos a construção integral do detector, contrariamente ao que sucede com outros tipos referidos anteriormente em que, por exemplo, os eléctrodos de configuração convencional são usados sem nenhuma modificação ou somente sujeitos a ligeiras adaptações.

Existe uma grande dependência entre a preparação de um detector de configuração tubular e a acessibilidade a um processo de construção, suficientemente versátil, que permita conferir ao eléctrodo a forma desejada. Esta limitação é certamente a responsável por esta configuração dos detectores potenciométricos em FIA ter demorado alguns anos a impor-se. Este ponto de vista pode ser ilustrado, por exemplo, pelo facto de existirem várias referências ao uso de eléctrodos de segunda espécie para a detecção de halogenetos [49, 52, 53, 123-129, 132-134, 138-140, 142] e ser muito reduzido o número de trabalhos que referem uso de membranas cristalinas sensíveis a esses iões [7, 13, 30, 32, 36, 159], sendo em dois deles usada uma membrana cristalina heterogénea [30, 32].

Os processos gerais de construção de detectores tubulares, baseados em membranas com sensor de condutor móvel (e as correspondentes variantes) são os mais numerosos. Para este tipo de detectores, podem-se identificar essencialmente dois tipos de montagens: as que usam solução e eléctrodo de referência internos e aquelas em que a membrana sensora é directamente aplicada sobre um suporte condutor.

Os tipos de construções propostos para os detectores tubulares com solução e eléctrodo de referência internos, podem apresentar a totalidade da parede recoberta pela membrana sensora, como no processo proposto por Moody e Thomas [72] ou só parcialmente coberta como nos detectores propostos de Meyerhoff [67,

68, 70, 71, 77, 78]. Em qualquer dos casos a zona da tubagem cuja parede é constituída por PVC com o sensor imobilizado é rodeada pela solução de referência onde é imerso um eléctrodo de AgCl/Ag, usado como referência interna.

O desenvolvimento de ESIs com um condutor móvel, em que a membrana sensora era aplicada directamente sobre um suporte, constituído por uma resina epoxídica de prata [151-153], que permitia conferir-lhes as mais diversas formas [154, 155], serviu de base ao desenvolvimento de detectores potenciométricos tubulares, sem solução de referência interna. Desde o aparecimento do primeiro detector deste tipo sensível a cálcio [73], o processo de construção tem sido usado para preparar detectores sensíveis aos mais diversos iões, inclusivamente espécies orgânicas com interesse farmacêutico como o benzoato [96], o dietilbarbiturato [99], o salicilato [100], a vitamina B1 e B6 [103], e o fenobarbiturato [105].

O dispositivo consistia num suporte de perspex que fixava um pequeno cilindro oco do mesmo material, cujo interior era preenchido por uma resina epoxídica tornada condutora por prata ou grafite e cujo interior era perfurado longitudinalmente, sendo as paredes deste canal recobertas com o sensor imobilizado em PVC. O desenho original destas unidades foi sujeito, ao longo do tempo, a sucessivas modificações que visavam simplificar o mais possível a sua manipulação, nomeadamente incorporando no mesmo monobloco um ESI, com membrana cristalina homogénea, com funções de eléctrodo de referência (Fig. 1.6.7). O sistema construído apresentava, como vantagem, uma comodidade de utilização além de poder permitir o uso de eléctrodos de referência, construídos no laboratório, o que representa uma economia relativamente ao uso dos eléctrodos de referência comerciais até então usados em montagens FIA com detecção potenciométrica.

A maioria das referências a detectores tubulares sensíveis a espécies, para as quais se conhecem ESIs de membrana cristalina com boas características de funcionamento, baseiam-se em eléctrodos de segunda espécie [49, 52, 53, 123-144].

Esta situação aparentemente contraditória, é certamente uma consequência da facilidade com que é possível construir e inserir numa montagem FIA, um pequeno tubo de prata ou de outro metal com a parede interior recoberta de um sal pouco solúvel.

Os detectores tubulares com membrana cristalina, dedicados a sistemas FIA que se podem encontrar referidos na literatura, são em número reduzido [5, 7, 13, 29, 30, 32, 36, 159]. Todos utilizam na sua construção um contacto directo sobre a membrana. Nos detectores tubulares de membrana cristalina heterogénea [29, 30, 32], o sensor, constituído apenas por Ag_2S ou alternativamente por uma mistura de dois sais de prata $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$ ou $\text{AgBr}/\text{Ag}_2\text{S}$ é aglutinado num material inerte (resina epoxídica não condutora) (Fig. 1.6.8). Estes detectores apresentam, como era de esperar devido ao tipo de membrana, uma resposta lenta, estando referido ritmos de amostragem de cerca de 60 amostras/hora.

Nas referências que se encontram a detectores tubulares com membranas prensadas de tipo homogéneo, são dadas descrições pouco detalhadas das suas características de funcionamento, como é o caso dos detectores tubulares sensíveis ao ião cobre (II) [5], onde é referida a construção de dois tipos de detectores tubulares, um desmontável e outro que apresenta a membrana envolvida num polímero (Polypol PS 230) e de Muller que descreve um sistema composto por 2 eléctrodos selectivos, de membrana cristalina homogénea ($\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ e $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$) de tipo tubular, em que não se usa eléctrodo de referência [7, 13].

Outros trabalhos referentes à construção de detectores tubulares de membrana cristalina homogénea, que se encontram descritos na literatura [36, 159] usam membranas prensadas de 13 mm de diâmetro e com espessura de 0,4 mm no caso dos detectores tubulares de sais de prata e sensíveis aos aniões cloreto e sulfureto [36] que foram percussores deste trabalho e detectores tubulares sensíveis aos halogenetos cloreto, brometo e iodeto [159] também de 13 mm de diâmetro e cujas membranas apresentam uma espessura de 8 a 10 mm.

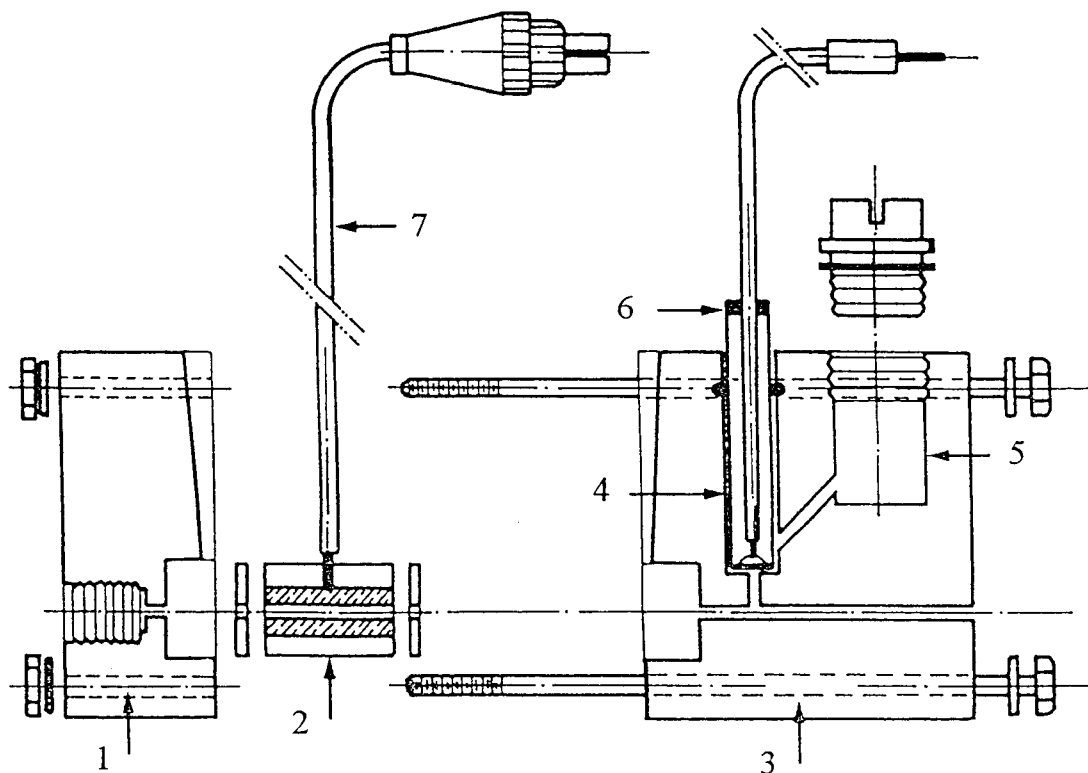


Fig. 1.6.7 - Desenho de um detector tubular com membrana de PVC: 1) suporte de perspex; 2) unidade sensora com membrana de PVC; 3) Peça de perspex com reservatórios; 4) Reservatório para o eléctrodo de referência; 5) Reservatório para o electrólito; 6) Eléctrodo AgCl/Ag₂S. 7) Cabo eléctrico.

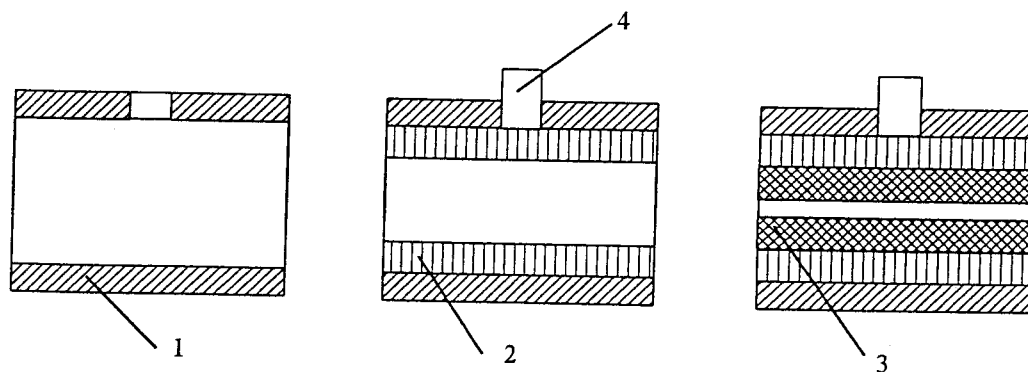


Fig. 1.6.8 - Processo de construção dos eléctrodos tubulares de membrana cristalina heterogénea: 1) Corpo do eléctrodo; 2) Resina epoxídica condutora; 3) Membrana sensora; 4) Cabo eléctrico.

1.6.3 - Colocação e fixação do eléctrodo de referência

Muitos dos trabalhos publicados referentes à detecção potenciométrica em FIA, não fornecem muitos detalhes quanto aos eléctrodos de referência utilizados e à forma de os fixar à montagem, certamente por na maioria dos casos, os eléctrodos de referência serem de procedência comercial e a sua adaptação à montagem não justificar uma menção especial. Efectivamente na maioria dos casos os eléctrodos de referência são utilizados em fim de linha, introduzidos no recipiente para onde goteja a solução ou recebendo directamente a solução à saída da montagem.

Mais complexas são as montagens que incluem a divisão do fluxo em dois canais, um usado para colocar o eléctrodo de referência e outro onde se localiza a válvula de injeção e o eléctrodo indicador que se reúnem posteriormente num único canal [7, 13, 72]. Este processo pretende evitar que durante as determinações ocorra uma alteração periódica da composição da solução em contacto com o eléctrodo de referência. Este processo origina, contudo, um acréscimo da complexidade da montagem e possivelmente uma redução da reprodutibilidade dos sinais de saída, devido à necessidade de manter constante a divisão do fluxo ao longo dos ensaios. Um tipo de inserção semelhante ao referido anteriormente, é também, usado nas montagens baseadas em microcondutas.

A forma de inserção e a localização dos eléctrodos de referência é crítica quando se pretende rentabilizar as potencialidades dos detectores potenciométricos para o desenvolvimento de montagens com detecção sequencial. Neste caso podem-se obter bons resultados colocando o eléctrodo de referência num canal lateral, sem fluxo de solução [79]. Este processo pode também ser usado em montagens destinadas a determinações uniparamétricas, permitindo obter sistemas isentos de problemas mecânicos ou eléctricos [96, 99, 100, 103].

É também possível, encontrar na literatura a descrição de uma montagem sem eléctrodo de referência, no sentido que foi referido anteriormente, isto é, um

eléctrodo com potencial desejavelmente constante. Nestas montagens são utilizados dois eléctrodos indicadores localizados a uma certa distância, de modo que, quando um está em contacto com o troço de amostra o outro está em contacto com o transportador e vice-versa [31]. Desta forma o sinal analítico aparece ampliado à custa da soma do potencial fornecido por cada um dos eléctrodos.

1.6.4 - Montagens FIA usadas com detecção potenciométrica

A ligação de ESIs a montagens FIA, visa muitas vezes obviar dificuldades típicas das medidas potenciométricas convencionais, eliminando os factores de decisão atribuídos aos operadores, nomeadamente no que diz respeito à estabilidade dos potenciais. Como foi afirmado em trabalhos recentes, esta opção, é perfeitamente compreensível por todos aqueles que já se tenham confrontado realmente com determinações potenciométricas por processos discretos [150, 156, 157]. Efectivamente, as características de funcionamento dos ESIs podem ser melhoradas quando a operar conjuntamente com um sistema FIA, nomeadamente pelo efeito de condicionamento sistemático que pode ser produzido pelo transportador ou até melhorando os valores dos respectivos limites de detecção, fornecidos pelas mesmas unidades em procedimentos discretos.

Assim, não surpreende a frequência com que as montagens FIA, com detectores potenciométricos, são usadas com a única função de transportar a amostra, de forma reprodutível desde o ponto de injeção até ao detector. Consequentemente predominam as montagens com um único canal ou tipo canal duplo, em que o canal auxiliar é usado para efectuar a adição da solução de ajuste de pH ou força iónica.

Nos casos em que se recorre a montagens FIA mais complexas, visa-se obviar algumas limitações que por vezes o uso de detectores potenciométricos originam ou ampliar a sua utilidade analítica. Assim, é possível encontrar

referências a montagens com membranas de diálise, para evitar o contacto dos eléctrodos com matrizes complexas ou para diminuir interferências [77, 78, 83, 127], dispositivos de pré-concentração quando o limite de detecção dos ESIs é insuficiente [19, 28, 35], arranjos de difusão de gás [14, 15, 67, 68, 71, 91-93, 95, 113] e até unidades de destilação isotérmica [55].

Mesmo nas montagens FIA mais simples, o deslizamento do potencial do eléctrodo é uma dificuldade que origina um decréscimo de reprodutibilidade dos resultados. Em muitos casos, pode-se minimizar o problema do deslizamento de potenciais usando um fluido portador em que o ião a que o eléctrodo indicador é sensível, está presente numa pequena concentração. Há contudo autores que defendem a ideia que o deslizamento de potenciais não é um problema significativo desde que as medidas de altura de pico sejam sempre obtidas a partir da linha de base [157].

As dificuldades decorrentes do uso de detectores que apresentem deslizamento de potenciais pode ser completamente obviado, sem aumentar a complexidade das montagens, como foi recentemente evidenciado para um eléctrodo sensível á vitamina B6. Para tanto, é suficiente substituir a clássica válvula de seis portas, por uma válvula de injeção de oito portas e quatro vias que permita em todas as injeções intercalar o troço de amostra entre duas soluções padrões, uma de concentração mais elevada e outra de menor concentração que a da espécie a determinar [103]. Desta forma, em cada injeção, é efectuada a calibração do detector, sem comprometer significativamente o ritmo de amostragem.

1.7 - Conclusões

Os ESIs com as melhores características de funcionamento em procedimentos convencionais, são também os mais usados em detecção potenciométrica em FIA. Efectivamente, considerando o conjunto de detectores baseados em membranas cristalinas e transportadores móveis (só excepcionalmente não imobilizados em PVC), perfazem mais de 66% dos trabalhos considerados nesta avaliação. Assim sendo, não surpreende também, que para os ESIs com membranas cristalinas sejam largamente maioritários os trabalhos que envolvem a detecção de halogenetos, enquanto que para os detectores com transportadores móveis aparecem muitos trabalhos com os catiões cálcio, potássio e anião nitrato.

Para um detector potenciométrico é muito conveniente a configuração tubular, visto que facilita a sua fixação rígida à montagem permitindo que depois de efectuada a medida, sem alteração significativa das características hidrodinâmicas e da composição do troço de amostra (exceptuando o ajuste de força iónica), este possa ser encaminhado para outro sistema de detecção onde se efectua a medida de outra espécie, tornando viável de forma simples a realização de determinações multiparamétricas sequenciais. Resultando que, actualmente, já é nítida a preferência pelos detectores de configuração tubular, mas esta tendência revelar-se-ia ainda mais acentuada se fossem considerados exclusivamente os trabalhos surgidos na literatura nos últimos três ou quatro anos.

A possibilidade de construir detectores potenciométricos tubulares depende fortemente da flexibilidade do processo de construção, dado que muitas vezes não é fácil, a partir dos processos de construção de ESIs de configuração convencional, transformá-los em detectores tubulares adequados para FIA. Ilustra esta dificuldade

a necessidade de recorrer a suportes de vidro poroso para imobilizar trocadores iónicos líquidos [66].

Na literatura existe uma grande predominância de trabalhos que relatam a construção e avaliação de detectores potenciométricos, sendo de esperar que esta tendência se mantenha, pois existe ainda trabalho a desenvolver nesta vertente. Ainda são escassos os trabalhos que referem o uso de detectores tubulares para espécies inorgânicas, para as quais se conhecem eléctrodos selectivos de membrana cristalina, de boas características de funcionamento. Realmente, são muito poucos e por vezes pouco detalhados os trabalhos em que é referida a construção de detectores tubulares, baseados em membranas cristalinas [5, 29, 30, 32, 36, 159], caso não se considerem os eléctrodos de parede recoberta [126-131, 133-139, 141, 142, 144], que não estão isentos das limitações associadas ao uso de eléctrodos de segunda espécie.

Este trabalho, foi desenvolvido no sentido de construir detectores potenciométricos tubulares sensíveis aos iões prata, sulfureto, cloreto, brometo, iodeto, cobre, chumbo e cádmio, baseados em membranas cristalinas homogéneas e sem solução de referência interna e avaliar as características de trabalho desses eléctrodos, em sistemas FIA de baixa dispersão comparadas-as com as correspondentes características dos eléctrodos de configuração convencional, avaliados por processos discretos.

A utilização de sistemas FIA com detecção potenciométrica, em análise de amostras reais, é um aspecto menos estudado e em muitos casos os resultados obtidos são apresentados com pouco detalhe, nomeadamente quanto à qualidade dos valores que os sistemas propostos permitem obter. Adicionalmente são escassas as comparações de resultados com outros procedimentos para os quais os sistemas FIA são apresentados como alternativa, concretamente avaliações comparativas com os procedimentos de referência.

Procurou-se atingir este objectivo e construir sistemas automáticos, baseados na metodologia FIA com detecção potenciométrica, aplicados ao doseamento de componentes de amostras reais e comparar os resultados obtidos com essas metodologias automáticas e os resultados fornecidos pelos processos convencionais.

1.8 - Referências Bibliográficas

- [1] L.T. Skeggs, *Analysis Am. J. Clin. Pathol.*, **28**, 311 (1957).
- [2] J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **78**, 145 (1975).
- [3] J. Ruzicka, E.H. Hansen e E.A. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, **88**, 1 (1977).
- [4] K. Cammann, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329**, 691 (1988).
- [5] W.E. Van der Linden e R. Oostervink, *Anal. Chim. Acta*, **101**, 419 (1978).
- [6] J. Slanina, W.A. Lingerak e F. Bakker, *Anal. Chim. Acta*, **117**, 91 (1980).
- [7] H. Müller, *Anal. Chem. Symp. Series*, **8**, 279 (1981).
- [8] M. Trojanowicz e W. Matuszewski, *Anal. Chim. Acta*, **138**, 171 (1982).
- [9] W.J. Van Oort e E.J.J.M. Van Eerd, *Anal. Chim. Acta*, **155**, 21 (1983).
- [10] P. Van den Winkel, G. De Backer, M. Vandeputte, N. Mertens, L. Dryon e D.L. Massart, *Anal. Chim. Acta*, **145**, 207 (1983).
- [11] G.B. Marshall e D. Midgley, *Analyst*, **108**, 701 (1983).
- [12] J.D.R. Thomas, *Anal. Chem. Symp. Series*, **18**, 141 (1984).
- [13] H. Müller, *Anal. Chem. Symp. Series*, **18**, 353 (1984).
- [14] C. Okumoto, M. Nagashima, S. Mizoiri, M. Kazama e K. Akiyama, *Eisei Kagaku*, **30**, 7 (1984).
- [15] K. Brunt, *Anal. Chim. Acta*, **163**, 293 (1984).
- [16] Cheng-Chih Lee e B.D. Pollard, *Anal. Chim. Acta*, **158**, 157 (1984).
- [17] T.P. Lynch, *Analyst*, **109**, 421 (1984).
- [18] M.G. Glaister, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, *Analyst*, **110**, 113 (1985).
- [19] L. Risinger, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 509 (1986).
- [20] W. Frenzel e P. Brätter, *Anal. Chim. Acta*, **188**, 151 (1986).
- [21] W. Frenzel e P. Brätter, *Anal. Chim. Acta*, **185**, 127 (1986).
- [22] N. Ishibashi, T. Imato e K. Tsukiji, *Anal. Chim. Acta*, **190**, 185 (1986).

- [23] J.F. Coetzee e C.W. Gardner, *Anal. Chem.*, **58**, 608 (1986).
- [24] D.E. Davey, D.E. Mulcahy e G.R. O'Connell, *Anal. Lett.*, **19**, 1387 (1986).
- [25] W. Frenzel e P. Bratter, *Anal. Chim. Acta*, **187**, 1 (1986).
- [26] J. Fucskó, K. Tóth, E. Pungor, J. Kunovits e H. Puxbaum, *Anal. Chim. Acta*, **194**, 163 (1987).
- [27] T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, P.C. Hauser e I.C. Hamilton, *Anal. Chem.*, **59**, 206 (1987).
- [28] Y.A. Zolotov, L.K. Shpigun, I.Y. Kolotyrkina, E.A. Novikov e O.V. Bazanova, *Anal. Chim. Acta*, **200**, 21 (1987).
- [29] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. Garcia-Raurich e E. Martinez-Fàbregas, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **6**, 749 (1988).
- [30] E. Figuerola, A. Florido, M. Aguilar J. Pablo e S. Alegret, *Anal. Chim. Acta*, **215**, 283 (1988).
- [31] W. Frenzel, *Analyst*, **113**, 1039 (1988).
- [32] S. Alegret, A. Florido, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Talanta*, **36**, 825 (1989).
- [33] D.R. Turner, S. Knox, M. Whitfield, M. Santos, C. Pescada e M.L. Gonçalves, *Anal. Chim. Acta*, **226**, 229 (1989).
- [34] J.G. Douglas, *Anal. Chem.*, **61**, 922 (1989).
- [35] Y. Okabayashi, M. Hikawa, T. Nakagawa, H. Tanaka e M. Chikuma, *Analyst*, **114**, 1267 (1989).
- [36] J.L.F.C. Lima e L.S.M. Rocha, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 127 (1990).
- [37] O. Elsholz, W. Frenzel, Cheng-Yu Liu e J. Möller, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **338**, 159 (1990).
- [38] D.E. Davey, D.E. Mulcahy e G.R. O'Connell, *Talanta*, **7**, 313 (1990).
- [39] T. Imato, K. Ishii e N. Ishibashi, *Bunseki Kagaku*, **39**, 135 (1990).
- [40] Tai-Guang Wu e R.A. Durst, *Mikrochim. Acta [Wien]* **I**, 187 (1990).
- [41] D.E. Davey, D.E. Mulcahy e G.R. O'Connell, *Talanta*, **37**, 683 (1990).

- [42] T. K. Krawczyk, M. Trojanowicz e A. Hulanicki, *Chem. Anal.*, **33**, 69 (1988).
- [43] D.E. Davey, D.E. Mulcahy e G.R. O'Connell, *Analyst*, **117**, 761 (1992).
- [44] D.R. Turner, S. Knox, M. Whitfield, M. Santos, C. Pescada e M.L. Gonçalves, *Anal. Chim. Acta*, **226**, 239 (1989).
- [45] R. Virtanen, *Anal. Chem. Symp. Series*, **8**, 375 (1981).
- [46] M.D.L. de Castro e M.V. Cases, *Analyst*, **109**, 413 (1984).
- [47] K. Tóth, J. Fucskó, E. Lindner, Z. Fehér e E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 359 (1986).
- [48] T.K. Christopoulos e E.P. Diamandis, *Analyst*, **112**, 1293 (1987).
- [49] M. Trojanowicz, T.K. V. Krawczyk e W. Augustyniak, *Anal. Chim. Acta*, **207**, 325 (1988).
- [50] K. Stulík, *Analyst*, **114**, 1519 (1989).
- [51] K. Stulík, *Pure Appl. Chem.*, **59**, 521 (1987).
- [52] M. Trojanowicz e W. Matuszewski, *Anal. Chim. Acta*, **138**, 71 (1982).
- [53] L. Ilcheva, M. Trojanowicz e T.K. Krawczyk, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **328**, 27 (1987).
- [54] O. Åström, *Anal. Chim. Acta*, **105**, 67 (1979).
- [55] E.A.G. Zagatto, B.F. Reis, H. Bergamin F^o e F.J. Krug, *Anal. Chim. Acta*, **109**, 45 (1979).
- [56] J. Ruzicka, E.H. Hansen, A.K. Ghose e H.A. Mottola, *Anal. Chem.*, **51**, 199 (1979).
- [57] J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **114**, 19 (1980).
- [58] S.F. Simpson e F.J. Holler, *Anal. Chem.*, **54**, 43 (1982).
- [59] T.E. Edmonds e G. Coutts, *Analyst*, **108**, 1013 (1983).
- [60] H.A. Mottola, Ch-Michel Wolff, A. Job e R. Gnanasekaran, *Anal. Chem. Symp. Series*, **18**, 49 (1984).
- [61] F. Cañete, A. Ríos, M.D.L. de Castro e M. Valcárcel, *Analyst*, **113**, 739 (1988).
- [62] J. Ruzicka, E.H. Hansen e H. Mosbaek, *Anal. Chim. Acta*, **92**, 235 (1977).

- [63] E.H. Hansen, A.K. Ghose e J. Ruzicka, *Analyst*, **102**, 705 (1977).
- [64] E.H. Hansen, F.J. Krug, A.K. Ghose e J. Ruzicka, *Analyst*, **102**, 714 (1977).
- [65] E.H. Hansen, J. Ruzicka e A.K. Ghose, *Anal. Chim. Acta*, **100**, 151 (1978).
- [66] D.S. Papastathopoulos, E.P. Diamandis e T.P. Hadjiioannou, *Anal. Chem.*, **52**, 2100 (1980).
- [67] M.E. Meyerhoff e Y.M. Fraticelli, *Anal. Lett.*, **14**, 415 (1981).
- [68] Y.M. Fraticelli e M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **53**, 992 (1981).
- [69] M. Trojanowicz, Z. Augustowska, W. Matuszewski, G. Moraczewska e A. Hulanicki, *Talanta*, **29**, 113 (1982).
- [70] M.E. Meyerhoff e P.M. Kovach, *J. Chem. Educ.*, **60**, 766 (1983).
- [71] W.N. Opdycke, S.J. Parks e M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **155**, 11 (1983).
- [72] A.J. Friend, G.J. Moody, J.D.R. Thomas e B.J. Birch, *Analyst*, **108**, 1357 (1983).
- [73] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J.M. Paulís, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Anal. Chim. Acta*, **164**, 147 (1984).
- [74] J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **161**, 1 (1984).
- [75] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado e J.M. Paulís, *Anal. Lett.*, **18**, 2291 (1985).
- [76] C. Hongbo, E.H. Hansen e J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, **169**, 209 (1985).
- [77] G.B. Martin e M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **186**, 71 (1986).
- [78] Q. Chang e M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **186**, 81 (1986).
- [79] J. Alonso, J. Bartrolí, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 503 (1986).
- [80] R.Y. Xie, V.P.Y. Gadzekpo, A.M. Kadry, Y.A. Ibrahim, J. Ruzicka e G.D. Christian, *Anal. Chim. Acta*, **184**, 259 (1986).
- [81] Zheng-Nan Zhou, R.Y. Xie e G.D. Christian, *Anal. Lett.*, **19**, 1747 (1986).
- [82] P.W. Alexander e J. Koopetngarm, *Anal. Chim. Acta*, **197**, 353 (1987).
- [83] R.Y. Xie e G.D. Christian, *Anal. Chem.*, **58**, 1806 (1986).

- [84] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, A.A.S.C. Machado, J.L.F.C. Lima e J.M. Paulís, *Quím. Anal.*, **6**, 278 (1987).
- [85] C.J. Dowle, B.G. Cooksey, J.M. Ottaway e W.C. Campbell, *Analyst*, **113**, 117 (1988).
- [86] A.S. Attiyat, G.D. Christian, M.J. Pugia e R.A. Bartsch, *Microchem. J.*, **38**, 246 (1988).
- [87] J.A. Ortuño, M.C. Torrecillas e C. Sánchez-Pedreño, *Quím. Anal.*, **7**, 311 (1988).
- [88] T.J. Cardwell, R.W. Cattrall e P.J. Iles, *Anal. Chim. Acta*, **204**, 329 (1988).
- [89] H. Wada, T. Ozawa, G. Nakagawa, Y. Asano e Satoshi Ito, *Anal. Chim. Acta*, **211**, 213 (1988).
- [90] P.C. Hauser, S.S. Tan, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall e I.C. Hamilton, *Analyst*, **113**, 1551 (1988).
- [91] H.L. Lee e S.T. Yang, *J. Kor. Soc. Anal. Sci.*, **2**, 77 (1989).
- [92] H.L. Lee e J.H. Yun, *Proceedings of the Third Korea-Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry*, (1989) pag. 271.
- [93] H.L. Lee e J.H. Yun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **33**, 388 (1989).
- [94] M. Trojanowicz e M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **222**, 95 (1989).
- [95] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí e E. Martínez-Fàbregas, *Analyst*, **114**, 1443 (1989).
- [96] J.L.F.C. Lima, M.C.B.S. Montenegro, J. Alonso, J. Bartrolí e J.G. Raurich, *J. Pharm. Biom. Anal.*, **7**, 1499 (1989).
- [97] G.J. Moody, B.B. Saad e J.D.R. Thomas, *Analyst*, **114**, 15 (1989).
- [98] P.C. Hauser, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, S.S. Tan e I.C. Hamilton, *Anal. Chim. Acta*, **221**, 139 (1989).
- [99] J.L.F.C. Lima, M.C.B.S. Montenegro, J. Alonso, J. Bartrolí e J.G. Raurich, *Anal. Chim. Acta*, **234**, 221 (1990).

- [100] J.L.F.C. Lima, M.C.B.S. Montenegro e A.M. Roque da Silva, *J. Flow Injection Anal.*, **7**, 19 (1990).
- [101] E. Lindner, K. Tóth, J. Jeney, M. Horváth, E. Pungor, I. Bitter, B. Ágai e L. Töke, *Mikrochim. Acta* [Wien], **I**, 157 (1990).
- [102] H.L. Lee e J.H. Yun, *J. Kor. Chem. Soc.*, **35**, 51 (1991).
- [103] J.L.F.C. Lima, M.C.B.S.M. Montenegro e A.M.R. Silva, *J. Pharm. Biom. Anal.*, **9**, 1041 (1991).
- [104] M. Telting-Diaz, D. Diamond e M.R. Smyth, *Anal. Chim. Acta*, **251**, 149 (1991).
- [105] J.L.F.C. Lima, M.C.B.S.M. Montenegro, J. Alonso-Chamarro, J. Bartrolí e J. Garcia-Raurich, *Anal. Sci.*, **8**, 19 (1992).
- [106] J.W.B. Stewart, J. Ruzicka, H. Bergamin Filho e E.A. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, **81**, 371 (1976).
- [107] Bo A. Petersson, *Anal. Chim. Acta*, **209**, 239 (1988).
- [108] S. Alegret e E. Martínez-Fàbregas, *Biosensors*, **4**, 287 (1989).
- [109] A.U. Ramsing, J. Janata, J. Ruzicka e M. Levy, *Anal. Chim. Acta*, **118**, 45 (1980).
- [110] A. Haemmerli, J. Janata e H.M. Brown, *Anal. Chim. Acta*, **144**, 115 (1982).
- [111] S. Shiono, Y. Hanazato, M. Nakako e M. Maeda, *Anal. Chim. Acta*, **202**, 131 (1987).
- [112] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, J. Domenech, N. Jaffrezic-Renault e Y. Duvault-Herrera, *Anal. Chim. Acta*, **222**, 373 (1989).
- [113] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartrolí, M. Del Valle, N. Jaffrezic-Renault e Y. Duvault-Herrera, *Anal. Chim. Acta*, **231**, 53 (1990).
- [114] U. Brand, B. Reinhardt, F. Rütger, T. Scheper e K. Schügerl, *Anal. Chim. Acta*, **238**, 201 (1990).
- [115] P.D. van der Wal, E.J.R. Sudhölter e D.N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta*, **245**, 159 (1991).

- [116] P.L.H.M. Cobben, R.J.M. Egberink, J.G. Bomer, E.J.R. Sudhölter, P. Bergveld e D.N. Reinhoudt, *Anal. Chim. Acta*, **248**, 307 (1991).
- [117] Bo Karlberg e S. Thelander, *Analyst*, **103**, 1154 (1978).
- [118] K. Brunt, *Analyst*, **107**, 1261 (1982).
- [119] P.W. Alexander, M. Trojanowicz e P.R. Haddad, *Anal. Lett.*, **17**, 309 (1984).
- [120] P.W. Alexander, P.R. Haddad e M. Trojanowicz, *Anal. Chem.*, **56**, 2417 (1984).
- [121] W. Frenzel, C.Y. Liu e J. Oleksy-Frenzel, *Anal. Chim. Acta*, **233**, 77 (1990).
- [122] A.T. Hai-Hussein e G.D. Christian, *Anal. Lett.*, **19**, 825 (1986).
- [123] M. Trojanowicz, W. Matuszewski e A. Hulanicki, *Anal. Chim. Acta*, **136**, 85 (1982)
- [124] M. Trojanowicz e W. Matuszewski, *Anal. Chim. Acta*, **151**, 77 (1983).
- [125] J. F. Coetzee e C. Gunaratna, *Anal. Chem.*, **58**, 650 (1986).
- [126] J.F. van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **325**, 247 (1986).
- [127] J.F. van Staden, *Anal. Lett.*, **19**, 1407 (1986).
- [128] J.F. van Staden, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 407 (1986).
- [129] J.F. van Staden, *Analyst*, **111**, 123 (1986)1.
- [130] J.F. van Staden e C.C.P. Wagener, *Anal. Chim. Acta*, **197**, 217 (1987).
- [131] J.F. van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **328**, 68 (1987).
- [132] J.E. Lockridge, N.E. Fortier, G. Schmuckler e J.S. Fritz, *Anal. Chim. Acta*, **192**, 41 (1987) .
- [133] J.F. van Staden, *Anal. Proceedings*, **24**, 331 (1987).
- [134] J.F. van Staden, *Analyst*, **112**, 595 (1987).
- [135] J.F. van Staden, *Analyst*, **113**, 885 (1988).
- [136] J.F. van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **331**, 594 (1988).
- [137] J.F. van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **332**, 157 (1988).
- [138] J.L.F.C. Lima e A.O.S.S. Rangel, *J. Food Comp. Anal.*, **2**, 356 (1989).
- [139] J.F. van Staden, *Anal. Chim. Acta*, **219**, 55 (1989).

- [140] M. Trojanowicz, E. Pobozy e M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **222**, 109 (1989)
- [141] J.F. van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **333**, 226 (1989).
- [142] W. Frenzel, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335**, 931 (1989).
- [143] F. Nyasulu, *Anal. Chim. Acta*, **220**, 287 (1989).
- [144] J.F. van Staden, *Analyst*, **117**, 51 (1992).
- [145] Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, *Pure Appl. Chem.*, **48**, 129 (1976).
- [146] J. Ruzicka e J.C. Tjell, *Anal. Chim. Acta*, **47**, 475 (1969).
- [147] H. Thompson e G.A. Rechnitz, *Chemical Instrumentation*, **4**, 239 (1972).
- [148] D.G. Porter e R. Sawyer, *Analyst*, **97**, 569 (1972).
- [149] M. Valcarcel e M.D. Luque de Castro, *Flow-Injection Analysis*, Principles and Applications, Ellis Horwood, Chichester (1987) pag. 144.
- [150] J.M.C.S. Magalhães e A.A.S.C. Machado, *Port. Electrochim. Acta*, **9**, 431 (1991).
- [151] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Analyst*, **111**, 799 (1986).
- [152] J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado, A. Florido, S. Alegret e J.L. Paulis, *Quim. Anal.*, **4**, 145 (1985).
- [153] G.J. Moody, J.D.R. Thomas, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Analyst*, **113**, 1023 (1988).
- [154] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Quim. Nova*, **10**, 137 (1987).
- [155] S.A.H. Khalil, G.J. Moody, J.D.R. Thomas e J.L.F.C. Lima, *Analyst*, **111**, 611 (1986).
- [156] E. Pungor, Z. Feher, G. Nagy, K. Toth, G. Horvai e M. Gratzl, *Anal. Chim. Acta*, **109** (1979) 1.
- [157] W. Frenzel, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329**, 689 (1988).
- [158] I.M.P.L.O. Ferreira e J.L.F.C. Lima, *J. Flow Injection Anal.*, **10**, Nº1, 17 (1993).
- [159] F.M. Najib e S. Othman, *Talanta*, **39**, 1259 (1992).

CAPÍTULO 2

ASPECTOS GERAIS DA PARTE EXPERIMENTAL

2 - ASPECTOS GERAIS DA PARTE EXPERIMENTAL

Com a finalidade de evitar repetições desnecessárias ao longo do texto, referem-se neste capítulo aspectos da parte experimental desta dissertação, que são comuns aos diversos eléctrodos selectivos de iões e detectores tubulares construídos e avaliados.

Este capítulo será constituído por seis partes, em que irão ser descritos: o procedimento seguido na preparação das soluções, instrumentação, equipamento e material usados. Assim como, o processo de construção dos ESIs e dos detectores tubulares e as metodologias usadas na avaliação das respectivas características de funcionamento.

Faz-se ainda referência ao procedimento experimental seguido para desenvolver as montagens FIA que foram usadas na aplicação dos detectores tubulares à determinação de constituintes em produtos alimentares, bem como o modo de calcular a sua precisão e exactidão relativamente aos métodos de referência usados.

2.1 - Meios Experimentais Usados

2.1.1 - Aparelhagem

Na avaliação das diferenças de potencial entre os eléctrodos indicadores de configuração convencional e o de referência, usou-se um decimilivoltímetro marca Crison, modelo "micropH 2002", cuja sensibilidade é $\pm 0,1$ mV, acoplado a um comutador de eléctrodos de construção local [1].

Os ensaios de avaliação das características de resposta dos eléctrodos selectivos de configuração convencional construídos, foram efectuados mergulhando-os em soluções termostatadas, contidas num vaso de vidro, de parede dupla, marca Crison, por onde circulava água a 25°C, proveniente de um regulador termostático marca Tectron, modelo S-543. Ao vaso, era adaptada a tampa da respectiva marca, onde se fixavam os eléctrodos a ensaiar.

As soluções onde se introduziam os eléctrodos eram mantidas em constante agitação, através de um agitador magnético de marca Crison, modelo 2038.

Para a adição de volumes convenientes de soluções padrão, ao efectuar as calibrações assim como a avaliação dos coeficientes de selectividade potenciométricos, utilizaram-se pipetas automáticas, da marca Gilson, modelos P100, P1000 e P5000, de volumes reguláveis.

Nas determinações das velocidades de resposta dos eléctrodos de construção convencional, mediante o traçado de gráficos da variação da diferença de potencial em função do tempo, usou-se um registador, de marca Metrohm, modelo E 586 Labograf, acoplado ao decimilivoltímetro referido anteriormente.

Nas titulações potenciométricas de soluções padrão de aniões brometo, iodeto e sulfureto e catiões cádmio e cobre, usou-se um titulador automático Crison, modelo μ TIT 802, acoplado a uma bureta de pistão da mesma marca, modelo 738 e a uma impressora de marca EPSON, modelo FX-80. Nas restantes titulações potenciométricas usou-se uma bureta de marca Crison modelo Micro Bur 2031, controlada por um computador Hyundai Modelo Super 16 equipado com um monitor Advantech Modelo PCL 720 e ligado a uma impressora Epson LX 800.

As membranas sensoras foram obtidas por prensagem num pastilhador, construído expressamente para a realização do trabalho contido nesta dissertação e que apresentava um diâmetro de 10,0 mm e uma carga máxima de 31.000 kg cm⁻².

Nas montagens FIA, as soluções eram impulsionadas através de bombas peristálticas de marcas Gilson Minipuls 2 e Ismatec modelo S 820 e usando tubos de

impulsão de marca Gilson. O caudal das soluções aspiradas foi regulado, no caso da bomba peristáltica Gilson, pela selecção do diâmetro interno do tubo de impulsão e da velocidade de rotação da bomba e para a bomba peristáltica Ismatec, por não dispor de regulador da velocidade de rotação, somente pela selecção do diâmetro interno do tubo de impulsão.

O valor do caudal num ou mais canais, conforme os casos, foi avaliado utilizando a montagem nas mesmas condições de funcionamento em que foram realizadas as determinações. Mediu-se o volume de água, contido numa proveta, que era aspirado através do tubo de impulsão, durante um certo intervalo de tempo. Tendo em conta as sobrepensões que ocorrem nas diferentes zonas da montagem, o caudal medido desta forma correspondia ao valor real nas condições em que as determinações foram realizadas.

As soluções padrão e as amostras foram inseridas no fluxo através de uma válvula manual de marca Rheodyne, modelo 5020, tal como foi recebida dos fabricantes. Para quantificar o seu volume interno e dos pequenos tubos de ligação ao exterior, usou-se uma montagem FIA de um só canal em que a solução transportadora de água, era dirigida para um vaso de titulação. Unindo com um ligador apropriado, os pequenos tubos de ligação ao exterior, efectuou-se uma série de 25 injeções de uma solução padrão de HCl 0,100 M, que se dispersava no fluxo de água sendo encaminhada para o vaso de titulação. A solução recolhida nesse vaso era então titulada potenciometricamente, com uma solução de hidróxido de sódio (0,05 M), cujo título era fixado imediatamente antes. Calculou-se o número de moles de protão introduzidas em cada injeção, a partir da média dos volumes obtidos na titulação potenciométrica e como se conhecia a concentração da solução padrão de HCl 0,100 M, foi possível conhecer o volume interno e dos pequenos tubos de ligação ao exterior. Na válvula de injeção usada este volume perfazia 89 μ L. Assim, sempre que ao longo do texto se indicar para os diferentes ensaios os volumes dos "loops" utilizados nessa válvula, esses valores devem ser acrescentados

da quantidade anteriormente referida, para conhecer o volume real de solução intercalada no sistema.

O sistema de medida para a avaliação das diferenças de potencial entre o detector tubular e o eléctrodo de referência, era constituído por um decimilivoltímetro, marca Crison, modelo micropH 2002", acoplado a um registador, da marca Metrohm, modelo E-586 Labograf.

Atendendo a que se pretendia comparar o valor da constante da equação de Nernst modificada ("Const"), obtido para os eléctrodos convencionais e para os detectores tubulares, era importante conhecer o valor do potencial correspondente ao máximo de cada pico, contrariamente, ao que é corrente em determinações por FIA em que a altura de pico é a medida relacionada com a concentração. Daí a necessidade de usar um registador em que fosse possível ter um valor de zero que correspondesse ao zero do decimilivoltímetro, o registador de marca Metrohm usado satisfazia essas condições. Frequentemente era necessário introduzir uma diferença de potencial de compensação para permitir o registo gráfico do fiagrama dentro da escala do papel.

Nas montagens FIA desenvolvidas para efectuar determinações biparamétricas sequenciais, que envolviam a determinação do teor em catião sódio era usado um fotómetro de chama marca Jencons, modelo PFP 7. O tubo de fluxo original do fotómetro de chama, por onde se efectua a aspiração dos padrões e amostras foi retirado e substituído por um tubo de teflon com 0,8 mm de diâmetro interno, para estabelecer a ligação à montagem FIA. O diâmetro deste tubo foi ligeiramente reduzido numa das extremidades, de modo ao seu diâmetro interno ficar com as dimensões necessárias para permitir a adaptação ao dispositivo metálico, através do qual as soluções eram aspiradas para o aparelho.

Para efectuar o referido afinilamento, esticava-se o tubo de teflon e colocava-se a parte central sob aquecimento de uma chama durante alguns segundos. Quando o tubo começava a ficar maleável, retirava-se da chama e

esticavam-se os extremos em sentidos opostos. Finalmente cortava-se a secção situada na zona que apresentasse aproximadamente o diâmetro desejado. Deste modo o tubo era colocado sob pressão no dispositivo metálico do fotómetro que dá acesso ao nebulizador, sendo assegurada uma boa ligação da montagem ao detector.

Para obter o registo simultâneo de dois diagramas nas determinações biparamétricas, usou-se um registador de dupla pena da marca Kipp & Zonen, modelo BD 112.

2.1.2 - Eléctrodos

Como eléctrodos de referência usaram-se eléctrodos de dupla junção de AgCl/Ag, marcas Metrohm modelo 60726-100, para a avaliação dos eléctrodos convencionais e de marca Orion modelo 90-00-02, para a avaliação dos detectores tubulares, ambos contendo solução de nitrato de potássio a 10% (p/p) no compartimento externo e solução saturada de cloreto de potássio no compartimento interno. Para estes eléctrodos, os fornecedores indicam, que será de esperar um potencial de + 197 mV relativamente ao eléctrodo normal de hidrogénio.

Para a medição do pH, no traçado dos diagramas de Reilley (variações do potencial do eléctrodo em função do pH), usaram-se eléctrodos de vidro sensíveis ao protão, das marcas Russell SWL/B14 e Phillips GAH 110.

2.1.3 - Reagentes e soluções

Todos os reagentes utilizados foram de qualidade p.a. ou semelhante não tendo sido submetidos a qualquer purificação adicional. As soluções foram preparadas com água bidesionizada, com condutividade inferior a $0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$.

Utilizou-se material de vidro de classe A ou semelhante, previamente lavado e passado sucessivas vezes por água desionizada.

As soluções mais concentradas foram obtidas por pesagem rigorosa dos sólidos, seguidas de diluição. Nos casos em que este procedimento, não conduzia à preparação de soluções com o rigor desejado, faziam-se titulações com uma solução padrão adequada. Noutros casos prepararam-se as soluções mais diluídas a partir de ampolas comerciais de soluções padrão.

Para a calibração do eléctrodo de vidro sensível ao protão, usaram-se soluções tampão Titrisol (Merk), referências 9884 (pH=4,00), 9887 (pH=7,00), 9889 (pH=9,00).

Na construção dos eléctrodos selectivos usaram-se dois tipos de resinas epoxídicas. A resina epoxídica condutora contendo prata finamente dividida, sendo as proporções usadas de 1,50g EPO-TEC 410 (componente A) + 0,16g EPO-TEC 410 (componente B); a origem desta resina condutora é EPOXY TECHNOLOGY, INC., 14 Fortune Drive, Billerica, Mass.; 01821 U.S.A. Também foi usada resina epoxídica não condutora, na proporção de 1,0 g de Araldite M + 0,4 g de endurecedor HR, esta resina não condutora é proveniente da Ciba-Geigy.

2.1.4 - Montagens FIA utilizadas

As ligações usadas na montagem FIA foram efectuadas com tubos de Teflon com diâmetro interno de 0,8 mm da marca Omnifit PTFE, com terminais e ligadores da mesma marca.

Nas montagens dos sistemas FIA, foi usado diverso equipamento auxiliar de modo a satisfazer as exigências típicas de cada determinação. Entre estes contam-se a construção em perspex, do suporte para o eléctrodo de referência, (Fig. 2.1.1), e peças com configuração em Y [2], em que confluem três canais de 0,8 mm de diâmetro interno. Estes dispositivos foram usados como confluências ou divisores de fluxo, conforme o sentido imposto às soluções no ponto de reunião. Ao serem usados como ponto de confluência (Fig. 2.1.2 A), os dois fluidos convergem na

junção dos dois canais, tendo sido usados para realizar diluições e adição de reagentes.

Quando se usou a peça em Y como divisor de fluxo (Fig. 2.1.2 B) inverteu-se o sentido de um dos fluidos (necessariamente o de menor caudal) retirando uma porção da solução do outro canal.

Nas montagens FIA em que o eléctrodo de referência era colocado no respectivo suporte este era adaptado à montagem FIA numa ramificação do canal principal, usando-se para estabelecer a ligação uma confluência com configuração em Y e cujo esquema se encontra esquematizado na Fig. 2.1.1, os canais que se intersectam têm um diâmetro interno de 0,8 mm.

O contacto de ligação à terra, destinado a eliminar as interferências eléctricas do sistema (Fig. 2.1.3), consiste num pequeno tubo de aço inoxidável, com cerca de 10 mm de comprimento e diâmetro interno igual ao do tubo de Teflon usado na montagem e com ligação eléctrica à terra, (este é colocado na posição mais conveniente determinada experimentalmente).

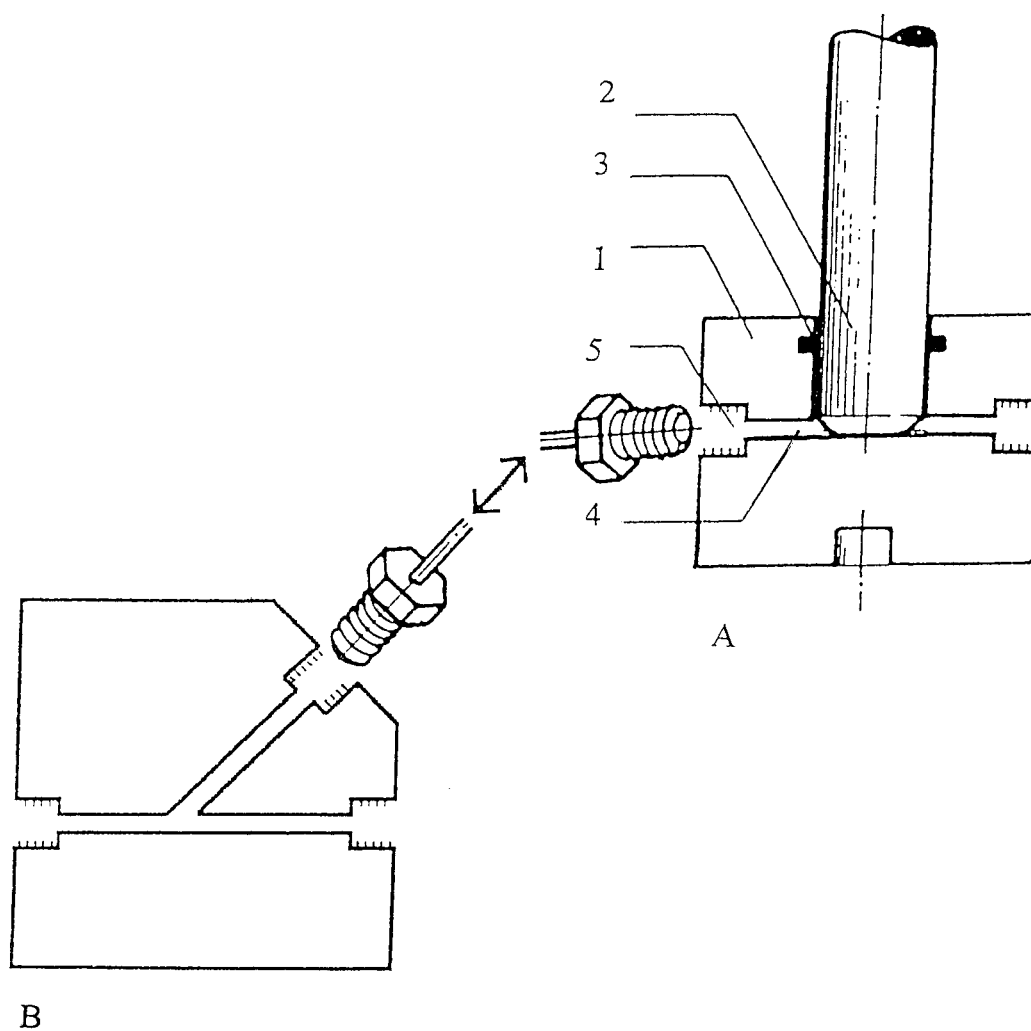


Fig. 2.1.1 - A) Suporte para o eléctrodo de referência: (1)- bloco de perspex; (2)- eléctrodo de referência; (3)- cavidade para o eléctrodo; (4)- canais; (5)- ligações de entrada e saída (no caso do eléctrodo de referência ser colocado numa ramificação do canal principal esta ligação é fechada). B) confluência usada para permitir a ligação do eléctrodo de referência numa ramificação do canal principal.

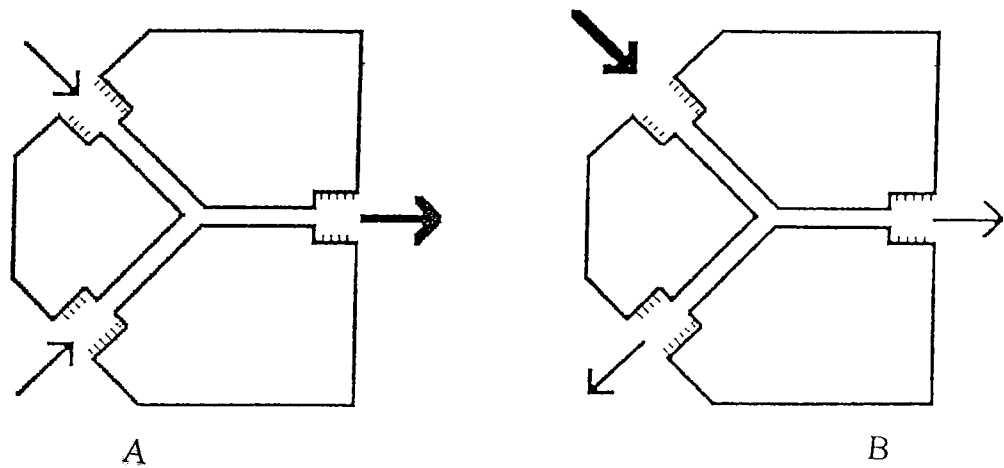


Fig. 2.1.2 - Esquemas de peças com configuração em Y. a) Funcionando como ponto de confluência; b) Funcionando como divisão de fluxo.

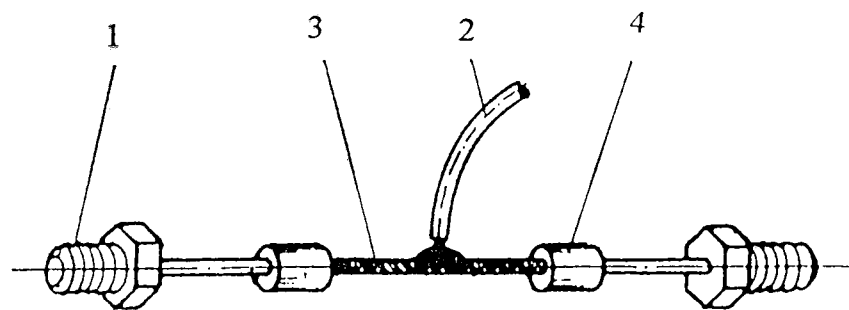


Fig. 2.1.3 - Contacto de ligação à terra: (1)- ligações ao sistema de fluxo; (2)- cabo blindado; (3)- tubo em aço inoxidável; (4)- uniões.

2.2 - Preparação dos Eléctrodos de Configuração Convencional e dos Detectores Tubulares

2.2.1 - Preparação do sensor e da membrana

O processo de preparação de cada uma das misturas sensoras, usadas na construção das membranas dos eléctrodos convencionais e dos detectores tubulares, será referido detalhadamente, nos capítulos onde é descrita a respectiva construção e avaliação, sendo aqui apresentados somente os procedimentos comuns a todos os eléctrodos construídos.

As misturas sensoras usadas na preparação das membranas dos eléctrodos convencionais e dos detectores tubulares, eram constituídas por sulfureto de prata (I) nas membranas sensíveis a catião prata (I) e anião sulfureto e misturas de sulfureto de prata com sais de prata dos aniões ou sulfuretos dos catiões nas restantes membranas preparadas, tendo sido obtidas por precipitação. O precipitado era triturado em almofariz de ágata e o sólido guardado em excicador ao abrigo da luz.

As membranas sensoras foram obtidas por prensagem da mistura sensora, procedimento que já tinha sido referido, por outros autores na preparação de eléctrodos de membrana cristalina homogénea [3-5], e em detectores tubulares para FIA [6, 7].

A escolha da pressão a utilizar, visou obter uma membrana que fosse o mais compacta possível, no entanto, verificou-se que a partir de 20.000 kg cm⁻², as membranas ficavam estratificadas e quebradiças. Teve-se sempre o cuidado de não atingir o limite máximo de compressão recomendado pelo fabricante do pastilhador que era de 31.000 kg cm⁻². Deste modo, as membranas foram obtidas por

prensagem de 0,25 g de sensor a $19.000 \text{ Kg cm}^{-2}$, obtendo-se discos de 10,0 mm de diâmetro e com uma espessura de cerca de 0,4 mm.

2.2.2 - Processo de construção dos eléctrodos selectivos de configuração convencional

Na construção dos eléctrodos de configuração convencional, o condutor interno de um cabo eléctrico blindado foi fixado com solda de estanho a um disco de prata com 5 mm de diâmetro (Fig. 2.2.1 A) e aplicou-se um pequeno tubo de perspex (diâmetro externo de 6,5 mm, interno de 4,0 mm e 5 mm de altura) fixando-o com resina epoxídica não condutora de modo, a conferir a este extremo uma maior resistência mecânica (Fig. 2.2.1 B). Este conjunto era deixado durante cerca de três horas numa estufa a endurecer (70°).

Sobre a face livre da lâmina de prata (Fig. 2.2.1 C) aplicou-se uma pequena porção de resina epoxídica condutora de prata e fixou-se, devidamente centrada a membrana sensora. Colocou-se este conjunto na estufa a 100°C durante a noite, para obter o endurecimento da resina condutora e fixando-a de modo a durante a secagem, não ocorrer nenhuma alteração da posição da membrana.

Este conjunto era aplicado num dos extremos de um tubo de perspex (comprimento de 12 cm e com diâmetro externo de 10,0 mm e um diâmetro interno de 7,0 mm) e colado com resina não condutora (Fig. 2.2.1 D). A resistência mecânica da montagem era reforçada fixando, por colagem, o cabo condutor blindado ao extremo superior do tubo de perspex (Fig. 2.2.1 E).

Terminadas estas operações a membrana dos eléctrodos era polida usando papel de polimento com pó de óxido de alumínio com 3μ (Ultrlap, Moyco Industries, Inc) e os eléctrodos deixados a condicionar em solução 10^{-3} M do ião principal.

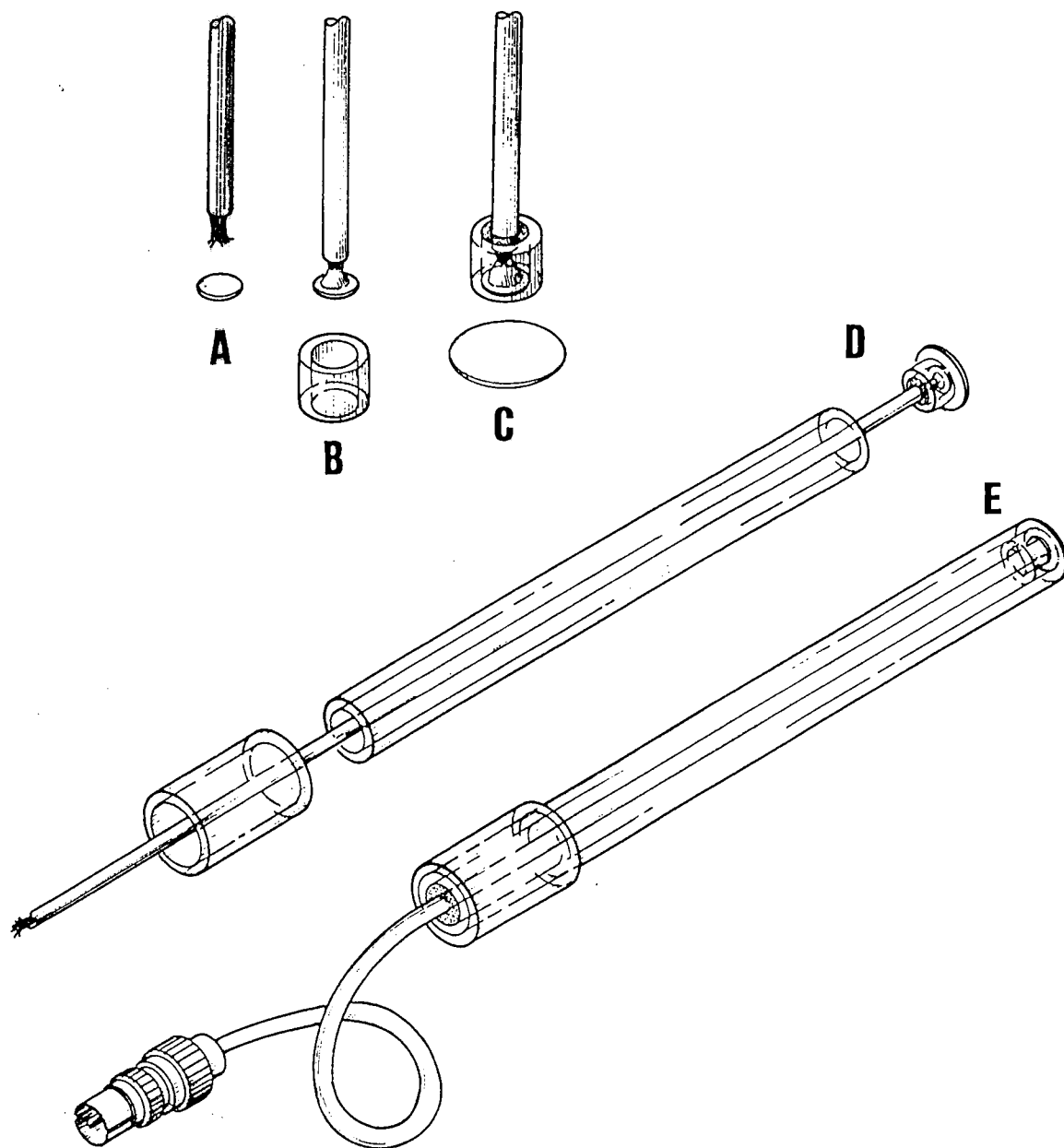


Fig. 2.2.1 - Construção dos eléctrodos de configuração convencional: (A) O cabo eléctrico é fixado com solda ao disco de prata; (B) O contacto eléctrico é reforçado com um tubo de perspex, para conferir resistência mecânica; (C) A membrana é colada ao disco de prata com resina epoxídica de prata; (D) A unidade sensora é colada ao tubo de perspex; (E) Aspecto final do eléctrodo.

Entre ensaios, os ESI eram deixados geralmente a condicionar em solução 10^{-3} M dos correspondentes iões principais. Quando fora de uso por períodos longos, eram guardados com uma pequena cápsula a proteger a membrana e antes das reutilizações eram polidos e novamente condicionados durante uma hora numa solução 10^{-3} M do ião principal.

2.2.3 - Processo de construção dos detectores tubulares

Os materiais usados na construção dos detectores potenciométricos tubulares são semelhantes aos utilizados na construção dos eléctrodos de configuração convencional. Inicialmente, fixava-se o condutor interno do cabo eléctrico blindado a uma pequena lâmina rectangular de prata (1,5x3 mm) com solda de estanho (Fig. 2.2.2 A e 2.2.3 A), à qual se fixava um fragmento de membrana (cerca de 3x3 mm) com resina epoxídica condutora de prata (Fig. 2.2.2 B e 2.2.3 B).

Na fase seguinte da montagem (Fig. 2.2.2 C e 2.2.3 C) a membrana era alojada num pequeno cilindro de perspex (1,0 cm de diâmetro e 7,0 mm de altura), com uma cavidade paralelepípedica e com cerca de 3,0 x 4,5 x 7,5 mm, que era preenchida com resina epoxídica não condutora. Depois do endurecimento deste conjunto, em estufa, era talhado um orifício centrado ($\varnothing = 0,8$ mm), perpendicular às duas faces opostas do invólucro, atravessando perpendicularmente a membrana sensora (Fig. 2.2.3 D).

2.2.4 - Módulo de suporte dos detectores tubulares

A unidade sensora preparada da forma referida na alínea anterior era rigidamente fixada à montagem inserida num bloco de perspex e fixada por uma peça roscada (Fig. 2.2.2 D e 2.2.3 E). A qualidade da união entre as flanges dos tubos de ligação à montagem e unidade sensora, era garantida por uma depressão

circular de pequena altura e diâmetro semelhante ao das flanges, onde estas se alojavam perfeitamente (Fig. 2.2.3 F). Desta forma, a superfície sensora dos detectores tubulares em contacto com as soluções apresentava o mesmo diâmetro da tubagem do sistema FIA (0,8 mm) e um comprimento de cerca de 0,4 mm.

A membrana dos módulos sensores era polida, introduzindo no canal um fio de algodão humedecido e com pó de alumina (BDH, 3 μm), ou uma pequena porção do mesmo papel de polimento usado para os ESI, sendo este enrolado de forma muito fina sobre uma broca de 0,5 mm de diâmetro, de modo a permitir realizar o polimento.

2.3 - Colocação do Eléctrodo de Referência

O eléctrodo de referência era alojado num dispositivo esquematizado anteriormente na Fig. 2.1.1, efectuando a adaptação do eléctrodo de referência ao suporte de perspex sobre pressão.

Na avaliação das características de funcionamento dos detectores tubulares a colocação do eléctrodo de referência Orion modelo 90-00-02 nas montagens FIA, era geralmente feita em linha com o detector e imediatamente a seguir a este. No entanto, quando se pretendia que após a medição potenciométrica não ocorressem modificações das características hidrodinâmicas do fluxo, para realizar a determinação de outro componente no mesmo troço de amostra, o eléctrodo de referência colocado no respectivo suporte era adaptado à montagem FIA numa ramificação do canal principal.

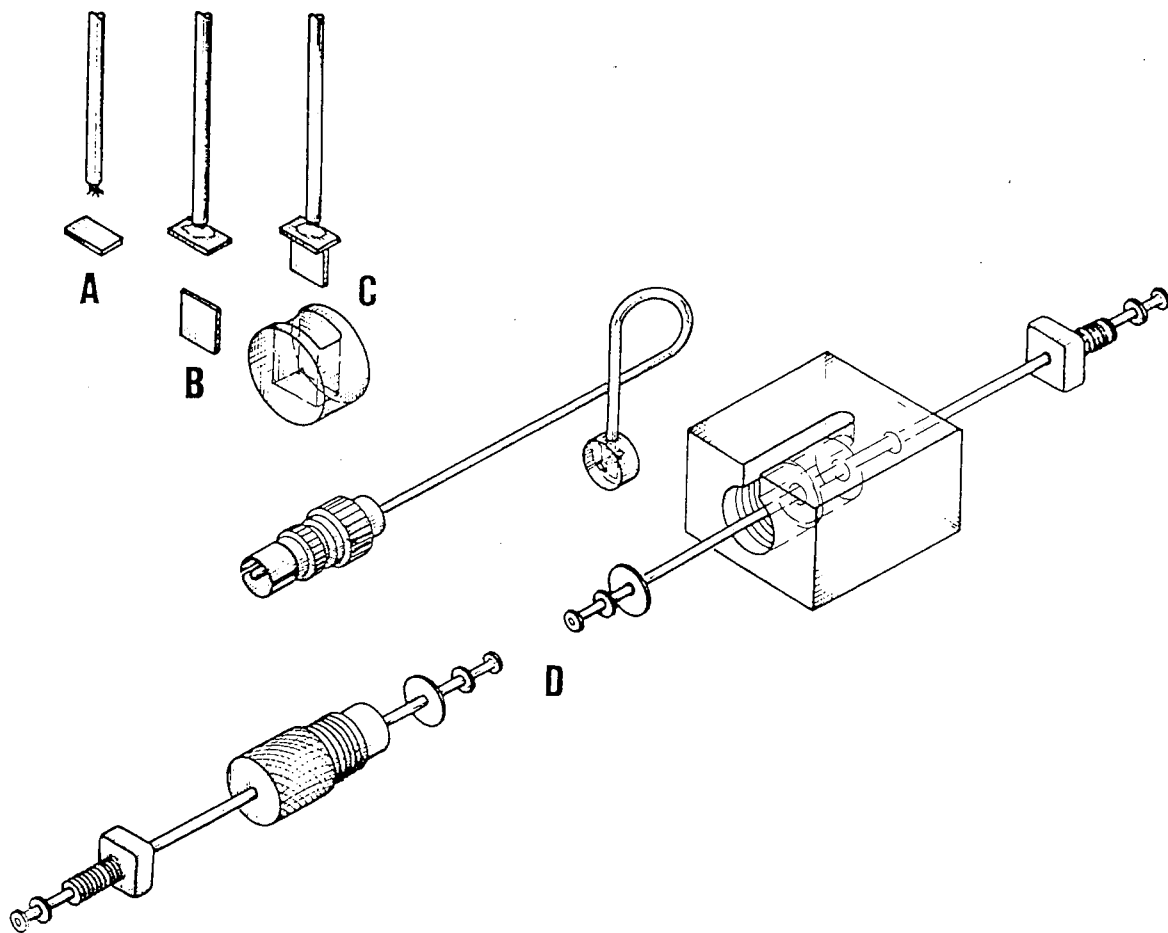


Fig. 2.2.2 - Fases da construção dos detectores potenciométricos tubulares, vista em perspectiva: (A) O cabo eléctrico é fixado com solda a uma lâmina de prata rectangular; (B) A membrana é colada à lâmina de prata com resina epoxídica de prata; (C) A membrana é colocada num cilindro de perspex, com uma cavidade rectangular cheia com resina epoxídica não condutora; (D) O módulo sensor, depois de talhado um orifício, atravessando perpendicularmente a membrana sensora, é inserido num bloco rectangular de perspex.

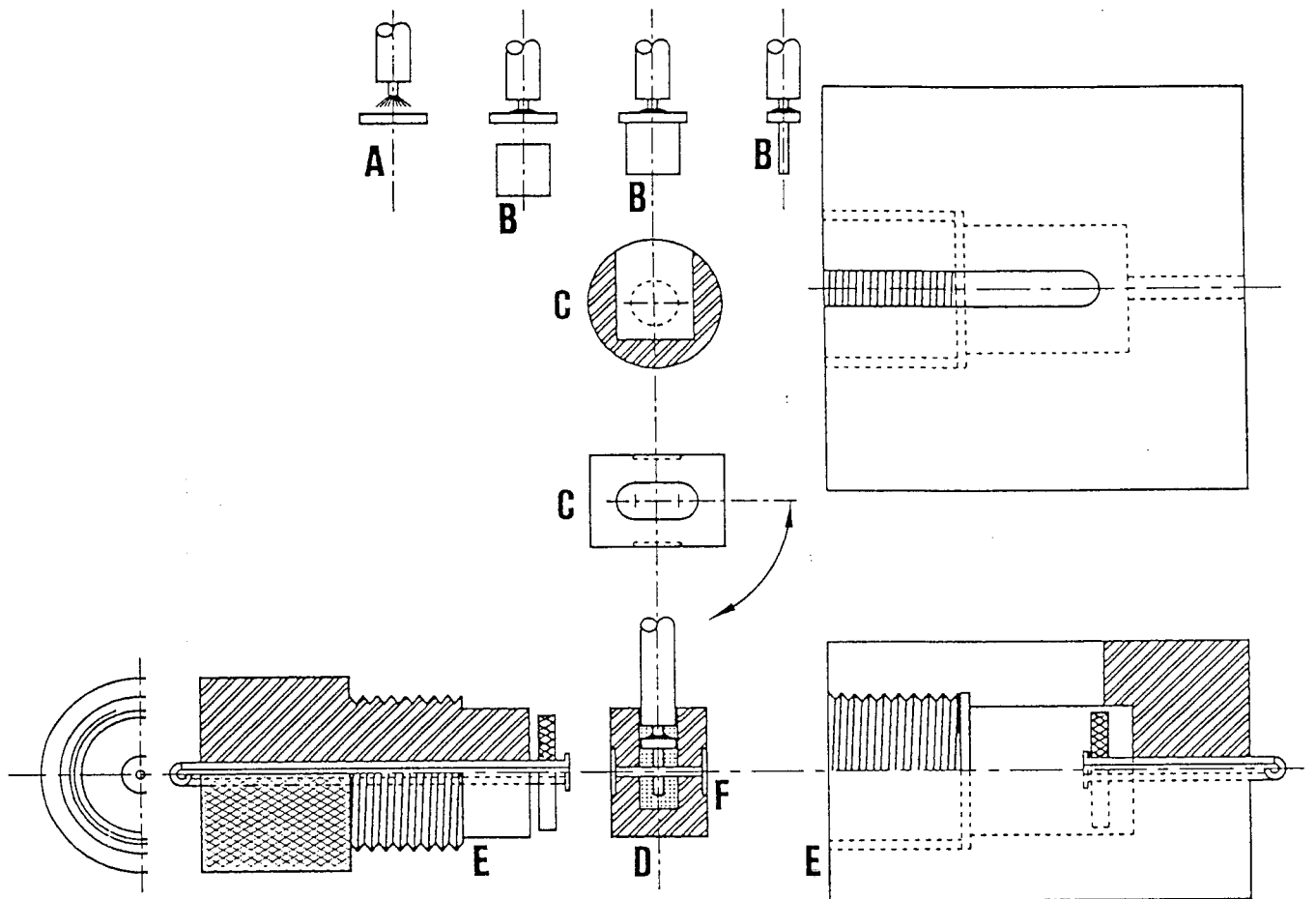


Fig. 2.2.3 - Fases da construção dos detectores potenciométricos tubulares, vista em corte: (A) O condutor interno de um cabo eléctrico é fixado com solda a uma lâmina de prata rectangular; (B) A membrana é colada à lâmina de prata com resina epoxídica de prata; (C) A membrana é colocada num cilindro de perspex com uma cavidade rectangular cheia com resina epoxídica não condutora; (D) É talhado um orifício centrado, perpendicular às duas faces opostas do invólucro, (E) Bloco rectangular de perspex para fixar o módulo sensor à montagem FIA; (F) Depressão circular com diâmetro semelhante ao das flanges dos tubos de Teflon.

2.4 - Avaliação dos Eléctrodos de Construção Convencional

Para os eléctrodos de configuração convencional, que irão ser referidos ao longo deste trabalho, foi sempre determinado um conjunto de parâmetros, que permitiam fazer uma avaliação global das suas características de funcionamento. Este conjunto de parâmetros incluía a determinação do declive das rectas de calibração, o valor de "Const", a reprodutibilidade e estabilidade dos potenciais ao longo de um dia de trabalho e ao longo de vários meses, o limite inferior de resposta linear e o limite prático de detecção. Também se fez a avaliação da velocidade de resposta correspondente às variações de concentração a que eram sujeitos, as variações do potencial do eléctrodo em função do pH das soluções em que estavam mergulhados e a avaliação da extensão de interferências através da determinação dos correspondentes coeficientes de selectividade potenciométricos.

2.4.1 - Determinação do declive das rectas de calibração, do limite inferior de resposta linear, do limite prático de detecção e do valor de "Const"

Os eléctrodos selectivos de iões apresentam um potencial que depende do tipo e concentração das espécies em solução, daí que permitam determinar, por medida da diferença de potencial estabelecida entre eles e um eléctrodo de referência apropriado, as actividades (ou concentrações, se houver ajuste da força iónica do meio) dessa espécie livre em solução. Sendo a resposta dependente do tipo e concentração das espécies em solução e que é definido pela chamada equação de Nernst modificada:

$$E = \text{const} + \frac{2303RT}{Z_A F} * \log \left[a_A + K_{A,B}^{\text{POT}} (a_B^{\frac{z_A}{z_B}}) + K_{A,C}^{\text{POT}} (a_C^{\frac{z_A}{z_C}}) + \dots \right]$$

em que (E) é o valor da diferença de potencial entre o eléctrodo selectivo e o eléctrodo de referência usado, expresso em mV; (R) é a constante dos gases ideais, sendo igual a $8,3144 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; (T) é a temperatura absoluta em Kelvin, (F) é a constante de Faraday e igual a $9,64846 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$ (a_A) é a actividade do ião principal (A) e (a_B, a_C) as actividades dos iões interferentes (B, C), presentes na solução; (z_A, z_B, z_C) são números inteiros com o sinal e a grandeza das cargas do ião principal e dos iões interferentes, ($K_{A,B}^{\text{POT}}$ e $K_{A,C}^{\text{POT}}$), são os coeficientes de selectividade potenciométricos do eléctrodo relativamente ao ião interferente B e C.

Se, não se encontrarem presentes em solução espécies interferentes ($a_B = a_C = 0$) a equação anterior toma a forma simplificada:

$$E = \text{const} + \frac{2303RT}{Z_A F} * \log a_A$$

Quando a força iónica se encontra ajustada, a actividade do ião vem dada pela seguinte expressão:

$$a_A = f_A c_A$$

em que a_A é a actividade do ião A ao valor fixado para a força iónica, c_A é a sua concentração e f_A o factor de actividade, a equação assume a forma:

$$E = \text{const} + \frac{2303RT}{Z_A F} * \log f_A + \frac{2303RT}{Z_A F} * \log c_A$$

No caso de manter constante f_A , o potencial do eléctrodo varia linearmente com a concentração e pode ser expressa por:

$$E = \text{const}' + \frac{2303RT}{Z_A F} * \log c_A$$

em que a parcela "const' " inclui adicionalmente a componente $\frac{2303RT}{Z_A F} * \log f_A$

$$\text{const} = \text{const}' - \frac{2303RT}{Z_A F} * \log f_A$$

O valor de "const' " é expresso em mV e relativamente ao eléctrodo de referência usado.

No caso de se pretender obter este valor medido relativamente ao Eléctrodo Normal de Hidrogénio (E.N.H.), é necessário efectuar uma correcção, tendo em atenção o potencial normal do eléctrodo de referência usado relativamente ao E.N.H., caso sejam usados valores de concentrações, também é necessário ter em conta a parcela respeitante ao factor de actividade.

No caso particular, de usar o eléctrodo de AgCl/Ag com solução saturada de KCl, a correcção a efectuar será a seguinte:

$$\text{Const (E.N.H)} = \text{const}' + 197 - \frac{2303RT}{Z_A F} * \log f_A$$

O factor de actividade, pode ser calculado para a temperatura de 25° C, pela expressão de Debye-Huckel simplificada:

$$- \log f_A = \frac{0,51 * z_A^2 * \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

em que I é a força iónica da solução que contém o ião A.

Segundo a IUPAC [9], a curva de calibração de um eléctrodo selectivo consiste na representação gráfica da variação da diferença de potencial entre o eléctrodo selectivo e o eléctrodo de referência, em função do logaritmo da actividade (ou da concentração) do ião primário.

Geralmente é possível distinguir três zonas numa curva de calibração (Fig. 2.4.1 A e B), a zona onde a diferença de potencial entre o eléctrodo selectivo e o eléctrodo de referência se mantém, constante, mesmo variando a actividade (ou a concentração) do ião primário (x). A zona onde a citada diferença de potencial varia com a alteração da actividade (ou a concentração) do ião primário, mas tal variação não segue a equação de Nernst modificada (y), esta zona não é muito apropriada para a utilização do eléctrodo para fins analíticos, sendo muitas vezes referida como "zona de resposta não linear".

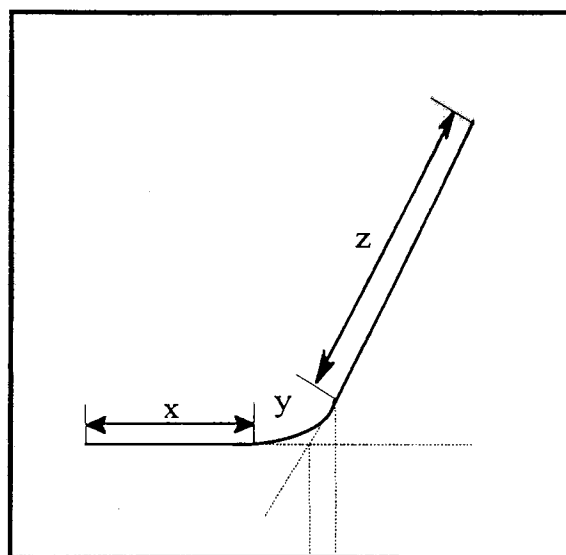
A zona de resposta linear, corresponde à variação da diferença de potencial entre o eléctrodo selectivo e o eléctrodo de referência em função da actividade (ou da concentração) do ião primário, que segue a equação de Nernst modificada (z na Fig. 2.4.1 A e B).

Segundo os critérios propostos pela IUPAC [9], define-se o limite inferior de resposta linear (L.I.R.L.), como o valor de actividade (ou concentração) do ião principal, a partir do qual a relação linear, entre a diferença de potencial dos eléctrodos indicador e de referência e o logaritmo da actividade do ião principal deixa de se verificar (Fig. 2.4.1 A e B), sendo por isso a actividade (ou concentração) do ião a que o eléctrodo responde correspondente ao ponto de transição das zonas de resposta linear e não linear.

O limite prático de detecção (L.P.D.) é o valor de actividade do ião principal no ponto de intercepção das extrapolações das partes lineares da curva de calibração (Fig. 2.4.1 A e B).

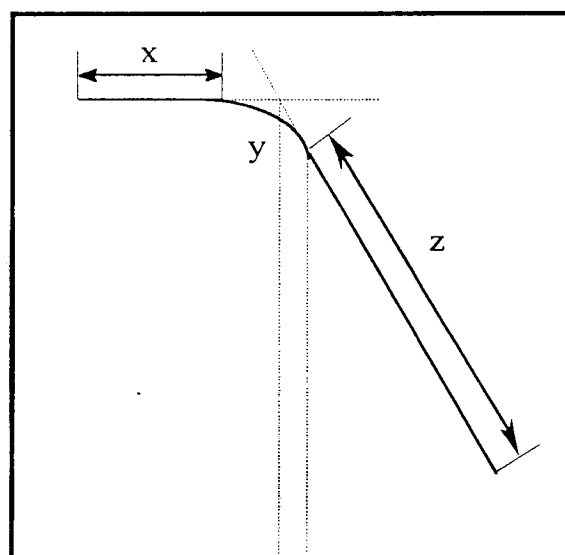
Para determinação dos parâmetros de calibração referidos, utilizou-se o método de adição de quantidade conhecida [9]. Procedeu-se inicialmente, a uma prévia lavagem dos eléctrodos (que se encontravam a condicionar numa solução aquosa de ião principal), com água desionizada. Depois, foram secos com papel

(A) ESI para espécie catiónica



L.P.D. L.I.R.L.

(B) ESI para espécie aniónica



L.P.D. L.I.R.L.

Fig. 2.4.1 - Curvas de calibração de ESIs. (A) ESI para espécie catiónica; (B) ESI para espécie aniónica. Zona x , não há variação da diferença de potencial com a variação da concentração. Zona y , "zona de resposta não linear". Zona z , "zona de resposta linear". Determinação gráfica do limite inferior de resposta linear e limite prático de detecção pelo método sugerido pela IUPAC [9].

absorvente e colocados conjuntamente com o eléctrodo de referência, que também se encontrava seco, num recipiente de vidro com paredes termostalizadas (ver 2.1.1.), onde era colocado um volume conhecido de uma solução muito diluída do ião principal e o ajustador de força iónica. Seguidamente, eram adicionados pequenos volumes de uma solução mais concentrada, também de ião principal, registando-se o valor de potencial, após cada adição, homogeneização da solução e estabilização dos eléctrodos, usando como critério de estabilidade $\pm 0,1$ mV. Com os valores obtidos, eram estabelecidas as curvas de calibração, (utilizando para esse fim o programa StatView 512TM da firma Abacus Concepts, Inc.), representando os valores de diferença de potencial obtidos em função da concentração do ião principal, em cada ponto da adição efectuada. Deste modo obtinha-se um gráfico, semelhante aos apresentados nas Fig. 2.4.1 A e B.

A determinação do limite inferior de resposta linear foi feita seguindo os critérios da IUPAC [9], calculando o valor de actividade (ou concentração no caso de usar força iónica ajustada) correspondente ao ponto do gráfico onde a resposta do eléctrodo começa a apresentar desvio de linearidade.

Para a determinação do limite prático de detecção, seguiram-se as recomendações da IUPAC [9], calculando o valor de actividade (ou concentração no caso de trabalhar com força iónica ajustada) correspondente ao ponto de intercepção das extrapolações das partes lineares que constituíam a curva de calibração.

Como os valores do L.I.R.L. e L.P.D. são fortemente influenciados pelas condições experimentais de análise, e o estado físico das membranas, só têm significado como ordem de grandeza que lhes corresponde, daí que nos capítulos seguintes, se indique o valor destes dois parâmetros de calibração na forma de ordens de grandeza.

2.4.2 - Comportamento dos eléctrodos ao longo do tempo

O comportamento apresentado ao longo do tempo pelos eléctrodos de configuração convencional foi avaliado efectuando sucessivos traçados das respectivas curvas de calibração. Nos dias em que os eléctrodos eram submetidos a uma avaliação desta característica, eram realizados dois traçados das curvas de calibração, num intervalo de concentrações correspondente à zona de resposta linear, com um intervalo de duas a três horas.

O traçado periódico das curvas de calibração dos eléctrodos, permitiu fazer um estudo sobre a reprodutibilidade de potenciais, que as unidades apresentavam ao longo de um dia de trabalho e a estabilidade ao longo do tempo em que foram ensaiadas. Para este fim, os eléctrodos eram imersos numa solução de ião principal, com concentração geralmente de 10^{-4} M, e adicionavam-se volumes conhecidos de uma solução mais concentrada de ião principal. Os ensaios realizados para este tipo de avaliação, decorreram sempre em soluções de ião principal com força iónica ajustada.

Com os valores de diferença de potencial obtidos e os correspondentes valores de concentração, elaboraram-se as respectivas curvas de calibração, para as quais se determinava o declive, o valor de "const' " e os valores de regressão das mesmas, utilizando para esse fim o programa StatView 512TM.

Os eléctrodos destinados a este tipo de avaliação, eram guardados entre ensaios, em condicionamento numa solução do ião principal e ao abrigo da luz. ou mantidos ao ar, igualmente ao abrigo da luz, sendo postos a condicionar algum tempo antes da realização dos mesmos.

Quando as unidades apresentavam um decréscimo do valor do declive da recta de calibração e aumento do L.I.R.L., procedia-se ao polimento da membrana, usando papel de polimento com pó de óxido de alumínio com 3 μ m referido em 2.2.2.

Para avaliar a reprodutibilidade dos potenciais obtidos para uma dada concentração, em curvas de calibração diferentes realizadas com o mesmo eléctrodo, fez-se a determinação do potencial dos eléctrodos relativamente ao eléctrodo de referência usado, para uma concentração 10^{-3} M em ião principal, sendo o valor de potencial calculado por interpolação nas rectas de calibração, correspondentes à zona de resposta linear.

2.4.3 - Velocidade de resposta

Na avaliação do tempo de resposta prático dos eléctrodos em condições dinâmicas, registou-se a variação do seu potencial quando se alterava a concentração da solução em que se encontravam imersos (geralmente 10^{-4} M), por adição de uma solução mais concentrada do ião principal. Para que as variações de potencial fossem, exclusivamente atribuídas às características intrínsecas dos eléctrodos, tentou-se, tanto quanto possível, reduzir ao mínimo o tempo de homogeneização da solução depois de efectuada a adição.

No entanto, a velocidade de resposta dos eléctrodos, traduz mais uma resposta total da célula electroquímica do que propriamente a velocidade de resposta intrínseca do eléctrodo selectivo, pois o tempo de homogeneização da solução não deixa de ter a sua contribuição para os resultados obtidos. Certos factores como o volume da solução de ião principal e concentração adicionada, a rapidez de agitação e o volume da solução em que os eléctrodos estavam originalmente mergulhados, contribuem para o valor da velocidade de resposta atribuída aos eléctrodos. Esta limitação em determinar a velocidade de resposta dos eléctrodos não apresenta significativas limitações pois em aplicações analíticas concretas é sempre a velocidade de resposta de toda a montagem que condiciona o ritmo a que as determinações podem ser executadas.

Para a determinação deste parâmetro, adicionaram-se, de forma rápida, com uma pipeta automática, volumes muito pequenos de uma solução muito concentrada do ião a que o eléctrodo era sensível, a um volume, também reduzido, de solução onde se mergulhavam os eléctrodos, efectuando-se o registo gráfico das variações de potencial obtidas com as variações de ião primário na solução.

O tempo de resposta de um ESI, é definido pela IUPAC [9] como o tempo que demora um par de eléctrodos (eléctrodo selectivo e eléctrodo de referência) a adquirir uma diferença de potencial, que difera 1 mV do valor de equilíbrio, supondo uma variação instantânea de actividade. Atendendo a que a velocidade de resposta dos eléctrodos era muito elevada, utilizou-se como critério de estabilização, uma variação de potencial não superior a 0,2 mV.

2.4.4 - Dependência do potencial dos eléctrodos selectivos com o pH das soluções

É importante quando se utiliza um eléctrodo selectivo, que possíveis variações de pH das soluções em que se encontram imersos, não alterem o valor do respectivo potencial quando mergulhado numa solução de concentração constante de ião primário.

É desejável, tanto quanto possível que a resposta do eléctrodo seja independente do pH num intervalo, desta grandeza, tão amplo quanto possível, para não ser necessário recorrer à tamponação do pH das soluções.

A influência que a variação do pH provoca na resposta de um ESI, consiste na interferência dos iões H^+ e OH^- (diagramas de Reilley), foi realizada provocando variações crescentes do pH em soluções de ião principal, a diferentes concentrações, sempre com força iónica ajustada a um determinado valor.

Após a calibração do eléctrodo de vidro, e conjuntamente com este e o eléctrodo de referência eram introduzidos os eléctrodos indicadores (normalmente

dois) num volume de solução que continha o ião principal (aproximadamente de 200 cm³), o ajustador de força iónica e ácido nítrico, para realizar o ajuste prévio da solução a um pH próximo de 1 unidade. O pH desta solução era alterado, por adição de pequenos volumes de uma solução de NaOH saturada, de modo a serem somente atribuíveis às variações de pH, as modificações que foram detectadas nos eléctrodos selectivos.

A solução que continha o ião principal, apresentava força iónica ajustada a 0,2 M e não 0,1 M como os restantes ensaios de avaliação dos eléctrodos, procedendo deste modo, eram menores as variações na força iónica após adicionar NaOH.

2.4.5 - Coefficientes de selectividade potenciométricos

Os coeficientes de selectividade potenciométricos (K^{POT}), traduzem uma medida da capacidade que um eléctrodo tem de distinguir diferentes iões na mesma solução, sendo o seu potencial dependente não só da concentração de ião principal existente em solução, mas também de outras espécies presentes, como ficou referido anteriormente (2.4.1). E esta dependência vem traduzida pela equação de Nernst modificada.

Os valores de K^{POT} dependem de inúmeros factores de caracter experimental, como por exemplo se é usado o método das soluções separadas ou misturadas, das concentrações de ião principal e interferente nas soluções e o estado físico das membranas, pelo que só nos dão uma indicação da ordem de grandeza da interferência.

A determinação do K^{POT} , em relação a alguns iões permite realizar a avaliação da extensão das interferências e pode ser feita utilizando o método das soluções misturadas [9], mantendo fixa a concentração do ião primário. Este método, baseia-se na medição da diferença de potencial entre o eléctrodo selectivo e

o eléctrodo de referência quando mergulhados em soluções de concentração variável do ião interferente (B), mantendo constante a concentração do ião primário (A).

Após o traçado da curva correspondente à determinação efectuada, obtém-se um gráfico em função da logaritmo da concentração do ião interferente, a partir do qual se realizava a determinação do valor para o K^{POT} . No caso de usar força iónica ajustada, sem que tenha qualquer influência no potencial do eléctrodo e considerando somente a existência da interferência de ião, a equação de Nernst modificada assume a seguinte forma:

$$E_1 = \text{const}' + \frac{2303RT}{Z_A F} \log K_{A,B}^{\text{POT}} (c_B^{\frac{z_A}{z_B}})$$

Considerando por outro lado, a existência somente do ião primário e igualmente com força iónica ajustada, a equação vem expressa do seguinte modo:

$$E_2 = \text{const}' + \frac{2303RT}{Z_A F} \log c_A$$

O K^{POT} é determinado procurando a actividade do ião interferente que, na ausência do ião primário ($c_A = 0$) provoca a mesma diferença de potencial, que uma actividade fixada do ião primário c_A (na ausência do ião interferente), isto é, que satisfaz a $E_1 = E_2$, com E_1 e E_2 definidos pelas equações anteriores. A intercepção da extrapolação dos dois segmentos lineares da curva obtida na representação gráfica vai indicar os valores de c_B que vão ser usados para calcular $K_{A,B}^{\text{POT}}$ a partir da igualdade:

$$\log K_{A,B}^{\text{POT}} (c_B^{\frac{z_A}{z_B}}) = \log c_A$$

ou seja:

$$K_{A,B}^{\text{POT}} = \frac{c_A^{z_A}}{c_B^{z_B}}$$

Em particular, se $z_A = z_B$, a equação anterior assume a forma:

$$K_{A,B}^{\text{POT}} = \frac{c_A}{c_B}$$

Encontra-se referido por Pungor [10], para eléctrodos de membrana cristalina, que o coeficiente de selectividade potenciométrico $K_{A,B}^{\text{POT}}$ pode ser previsto pela razão dos produtos de solubilidade do sal existente na membrana do eléctrodo e do sal do ião interferente, o que é dado pela igualdade seguinte:

$$K_{A,B}^{\text{POT}} = \frac{K_{so}(\text{Ag A})}{K_{so}(\text{Ag B})}$$

2.5 - Características de Funcionamento dos Detectores Tubulares

Os parâmetros a determinar para os detectores potenciométricos tubulares foram, em geral, os mesmos que foram descritos para os eléctrodos de configuração convencional, a metodologia de avaliação foi adaptada às condições de utilização para que foram construídos.

Para os detectores potenciométricos tubulares destinados a serem incorporados em montagens FIA, não existe uma metodologia bem estabelecida para fazer a avaliação das suas características de funcionamento, ao contrário do que acontece com os eléctrodos selectivos de configuração convencional.

Como se pretende comparar os detectores tubulares em condições semelhantes às dos eléctrodos de configuração convencional, que incorporam as

mesmas membranas sensoras, procurou-se utilizar uma metodologia de avaliação, o mais parecida possível, com a que foi usada para a determinação dos parâmetros de calibração dos eléctrodos selectivos de configuração convencional, mas realizando sempre as medidas em fluxo contínuo.

Deste modo, a avaliação das características de funcionamento dos detectores tubulares foi realizada com uma montagem de baixa dispersão, de modo a reduzir ao mínimo a influência da montagem FIA em que se encontra inserido, sendo a concentração do ião primário no troço de amostra no acto da intercalação semelhante à que atinge o detector.

2.5.1 - Montagem FIA usada

Para a avaliação das características de funcionamento dos detectores tubulares construídos usou-se a montagem de baixa dispersão, que se representa na Fig. 2.5.1.

Uma vez fixado este tipo de montagem, foram optimizados os outros parâmetros, o que implicou a realização de um certo número de ensaios, com o objectivo de seleccionar as melhores condições de operação para cada tipo de detectores potenciométricos construídos e avaliar a influência do caudal da solução transportadora e do volume de injeção sobre a resposta do detector. Com esta finalidade, ensaiaram-se diversos valores do caudal da solução transportadora e diferentes volumes de injeção.

Adicionalmente, determinou-se a influência destes parâmetros na dispersão do sistema, quando se efectuava o seu cálculo, seguindo o procedimento descrito em [8] a partir da equação:

$$\log D = \frac{H_0 - H^*}{S}$$

onde S é o valor experimental do declive de curva de calibração do detector, traçada imediatamente antes, H_0 é a altura do pico, expresso em mV para uma medição sem dispersão no sistema (obtido quando se bombeia no transportador o ião principal na concentração que se está a ensaiar e o ajustador de força iónica) e H^* é a altura do pico (em mV) para uma medição com dispersão e na mesma concentração.

Usando as condições experimentais escolhidas para cada caso, determinaram-se as mesmas características de funcionamento que para os eléctrodos de configuração convencional, nomeadamente o L.I.R.L., o declive das curvas de calibração traçadas, a dependência do potencial dos detectores com o pH das soluções e os coeficientes de selectividade potenciométricos em relação a alguns iões interferentes, exceptuou-se a determinação do L.P.D. e a velocidade de resposta.

2.5.2 - Limite inferior de resposta linear, "Const" da equação de Nernst modificada e declive

A avaliação destes parâmetros foi feita usando a montagem FIA representada Fig. 2.5.1. Utilizando como transportador da amostra, uma solução constituída pelo ajustador de força iónica, (a que nos respectivos capítulos se irá fazer referência), e pelo ião principal, tendo este a função de estabilizar o valor do potencial correspondente à linha de base dos detectores e diminuir a solubilização contínua do

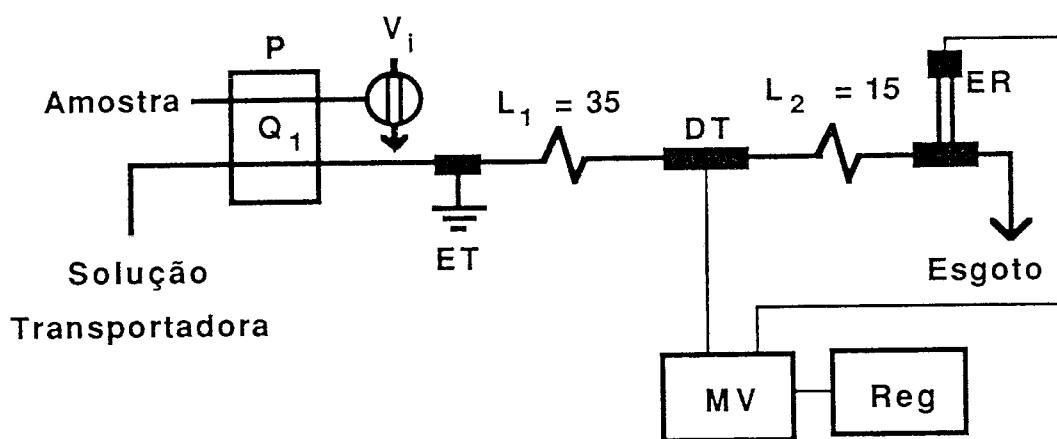


Fig. 2.5.1 - Montagem FIA de baixa dispersão utilizada na avaliação dos parâmetros de calibração dos detectores tubulares construídos. (P) Bomba peristáltica; (Vi) Válvula de injeção; (ET) Contacto de ligação à terra; (Li) comprimento do tubo (cm); (DT) eléctrodo tubular; (ER) eléctrodo de referência; (MV) Decimilivoltímetro; (Reg) registador; (Q1) caudal.

sensor, no fluido transportador. As soluções padrão de ião principal injectadas, eram soluções de força iónica ajustada, com o mesmo electrólito do transportador.

Efectuou-se o traçado das curvas de calibração, obtidas por injeção no sistema de fluxo de soluções de diferente concentração no ião principal e registando, para cada uma delas, o correspondente sinal analítico.

A determinação do L.I.R.L., foi efectuada do mesmo modo que para a avaliação deste parâmetro para os eléctrodos de construção convencional (ver 2.4.1 e Fig. 2.4.1). No entanto, não se realizou para os eléctrodos tubulares a determinação do L.P.D, devido às dificuldades experimentais em determinar o ponto de intercepção das extrapolações das partes lineares das curvas de calibração, como se descreve nos respectivos capítulos.

2.5.3 - Estabilidade e reprodutibilidade dos potenciais

A estabilidade apresentada pelos detectores tubulares ao longo de um dia de trabalho, foi determinada efectuando calibrações periódicas, na zona de resposta linear do detector tubular. Estas calibrações foram realizadas injectando soluções com diferentes concentrações do ião principal, com os valores de potencial correspondentes ao máximo de cada pico elaboraram-se as respectivas rectas de calibração, para as quais se determinava o declive e o valor de "Const" da equação de Nernst modificada e o coeficiente de correlação dos valores experimentais.

Tal como para os eléctrodos convencionais, também para os detectores tubulares se determinou, por interpolação nas curvas de calibração correspondentes à zona de resposta linear, o potencial para uma concentração de ião principal (10^{-3} M), com a finalidade de avaliar a reprodutibilidade dos potenciais nas várias curvas de calibração efectuadas ao longo de um dia de trabalho.

A reprodutibilidade de resposta dos detectores tubulares, foi determinada, calculando o desvio padrão dos resultados obtidos ao injectar repetidamente uma mesma solução de concentração conhecida.

2.5.4 - Velocidade de resposta dos detectores tubulares

A velocidade de resposta dos detectores tubulares foi avaliada medindo o tempo que, a resposta do eléctrodo demorava a atingir um potencial de 63% e 95% do estado estacionário. Estes valores, já tinham sido anteriormente usados por outros autores [11, 12], o que justificou a sua escolha.

Usando a montagem FIA de baixa dispersão representada na Fig. 2.5.1, fixou-se um volume de injeção suficientemente grande para se atingir praticamente o estado estacionário e para cada caudal injectaram duas soluções de ião primário de concentração diferente. A partir do registo gráfico obtido determinava-se o tempo que demorava a atingir um potencial igual a 63% e 95% do correspondente ao estado estacionário.

Atendendo a que, mesmo usando um sistema FIA de baixa dispersão a membrana do detector tubular não ficava instantaneamente em contacto com a solução injectada, a velocidade de resposta do detector traduz a velocidade de resposta da montagem FIA com o detector incorporado.

2.5.5 - Avaliação da influência do pH

Para o estudo da influência do pH das soluções injectadas sobre a resposta dos detectores potenciométricos construídos, e deste modo conhecer o intervalo em que o sinal analítico fornecido pelos detectores permanecia constante, efectuou-se o traçado dos diagramas de Reilley, utilizando uma montagem FIA semelhante à que

se encontra referida na literatura, para a avaliação deste parâmetro em detectores sensíveis a nitrato [13] (Fig. 2.5.2).

Num recipiente de grande volume, que continha uma solução com determinada concentração do ião principal, ajustador de força iónica e ácido nítrico, de modo que o pH fosse cerca de 1 unidade, colocava-se um eléctrodo de vidro previamente calibrado e um eléctrodo de referência, para controlar o pH. À solução nele contida adicionava-se hidróxido de sódio saturado.

Sempre que, era provocada uma variação de pH na solução contida no referido recipiente, procedia-se à sua injeção no sistema de fluxo. Com a finalidade que a concentração da solução a injectar se mantivesse mais ou menos constante durante esta avaliação, procurava-se que o seu volume fosse grande e a solução de NaOH adicionada era saturada. Além disso, realizava-se uma recirculação da mesma através da válvula de injeção. Deste modo, a variação de volume que se verificava era mínima, considerando-se por isso desprezável.

Do mesmo modo que foi referido anteriormente para os eléctrodos convencionais, também para os detectores tubulares a solução contendo o ião principal tinha força iónica ajustada a 0,2 M.

Os diagramas obtidos, nesta avaliação, eram referidos como uma avaliação do potencial dos detectores potenciométricos tubulares em relação ao pH da solução, no instante em que é produzida no sistema e não em relação ao pH em contacto com as paredes do detector.

2.5.6 - Coefficientes potenciométricos de selectividade

Do mesmo modo que foi referido para os eléctrodos de configuração convencional, também é importante a determinação dos coeficientes potenciométricos de selectividade, para os detectores de configuração tubular.

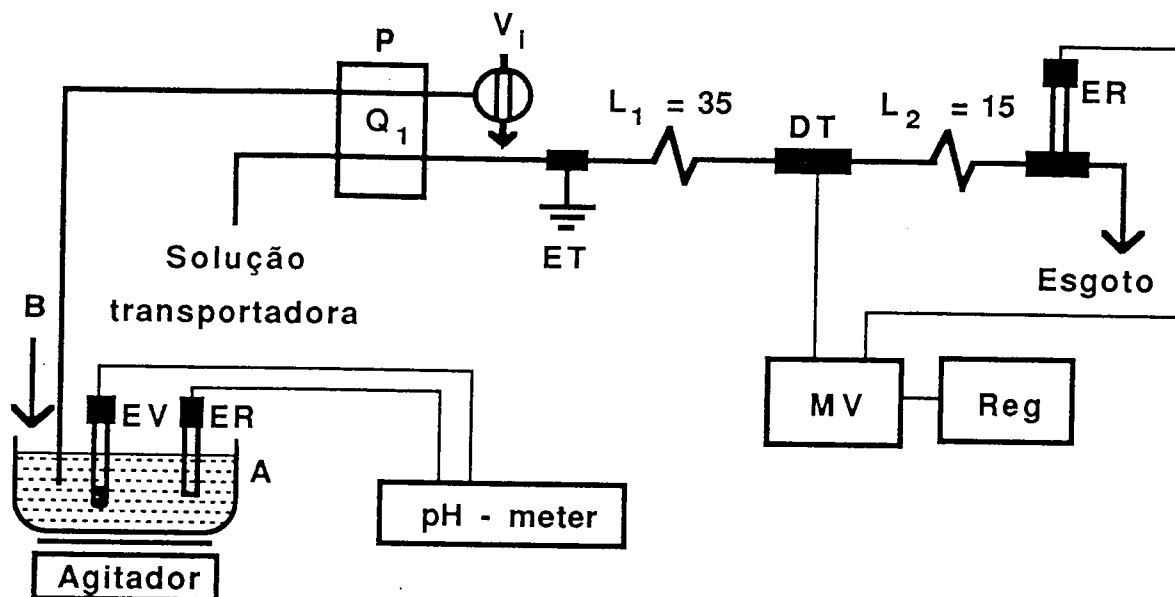


Fig. 2.5.2 - Montagem FIA utilizada para a determinação da influência do pH nos valores de potencial dos detectores tubulares construídos. (P)- Bomba peristáltica; (Vi) Válvula de injeção; (Li) comprimento de tubo (cm); (ET) Contacto de ligação á terra; (DT) Detector tubular; (ER) Eléctrodo de referência; (EV)- Eléctrodo de vidro, sensível ao protão; pH meter para medir o pH; (A) reservatório contendo a amostra com concentração constante de ião principal; (B) solução saturada de NaOH para elevar o pH.

Na avaliação deste parâmetro, procurou-se reproduzir condições experimentais semelhantes às usadas na determinação da selectividade dos eléctrodos convencionais, pelo método das soluções misturadas, em que se mantém fixa a concentração do ião principal e se varia a concentração do ião interferente.

O procedimento seguido, consiste na injeção de soluções com concentração constante do ião principal, com força iónica ajustada e concentrações crescentes no ião interferente de modo a abranger uma gama de concentrações suficientemente ampla para determinar o parâmetro pretendido. Com os valores de potencial correspondentes ao máximo de cada pico obtido elaborava-se um gráfico de potencial em função do logaritmo da concentração do ião interferente, realizando-se o cálculo dos coeficientes potenciométricos de selectividade do modo referido anteriormente em 2.4.5.

2.6 - Aplicação dos Detectores Tubulares à Determinação de Constituintes em Produtos Alimentares

Com a finalidade de exemplificar a aplicabilidade dos detectores tubulares construídos e deste modo contribuir para a sua avaliação de forma mais completa, desenvolveram-se montagens FIA destinadas a realizar a determinação constituintes em produtos alimentares, por pseudo titulação FIA e por potenciometria directa.

Na medida em que os detectores tubulares construídos não alteravam as características hidrodinâmicas do fluxo também foi avaliada a sua aplicabilidade em determinações biparamétricas sequenciais.

2.6.1 - Desenvolvimento e otimização das Montagens FIA

Inicialmente, começou-se por escolher o método analítico que iria servir de base ao procedimento automático, tendo depois sido construídas e testadas diferentes montagens, com a finalidade de seleccionar a que permitia efectuar, com maior eficácia a determinação pretendida. Efectuava-se então uma avaliação previa da montagem, procurando obter os valores aproximados para cada parâmetro do sistema, de modo a permitir efectuar determinações no intervalo de concentrações em que a espécie a determinar se encontrava presente no produto alimentar em estudo. Finalmente era realizada a otimização pelo método univariante, ou seja, variando cada um dos parâmetros independentemente e fixando os restantes com o objectivo de, sem comprometer a qualidade dos resultados fornecidos pelo sistema, obter o melhor ritmo de amostragem e com o mínimo consumo de reagentes.

No caso, de se efectuarem determinações biparamétricas sequenciais, o procedimento era semelhante, sendo importante ao seleccionar os parâmetros do sistema, estabelecer um compromisso entre os requisitos necessários aos dois processos de detecção usados, de modo a permitir efectuar a determinação de cada uma das espécies no intervalo de concentração em que se encontram nas amostras.

2.6.2 - Avaliação da precisão e exactidão da metodologia desenvolvida

A exactidão dos resultados obtidos por FIA foi avaliada por comparação com os resultados fornecidos pelo método de referência. Estabeleceu-se uma relação do tipo $C_f = C_o + S C_r$ entre os resultados obtidos por FIA (C_f) e os obtidos pelos métodos de referência (C_r). Os valores de C_o , S e o coeficiente de correlação r , obtidos deste modo davam a indicação da concordância entre os dois métodos.

Para cada determinação, é apresentada uma Tabela onde constam os resultados obtidos pelas duas metodologias e o respectivo desvio relativo, expresso em percentagem, que foi calculado pela expressão $[(C_f - C_r) / C_r] / 100$.

A precisão dos valores de concentração obtidos com as metodologias FIA desenvolvidas foi efectuada realizando 12 injeções sucessivas, de uma ou mais amostras com concentração da espécie ou espécies a determinar geralmente próximas do valor médio do intervalo de concentrações analisado. Posteriormente, calculou-se a concentração correspondente a cada sinal registado por interpolação na respectiva curva de calibração e a partir desses valores o respectivo desvio padrão relativo. Para efeitos de comparação realizaram-se igualmente doze determinações pelo método de referência e o cálculo do desvio padrão relativo.

2.6 -Referências Bibliográficas

- [1] M.A.R.P. Barros, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Port. Electrochim. Acta*, **1**, 277 (1983).
- [2] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, A.A.S.C. Machado, J.L.F.C. Lima e J.M. Paulis, *Quim. Anal.*, **6**, 278 (1987).
- [3] P.L. Bailey, *Analysis with Ion Selective Electrodes*. Heyden & Sons, London, (1976) pp. 76-104.
- [4] D. Midgley e K. Torrance "Potentiometric Water Analysis", Wiley & Sons, Chichester, U.K. (1978).
- [5] N. Lakshminarayanaiah, "Membrane Electrodes", Academic Press, Nova Iorque (1976).
- [6] W.E. van der Linden e R. Oostervink, *Anal. Chim. Acta*, **101**, 419 (1978).
- [7] J.L.F.C. Lima e L.S.M. Rocha, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 127 (1990).
- [8] M. Trojanowicz e W. Matuszewski, *Anal. Quim. Acta*, **138**, 71 (1982).
- [9] IUPAC, Analytical Chemistry Division of Analytical Nomenclature. Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.* **48**, 129 (1976).
- [10] E. Pungor e K. Toth, *Anal. Chim. Acta* **47**, 291 (1969).
- [11] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J.M. Paulis, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Anal. Quim. Acta*, **164**, 147 (1984).
- [12] J.F. Van Staden, *Anal. Quim. Acta*, **179**, 407 (1986).
- [13] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado e J.M. Paulis, *Anal. Lett.*, **18**, 2291 (1985).

CAPÍTULO 3

ELÉCTRODOS SENSÍVEIS A CATIÃO PRATA (I) E A ANIÃO SULFURETO

3 - ELÉCTRODOS SENSÍVEIS A CATIÃO PRATA (I) E A ANIÃO SULFURETO

3.1 - Introdução

Como ficou referido no Capítulo 1 deste trabalho, a exequibilidade dos detectores tubulares para FIA, com membrana cristalina homogénea, construídos com a finalidade de serem rigidamente fixados às montagens, sem distorcer as características hidrodinâmicas do fluxo, que se visa desenvolver no âmbito deste trabalho, depende fortemente do processo de construção dos eléctrodos convencionais correspondentes. Assim, justifica-se que se tenha iniciado o trabalho pelo desenvolvimento de um processo de construção de eléctrodos de configuração convencional sensíveis a catião prata (I) e a anião sulfureto, sem solução de referência interna e que se tenha realizado a avaliação das suas características de funcionamento.

Encontram-se referidas na literatura, várias formas de construção de eléctrodos de configuração convencional, baseados em sais inorgânicos [1 - 3], residindo as principais diferenças entre estes eléctrodos, para a mesma espécie, na construção da membrana e no contacto interno com a mesma.

Inicialmente, o contacto entre a superfície interior da membrana e o cabo do eléctrodo começou por ser feito, por intermédio de uma solução de referência interna e de um eléctrodo de referência interno. No entanto, trabalhos posteriores

com ESIs, referem o uso de contacto interno sólido com a membrana, podendo este ser realizado, mergulhando o fio de prata na superfície interna da membrana, ou estabelecendo contacto com a superfície da membrana, por pressão mecânica ou usando um material adesivo, como uma resina epoxídica contendo prata finamente dividida. Outros materiais têm sido usados para estabelecer contacto directo como mercúrio e a platina [4].

Nas membranas dos eléctrodos cristalinos, a espécie activa é um componente, que tem por finalidade transportar a corrente ou controlar a concentração do ião que transporta a corrente, através do equilíbrio do produto de solubilidade à superfície da membrana. A solução da amostra não está envolvida numa transferência de electrões [2].

As membranas podem ser homogéneas ou heterogéneas. Consistindo as membranas homogéneas inteiramente de material ou materiais activos prensados ou maquinados no formato de membrana requerido, geralmente um disco. As membranas heterogéneas consistem geralmente, no mesmo material activo, que das correspondentes membranas homogéneas, disperso numa matriz inerte, que pode ser borracha de silicone, PVC, polietileno, resina epoxídica não condutora, etc.

A substância geralmente utilizada como sensor nos eléctrodos sensíveis a catião prata (I) e a anião sulfureto é o sulfureto de prata [1 - 3, 5]. Apresentando este óptimas características para ser usado como sensor, devido à sua boa condutividade e baixo produto de solubilidade [6]. Além disso, apresenta excelente resistência à oxidação e redução e sendo facilmente aglotinável pode facilmente constituir membranas por prensagem.

Na construção de eléctrodos de membrana cristalina heterogénea com sensor de Ag_2S , têm sido utilizadas várias técnicas, em que se empregaram diversos suportes, como por exemplo: borracha de silicone [7], polietileno [8], resina epoxídica não condutora [9].

No que respeita à construção de membranas cristalinas homogéneas é frequente utilizar uma técnica de prensagem para aglutinar o sensor sólido, o que por exemplo é referido em [1, 2, 5, 10].

Na medida em que se procurava um processo de construção de detectores tubulares com membrana cristalina homogénea e sem solução de referência interna, os ESIs construídos também obedeceram a estas características, sendo as membranas obtidas por prensagem de Ag_2S e o contacto metálico interno feito por uma lâmina de prata e uma resina epoxídica contendo prata finamente dividida. Neste capítulo, descreve-se o trabalho de construção e avaliação dos ESIs, sensíveis a catião prata (I) e ao anião sulfureto.

3.2 - Parte Experimental

3.2.1 - Aparelhagem e eléctrodos

Para todas as determinações efectuadas com os eléctrodos cuja construção se refere neste capítulo, usou-se o tipo de aparelhagem anteriormente referida no Capítulo 2.

Os ensaios para avaliar as características de funcionamento dos ESIs foram realizadas num vaso de parede dupla e nas condições referidas no Capítulo 2, excepto os ensaios que envolviam a determinação do L.I.R.L. e do L.P.D. dos ESIs quando a responder a catião prata (I). Devido aos fenómenos de adsorção de catião prata (I) às paredes dos recipientes, se darem em maior extensão no vidro do que em material de teflon [11, 12], os ensaios foram realizados num vaso de teflon, o que obrigou a que as determinações fossem efectuadas à temperatura ambiente.

3.2.2 - Reagentes e soluções

A solução padrão de AgNO_3 0,100 M usada foi preparada a partir de ampolas Titrisol (Merk, Art. 9964). Sendo as soluções de menor concentração, preparadas a partir desta por diluição rigorosa.

As soluções padrão de sulfureto, eram preparadas numa solução tampão anti-oxidante de sulfureto, designada abreviadamente por SAOB, que corresponde à expressão inglesa de "Sulphide Anti-Oxidante Buffer". Nos ensaios de avaliação da resposta dos ESIs, relativamente ao anião sulfureto, é usado SAOB com duas composições diferentes, contendo 20 ou 40 g dm^{-3} de ácido ascórbico e 1 M em NaOH. As soluções padrão de sulfureto foram obtidas a partir de soluções de sulfureto de sódio aproximadamente 0,1 M, preparadas de novo diariamente e tituladas com uma solução padrão de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ com concentração $0,1000 \pm 0,0005$ M (Orion 94-82-06).

3.2.3 - Preparação das membranas

Nos eléctrodos construídos, o sulfureto de prata utilizado como sensor foi obtido conforme descrito em [9] e que é análogo ao descrito por Ruzicka [13]. A uma solução de nitrato de prata 0,1 M, adicionou-se lentamente igual volume de sulfureto de sódio com aproximadamente a mesma concentração, mediante agitação enérgica. O precipitado formado foi mantido em agitação durante meia hora, após repouso e decantação do líquido, lavou-se várias vezes com água bidesionizada e filtrou-se. O sólido obtido, foi seco durante 24 horas em estufa a cerca de 100°C . Finalmente, foi triturado em almofariz de ágata e conservado ao abrigo da luz, em excicador com gel de sílica.

As membranas foram obtidas por prensagem a $19.000 \text{ kg cm}^{-2}$ de 0,25g de sensor, como vem referido no Capítulo 2.

3.2.4 - Construção dos eléctrodos

Para a construção dos eléctrodos, procedeu-se conforme descrito anteriormente (Capítulo 2). Após a construção, parte das unidades foram reservadas para a avaliação da sua resposta a catião prata (I) e as restantes foram destinadas à avaliação da resposta a anião sulfureto. As unidades foram polidas com papel de polimento e colocadas em solução de condicionamento, sendo esta constituída por AgNO_3 10^{-3} M, para as unidades reservadas à avaliação da sua resposta a catião prata (I) e por uma solução de Na_2S 10^{-3} M em SAOB, para as unidades reservadas à avaliação da resposta a anião sulfureto. Os eléctrodos para responder a catião prata (I), necessitavam de um período de condicionamento inicial em solução 10^{-3} M de catião prata (I), de apenas algumas horas, enquanto que, para preparar os eléctrodos para responderem ao anião sulfureto, era necessário um período de condicionamento mais longo em solução de SAOB e sulfureto 10^{-3} M, podendo este variar entre dois a três dias.

Entre as calibrações, quando não estavam a ser utilizados para as medições, os eléctrodos foram conservados em soluções de catião prata (I) ou de anião sulfureto em SAOB com concentrações cerca de 10^{-3} M em ião principal ou mesmo ao ar, ao abrigo da luz, para períodos mais longos.

3.3 - Resultados e Discussão da Resposta ao Catião Prata (I)

3.3.1 - Parâmetros das curvas de calibração

A avaliação das características gerais dos eléctrodos construídos, foi efectuada pelo traçado das curvas de calibração, no intervalo de concentrações entre aproximadamente 10^{-7} e 10^{-1} M em catião prata (I), em soluções com força iónica ajustada a 0,1 M com KNO_3 .

Representa-se na Fig. 3.3.1 a curva de calibração típica para os eléctrodos construídos. Os parâmetros de calibração obtidos encontram-se indicados na Tabela 3.3.1.

O valor obtido para o declive da curva de calibração na zona de resposta linear, foi de 58,6 mV década⁻¹ de concentração (valor médio fornecido por duas unidades, num total de 44 calibrações), verificando-se que este valor, é apenas ligeiramente inferior ao valor teórico a 25 °C (59,2 mv década⁻¹).

O valor médio referido para "Const." (usado com o significado sugerido pela IUPAC [14] e obtido pelos cálculos referidos no Capítulo 2), foi de +801,6 mV. Sendo análogo ao referido na literatura, como por exemplo em [6]. Este valor é próximo do potencial normal do par conjugado catião prata (I)/prata, $E^\circ = +799,1$ mV [15]. A concordância de valores que se verifica, sugere que o processo de construção desenvolvido e nomeadamente a resina condutora com base de prata, garante a actividade unitária da prata metálica na membrana [16].

Conforme mostra a Fig. 3.3.1, os eléctrodos construídos apresentam nas condições experimentais utilizadas, resposta linear num amplo intervalo de concentrações em catião prata (I), já que o L.I.R.L. é de $4,2 \times 10^{-6}$ M. O valor exacto encontrado tanto para o L.I.R.L. como para o L.P.D. variava ligeiramente de

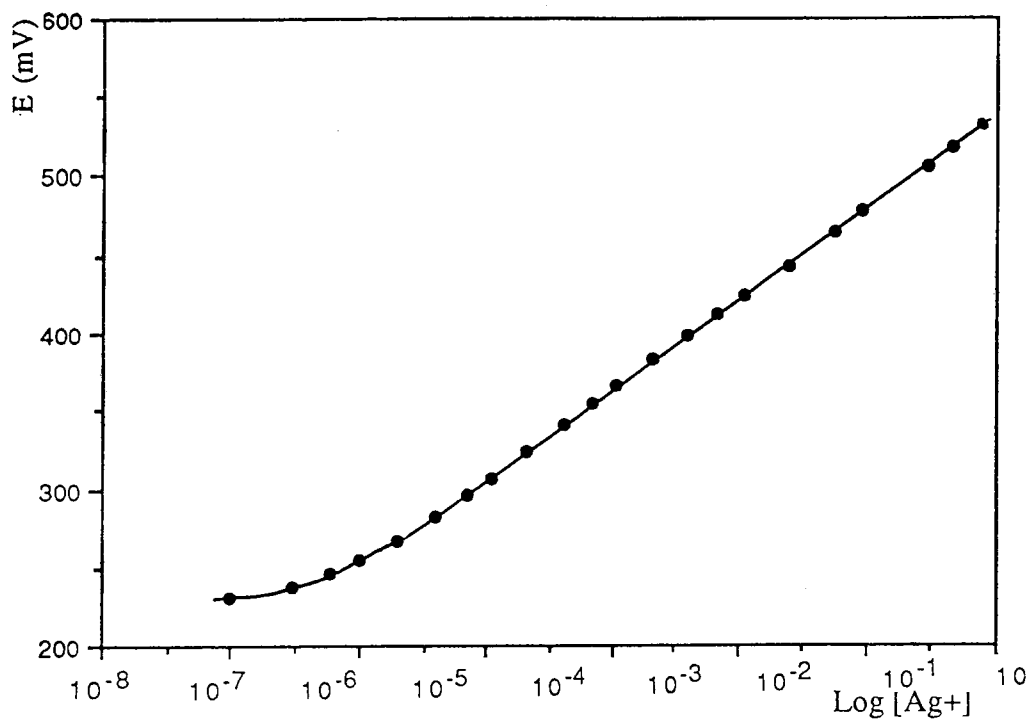


Figura 3.3.1 - Curva de calibração típica para a resposta ao catião prata (I) do eléctrodo com membrana de sulfureto de prata (I), em soluções de AgNO₃ com força iónica ajustada com KNO₃ (I = 0,1 M).

Tabela 3.3.1 - Características gerais de funcionamento para os eléctrodos selectivos construídos sensíveis a catião prata (I)^{a)}.

L.I.R.L. (<u>M</u>)	4×10^{-6}
L.P.D. (<u>M</u>)	9×10^{-7}
Declive (mV/dec. conc.) ^{b)}	$58,6 \pm 0,5$
"Const" ^{c)}	$801,6 \pm 1,3$
Reprodutibilidade (mV/dia)	$\pm 0,5$
Velocidade de resposta (Seg.) ^{d)}	10

- a) Ensaios realizados numa solução com força iónica ajustada a 0,1 M (KNO₃);
b) Valor médio fornecido por duas unidades num total de 44 ensaios; c) "Const" da equação de Nernst modificada expressa relativamente ao E.N.H., em mV; d) Critério de estabilidade foi de ($\pm 0,2$ mV).

unidade para unidade, ou até em calibrações repetidas com a mesma unidade (Tabela 3.3.2), pelo que o valor numérico mencionado apenas tem por fim indicar uma ordem de grandeza.

Os valores obtidos são condicionados pelas condições experimentais utilizadas, já que se verificam dificuldades em obter soluções padrão muito diluídas (inferiores a 10^{-6} ou 10^{-7} M), sendo necessário usar água de elevada pureza, reagentes muito puros e técnicas de medição rigorosas. No caso de soluções de catião prata (I), a adsorção deste catião às paredes dos recipientes e dos eléctrodos mergulhados nas soluções [11, 12], é outro fenómeno que afecta as concentrações das soluções deste catião. Para concentrações relativamente elevadas, o erro introduzido é desprezável [12, 17], o mesmo não acontecendo para os ensaios realizados com soluções muito diluídas [18].

Para diminuir os referidos fenómenos de adsorção, o vaso de teflon e a zona do eléctrodo de referência que ia estar em contacto com a solução, foram deixados em HNO_3 a 25% durante algumas horas e o eléctrodo indicador foi deixado em água bi-desionizada.

O valor referido, por exemplo por Bailey [1] para o L.I.R.L. é de 2×10^{-6} M, sendo ligeiramente inferior ao obtido na avaliação dos ESIs construídos, ao estudar a resposta a catião prata (I) ($4,2 \times 10^{-6}$ M), esta pequena diferença deve-se provavelmente às diferentes condições experimentais em que foram efectuados os ensaios. No que respeita ao limite de detecção, este conceito ao contrário do L.I.R.L. é mais ambíguo, não sendo definido sempre do mesmo modo. Por isso, o valor referido por Bailey de 10^{-7} M, não pode ser comparado com o valor de $9,0 \times 10^{-7}$ M, obtido para os eléctrodos construídos, pelo facto de o processo de efectuar a sua determinação ser diferente. Este autor define limite de detecção como a concentração da espécie a determinar (A), na qual o potencial do eléctrodo se desvia $18/n_A$ mV da extrapolação da porção linear da curva de calibração (sendo n a carga do ião) e não como o valor de concentração correspondente ao ponto de

Tabela 3.3.2 - Avaliação do limite inferior de resposta linear e do limite prático de detecção dos eléctrodos sensíveis a catião prata (I).

Unidade	Ensaio	Valores médios			
		L.I.R.L. (M)	L.P.D. (M)	L.I.R.L. (M)	L.P.D. (M)
1	1	4,6X10 ⁻⁶	9,0X10 ⁻⁷		
	2	3,9X10 ⁻⁶	5,5X10 ⁻⁷	4,2X10 ⁻⁶	9,0X10 ⁻⁷
2	1	4,4X10 ⁻⁶	1,6X10 ⁻⁶		
	2	3,9X10 ⁻⁶	5,5X10 ⁻⁷		

intercepção das extrapolações das partes lineares que constituem a curva de calibração (ver Capítulo 2).

3.3.2 - Reprodutibilidade de resposta

A reprodutibilidade dos potenciais dos eléctrodos, foi avaliada periodicamente pelo traçado de duas curvas de calibração, realizadas com um intervalo de duas a três horas, numa zona de concentrações correspondente à zona de resposta linear.

Na Tabela 3.3.3, apresentam-se os valores do declive S (mV década^{-1} de concentração), do coeficiente de correlação linear r , de "Const" relativamente ao E.N.H. e do potencial do eléctrodo relativamente ao eléctrodo de referência usado, para a concentração de catião prata (I) de $1,00 \times 10^{-3} \text{M}$, obtido por interpolação na curva de calibração. Os dois últimos parâmetros, foram obtidos conforme os cálculos referidos no Capítulo 2. Tendo este estudo sido realizado durante um período de cerca de 10 meses.

A boa reprodutibilidade de resposta apresentada por estes eléctrodos, permite evitar o recurso a calibrações frequentes, já que, as variações de potencial para as calibrações realizadas num mesmo dia, não excederam $\pm 0,5$ mV. Sendo notório pela análise da Tabela 3.3.3, que estas variações raramente foram atingidas, apesar das condições drásticas a que os eléctrodos eram submetidos ao efectuar esta avaliação. Efectivamente, quando usados com amostras reais em condições analíticas concretas, as variações de concentração a que os eléctrodos são submetidos são geralmente inferiores.

A avaliação da variação ao longo do tempo, da resposta dos eléctrodos e da reprodutibilidade de resposta dos eléctrodos selectivos construídos, foi feita ao longo de 10 meses, tendo-se verificado que durante este período as unidades

Tabela 3.3.3 - Reprodutibilidade de resposta para eléctrodos sensíveis a catião prata (E1 e E2)^{a)}.

Dias_Calib		Eléctrodos de prata							
		E1				E2			
		S ^{b)}	"Const" ^{c)}	r ^{d)}	E(10 ⁻³) ^{e)}	S ^{b)}	"Const" ^{c)}	r ^{d)}	E(10 ⁻³) ^{e)}
0	1	58,5	802,7	0,99995	423,2	58,4	802,5	0,99995	423,1
	2	58,1	802,1	0,99993	423,6	58,1	802,2	0,99993	423,7
11	1	58,3	802,0	0,99981	423,0	58,7	798,6	0,99983	418,4
	2	58,3	802,0	0,99984	422,9	58,4	798,7	0,99983	419,5
22	1	58,7	801,8	0,99995	421,6	58,7	800,4	0,99995	420,0
	2	58,2	800,9	0,99991	422,0	58,2	799,5	0,99991	420,6
29	1	58,8	801,0	0,99997	420,5	58,7	800,3	0,99996	419,9
	2	58,3	800,0	0,99997	421,0	58,3	799,2	0,99997	420,3
43	1	58,4	803,4	0,99999	423,9	58,3	803,5	0,99999	424,3
	2	58,2	803,1	0,99999	424,3	58,2	803,0	0,99999	424,4
56	1	58,6	801,4	0,99999	421,4	58,5	801,8	0,99999	422,0
	2	58,2	800,5	0,99998	421,7	58,4	801,6	0,99999	422,1
73	1	59,5	802,0	0,99999	419,3	59,3	802,1	0,99999	419,9
	2	59,2	801,8	0,99999	420,0	59,0	801,3	0,99999	420,2
96	1	59,9	803,2	0,99999	419,2	59,8	804,3	0,99999	420,9
	2	59,3	802,4	0,99999	420,2	59,3	803,5	0,99999	421,5
119	1	58,4	803,2	0,99999	423,9	58,3	801,2	0,99999	422,3
	2	58,2	802,7	0,99999	424,0	58,0	800,9	0,99999	422,7
153	1	58,5	802,0	0,99999	422,4	58,2	799,9	0,99999	421,1
	2	58,4	801,9	0,99999	422,6	58,2	801,0	0,99999	422,2
284	1	59,4	801,6	0,99999	419,2	59,2	801,1	0,99999	419,1
	2	59,0	800,5	0,99999	419,2	58,8	800,8	0,99998	420,2

a) Ensaios efectuados em soluções com ajuste de força iónica; b) Declive (mV/dec. concentração); c) "Const" relativamente ao E.N.H.; d) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; e) potencial do eléctrodo relativamente ao eléctrodo de referência usado para a concentração de catião prata (I) de $1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, obtido por interpolação na recta de calibração.

apresentavam características praticamente constantes, e que se mantiveram estáveis no tempo.

A renovação da membrana por polimento, quando ocorre contaminação ou simplesmente perda de qualidades por envelhecimento é importante para conseguir eléctrodos duráveis. Procedia-se ao polimento da membrana, quando as unidades apresentavam um decréscimo do valor do declive da recta de calibração ou subida do valor de L.I.R.L. Verificou-se que não havia necessidade de recorrer ao polimento frequente da membrana, porque a resposta dos eléctrodos ao catião prata (I) se mantinha constante durante períodos superiores a 1 mês. As boas características que o sulfureto de prata apresenta para ser usado como sensor [6] e a forte compactação das membranas devido ao uso de pressões de compressão muito elevadas, estão na origem das boas características de funcionamento destes eléctrodos.

3.3.3 - Velocidade de resposta dos eléctrodos

A velocidade de resposta dos eléctrodos, foi avaliada registando as variações de potencial correspondentes às alterações de concentração de catião prata (I), quando os ensaios eram realizados numa gama de concentrações dentro da zona de resposta linear do eléctrodo.

Na Fig. 3.3.2 apresenta-se o registo gráfico obtido na determinação da velocidade de resposta em condições dinâmicas dos eléctrodos selectivos com membrana de sulfureto de prata e respondendo a catião prata (I), este ensaio foi realizado segundo a metodologia experimental indicada no Capítulo 2.

No diagrama, apresentado na Fig. 3.3.2, são visíveis em alguns patamares variações bruscas, correspondentes a uma subida do potencial do eléctrodo, no momento em que se adiciona catião prata (I) e antes de ocorrer a homogeneização da solução. Devendo-se esse efeito às condições experimentais em que foi realizado

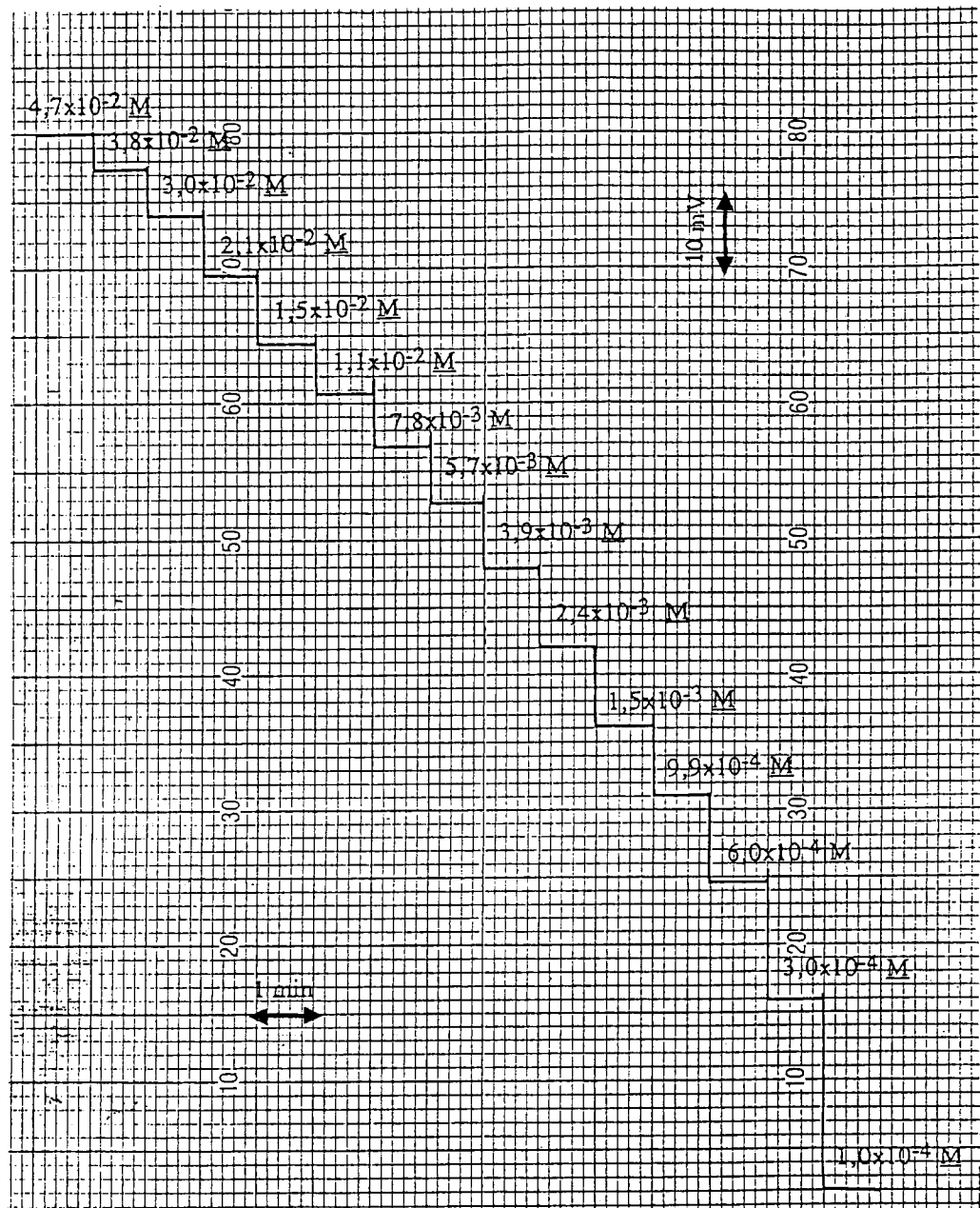


Figura 3.3.2 - Registo da variação de potencial para um eléctrodo de sulfureto de prata, obtido em solução de catião prata (I), com ajuste de força iónica com KNO_3 ($I = 0,1 \text{ M}$).

o ensaio, na medida em que estes eléctrodos apresentam uma elevada velocidade de resposta e deste modo acompanham aumentos localizados de concentração, no momento da adição da solução de catião prata (I).

Os eléctrodos sensíveis a catião prata (I), aqui apresentados têm respostas muito rápidas, tendo-se verificado que eléctrodo adquiria um potencial estável ($\pm 0,2$ mV) em cerca de 10 segundos, incluindo-se neste tempo, a homogeneização da solução. É difícil a comparação com outros eléctrodos referidos na literatura, pois geralmente, os critérios de estabilidade e as condições em que foram realizados não são os mesmos. No entanto, referem-se valores inferiores a 1 minuto para adquirir um potencial estável (± 1 mV) tanto para os eléctrodos Orion 94-16A, Philips IS550 e eléctrodos de membrana heterogénea [9], apresentando os eléctrodos construídos uma resposta mais elevada.

3.3.4 - Influência do pH no valor de potencial dos eléctrodos

Avaliou-se a influência do pH, na resposta dos eléctrodos, medindo, o potencial que forneciam estas unidades, quando imersas em soluções de concentração constante em catião prata (I), com força iónica fixada $0,2 \text{ M}$ com KNO_3 e HNO_3 e se variava o pH, por adição de volumes extremamente pequenos de solução de NaOH muito concentrada (Capítulo 2).

Na Fig. 3.3.3, representam-se os diagramas obtidos, para dois níveis diferentes de concentração, mediante o traçado da variação de potencial em função do pH da solução.

Na Tabela 3.3.4, representam-se as amplitudes dos patamares operacionais, para dois níveis diferentes de concentração, 10^{-1} e 10^{-3} M .

Na zona de pH inferior a 2 unidades, ocorre um decréscimo dos valores de potencial das unidades com a diminuição do pH, que é semelhante para as duas concentrações de catião prata (I) estudadas, encontrando-se referido na literatura

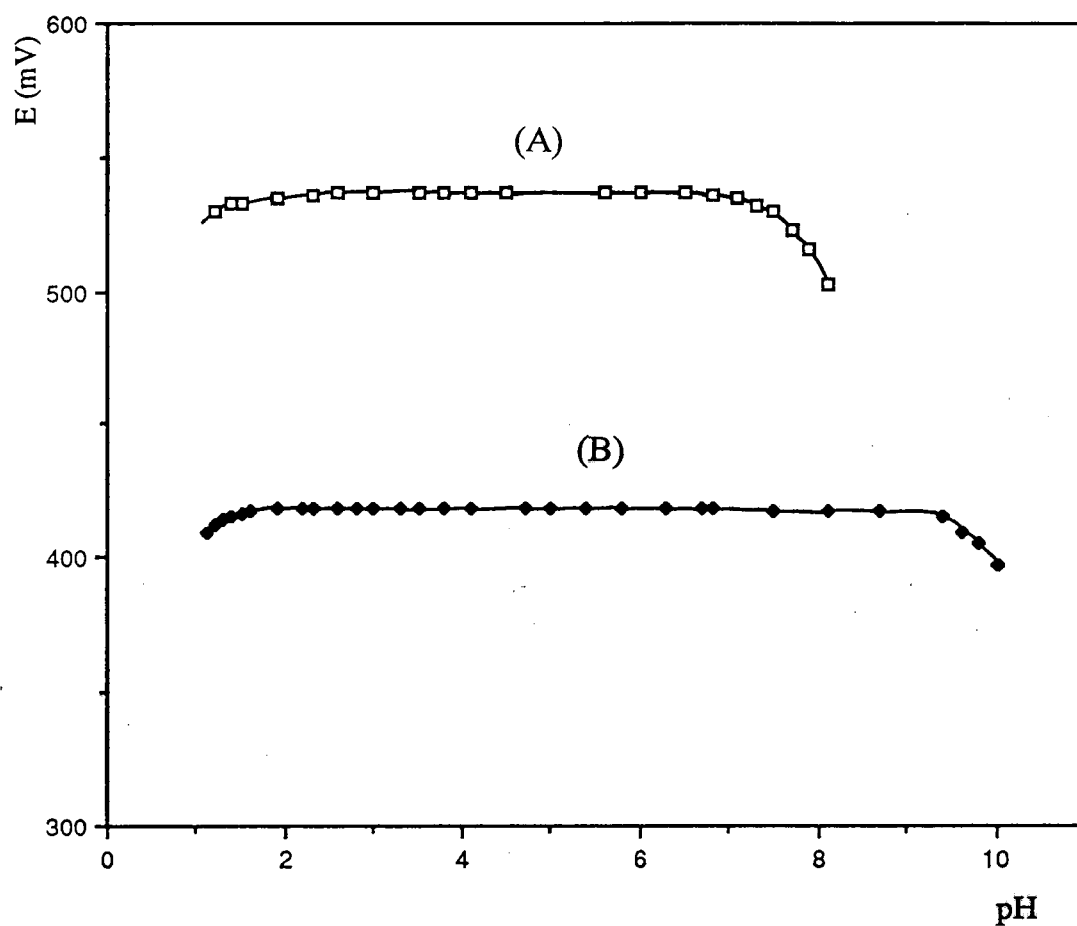


Figura 3.3.3 - Diagramas da variação de potencial dos eléctrodos com o pH das soluções, para eléctrodos sensíveis a catião prata (I), ensaiados em soluções deste catião a duas concentrações diferentes: (A) $10^{-1} M$; (B) $10^{-3} M$.

Tabela 3.3.4 - Amplitude e localização dos patamares operacionais para os diferentes eléctrodos quando ensaiados em soluções, com concentrações indicadas para o catião prata (I)^a.

Concentração do ião primário (M)	Limite inferior de pH	Limite superior de pH
$1,0 \times 10^{-3}$	2,0	9,3
$1,0 \times 10^{-1}$	2,2	7,1

a) Valores correspondentes à média de dois ensaios, efectuados, para a mesma concentração com dois eléctrodos.

que esta variação é devida ao ataque das membranas pelo catião hidrogénio, com formação de HS⁻ e H₂S [1]. Para valores de pH elevados, verifica-se um decréscimo dos valores de potencial das unidades com o aumento do pH, devido a ocorrer consumo de catião prata (I).

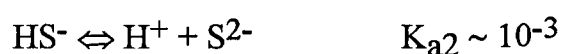
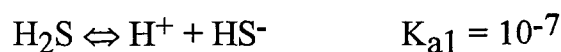
Frequentemente são omitidos na literatura os resultados referentes a este parâmetro [9, 11, 18], outros autores como por exemplo Bailey [1], referem que a amplitude do patamar do pH operacional de eléctrodos com sensor de sulfureto de prata na resposta a catião prata (I) é entre 2 e 9 unidades, sem especificar o nível de concentração a que as medidas são efectuadas.

3.4 - Resultados e Discussão da Resposta a Anião Sulfureto

3.4.1 - Parâmetros das curvas de calibração

O eléctrodo selectivo com membrana de sulfureto de prata responde também a variações na concentração de iões sulfureto em solução, na medida em que este anião, através do equilíbrio do produto de solubilidade controla a concentração de catião prata (I), presente na superfície do eléctrodo.

No entanto, testar a resposta do eléctrodo aos iões sulfureto apresenta dificuldades, pelo facto de os aniões sulfureto, estarem extensamente protonados em soluções aquosas e serem também muito susceptíveis à oxidação particularmente em solução fortemente alcalina.



A concentração de ião sulfureto está relacionada com a concentração total de sulfureto dissolvido, pelas seguintes igualdades:

$$[S^{2-}]_{TOT} = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}]$$

$$[S^{2-}] = ([S^{2-}]_{TOT} \times K_{a1} \times K_{a2}) / ([H^+] + K_{a1} [H^+] + K_{a1} \times K_{a2})$$

Na medida em que o eléctrodo de sulfureto de prata responde a variações na concentração de ião sulfureto livre, é evidente da equação anterior que variações de pH, assim como, variações de $[S^{2-}]_{TOT}$ afectam a resposta do eléctrodo.

Para a avaliação da resposta dos eléctrodos com membrana de sulfureto de prata (I) ao anião sulfureto, as calibrações foram realizadas em soluções alcalinas, para deste modo avaliar a resposta do sulfureto total, na forma de anião sulfureto livre. Como o hidrogenossulfureto é um ácido muito fraco, só em meio fortemente alcalino é que a referida fracção tem um valor elevado. Por outro lado, como em solução fortemente alcalina ocorre oxidação de sulfureto em extensão apreciável, particularmente a baixas concentrações [9, 18 - 20], é necessário, por isso, adicionar um anti-oxidante às soluções, usou-se para este fim o ácido ascórbico.

Na Fig. 3.4.1 representa-se o traçado de uma curva de calibração típica para a resposta ao anião sulfureto no intervalo entre 10^{-7} M e cerca de 10^{-2} M de soluções contendo sulfureto de sódio em NaOH 1 M e 40 mg dm⁻³ de ácido ascórbico. Escolheu-se esta composição para o SAOB por se encontrar referido na literatura, que esta é a concentração mínima de ácido ascórbico necessária para retardar a oxidação atmosférica de sulfureto em soluções de concentrações da ordem de 10^{-6} M [20].

Nos ensaios realizados com a finalidade de determinar o L.I.R.L. e o L.P.D., teve-se o cuidado adicional, de fazer borbulhar uma corrente de azoto na solução,

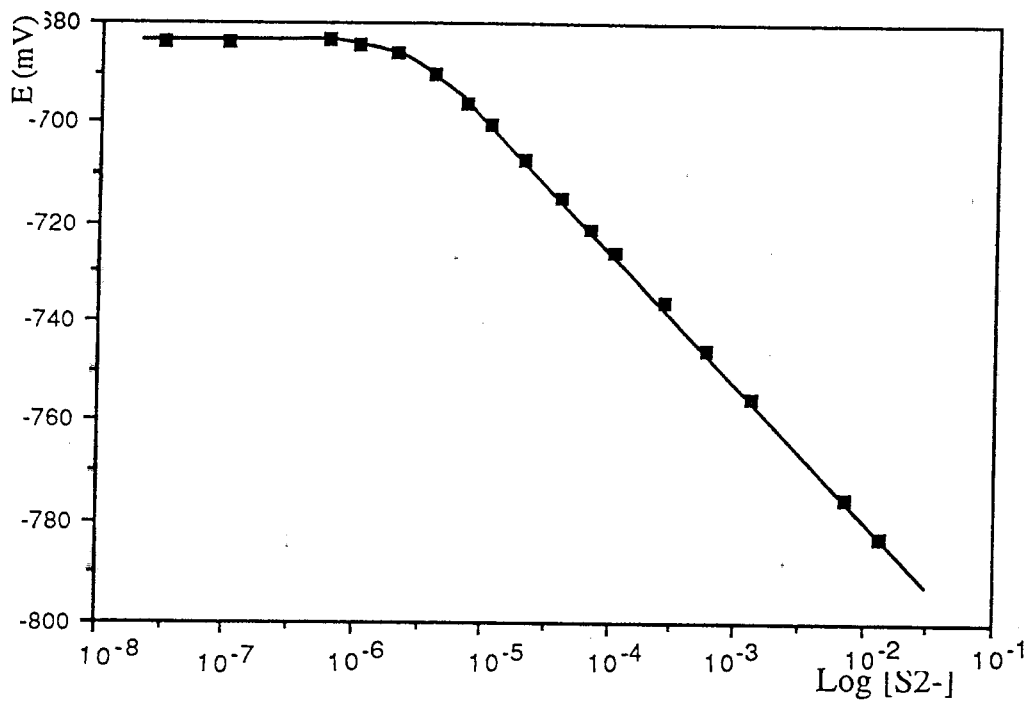


Figura 3.4.1 - Curva de calibração para eléctrodos sensíveis a anião sulfureto, em solução com NaOH 1 M e 40 g dm^{-3} de ácido ascórbico.

para manter a estabilidade da solução de sulfureto de sódio, com respeito à oxidação do anião sulfureto pelo oxigénio atmosférico e a absorção de CO_2 durante as medições [6, 18].

Para os ensaios realizados no intervalo de concentração entre 10^{-4} e 10^{-2} M de sulfureto de sódio, usaram-se soluções de SAOB, contendo NaOH 1 M e 20 mg dm^{-3} de ácido ascórbico, pois para esse intervalo de concentrações, é suficiente a adição de 20 mg dm^{-3} de ácido ascórbico, para inibir a oxidação do sulfureto [20].

Os valores respeitantes aos diferentes parâmetros de calibração obtidos encontram-se indicados na Tabela 3.4.1.

O valor médio obtido para o declive da calibração da resposta a sulfureto dos eléctrodos construídos, foi de -28,1 mV/década de concentração, sendo próximo do valor teórico previsto de - 29,4 mV/década.

O valor médio referido para "Const." relativamente ao eléctrodo de referência de AgCl/Ag saturado, foi de -834,0 mV (média dos valores obtidos para 2 unidades em 20 calibrações, realizadas em eléctrodos que apresentavam boas características de funcionamento no intervalo de resposta linear), valor que é semelhante ao encontrado por outros autores, como por exemplo em [9, 18], em calibrações realizadas em solução de SAOB com a mesma composição e efectuando os cálculos para referir ao mesmo eléctrodo de referência.

O L.I.R.L. e L.P.D. variam de um eléctrodo para outro e também variam com o tempo de vida do eléctrodo. Para a realização destes ensaios usaram-se unidades novas recentemente polidas e com período de condicionamento em SAOB de três dias. Na Tabela 3.4.2, encontram-se os valores obtidos para o L.I.R.L. e L.P.D., nos ensaios realizados com duas unidades diferentes e em duplicado.

O valor encontrado para L.I.R.L. é da ordem de grandeza do que se encontra descrito por exemplo por Bailey [1], que refere para a resposta a anião sulfureto dos

Tabela 3.4.1 - Características gerais de funcionamento para os eléctrodos selectivos construídos sensíveis a anião sulfureto.

L.I.R.L (M) a)	$2,9 \times 10^{-6}$
L.P.D. (M) a)	$1,3 \times 10^{-6}$
Declive (mV/dec. conc.) c, d)	$-28,1 \pm 1,6$
"Const" b)	-834,0
Reprodutibilidade (mV/dia) c)	$\pm 1,3$
Velocidade de resposta (Seg.) c)	20

a) Valores obtidos numa solução com NaOH 1 M e 40 g dm^{-3} de ácido ascórbico; b) "Const" da equação de Nernst modificada expresso em mV, relativamente ao eléctrodo de referência usado; c) Valores obtidos numa solução com NaOH 1 M e 20 g dm^{-3} de ácido ascórbico; d) Valor médio fornecido por duas unidades num total de 20 ensaios.

Tabela 3.4.2 - Avaliação do limite inferior de resposta linear e do limite prático de detecção dos eléctrodos sensíveis a anião sulfureto.

Unidade	Ensaio	Valores individuais		Valores médios	
		L.I.R.L. (M)	L.P.D. (M)	L.I.R.L. (M)	L.P.D. (M)
1	1	$4,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-6}$		
	2	$2,1 \times 10^{-6}$	$1,4 \times 10^{-6}$	$3,2 \times 10^{-6}$	$1,5 \times 10^{-6}$
2	1	$3,0 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^{-6}$		
	2	$4,0 \times 10^{-6}$	$1,7 \times 10^{-6}$		

eléctrodos com membrana de sulfureto de prata, L.I.R.L. de 5×10^{-6} M. No que respeita ao limite de detecção o mesmo autor refere 10^{-7} M, valor que se afasta cerca de uma década do valor de L.P.D. obtido para os eléctrodos construídos, no entanto tal como foi mencionado para a resposta a catião prata (I), não é possível fazer uma comparação entre os dois valores atendendo a que o processo usado no cálculo deste parâmetro é diferente.

3.4.2. Reprodutibilidade de resposta

A avaliação da reprodutibilidade dos potenciais dos eléctrodos, foi efectuada a partir do traçado de duas curvas de calibração, com intervalo de duas a três horas, na zona de concentrações entre 10^{-4} e 10^{-2} M de sulfureto de sódio, em soluções de SAOB, contendo NaOH 1 M e 20 mg dm^{-3} de ácido ascórbico. Pois, conforme foi referido anteriormente, para este intervalo de concentrações, é suficiente a adição de 20 mg dm^{-3} de ácido ascórbico para retardar a oxidação do anião sulfureto.

Verificou-se que para conseguir uma boa reprodutibilidade de resposta, havia necessidade de polir os eléctrodos diariamente após a realização das duas calibrações e estes serem deixados a condicionar em soluções de sulfureto 10^{-3} M em SAOB. Procedendo deste modo, conseguiu-se uma reprodutibilidade que foi sempre melhor que $\pm 1,3$ mV/dia (Tabela 3.4.3).

Na avaliação da reprodutibilidade de resposta dos ESIs construídos (Tabela 3.4.3), verificou-se que, após cerca de dois meses de uso ou condicionamento em soluções de sulfureto com SAOB, as curvas de calibração mostraram desvios da linearidade inferiores a 3×10^{-4} M (Fig. 3.4.2), fenómeno que foi igualmente verificado por outros autores [10, 19, 21, 22] para eléctrodos com membrana de sulfureto de prata quando avaliados em soluções contendo SAOB e que não desaparece mesmo após o polimento da membrana.

Tabela 3.4.3 - Reprodutibilidade de resposta para eléctrodos sensíveis a anião sulfureto (E1 e E2) a).

Dias_Calib		Eléctrodos de sulfureto							
		E1				E2			
		Sb)	"Const" c)	Rd)	E(10 ⁻³)e)	Db)	"Const" c)	Rd)	E(10 ⁻³)e)
0	1	-27,0	-833,5	0,99990	-752,5	-27,6	-830,7	0,99993	-747,9
	2	-27,7	-835,0	0,99945	-751,8	-28,6	-832,0	0,99995	-746,2
3	1	-27,4	-837,5	0,99984	-755,3	-27,0	-834,3	0,99984	-753,4
	2	-27,7	-835,9	0,99998	-752,7	-25,4	-826,7	0,99993	-750,6
15	1	-27,5	-829,1	0,99948	-746,7	-29,4	-839,8	0,99993	-751,4
	2	-27,9	-830,4	0,99993	-746,8	-27,8	-834,9	0,99980	-751,4
24	1	-26,3	-832,6	0,99976	-753,7	-28,1	-839,9	0,99986	-755,6
	2	-27,1	-834,0	0,99990	-752,6	-29,6	-842,3	0,99994	-753,5
42	1	-25,5	-832,4	0,99985	-755,9	-26,1	-830,8	0,99984	-752,6
	2	-27,0	-834,3	0,99984	-753,4	-27,1	-834,0	0,99992	-752,6

a) Ensaios efectuados em soluções com NaOH 1 M e 20 g dm⁻³ de ácido ascórbico; b) Declive (mV/dec. concentração); c) Valor de "Const" da Equação de Nernst modificada relativamente ao eléctrodo de referência usado, expresso em mV; d) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; e) potencial do eléctrodo relativamente ao eléctrodo de referência usado para a concentração de anião sulfureto de 1,00x10⁻³ M, obtido por interpolação na recta de calibração.

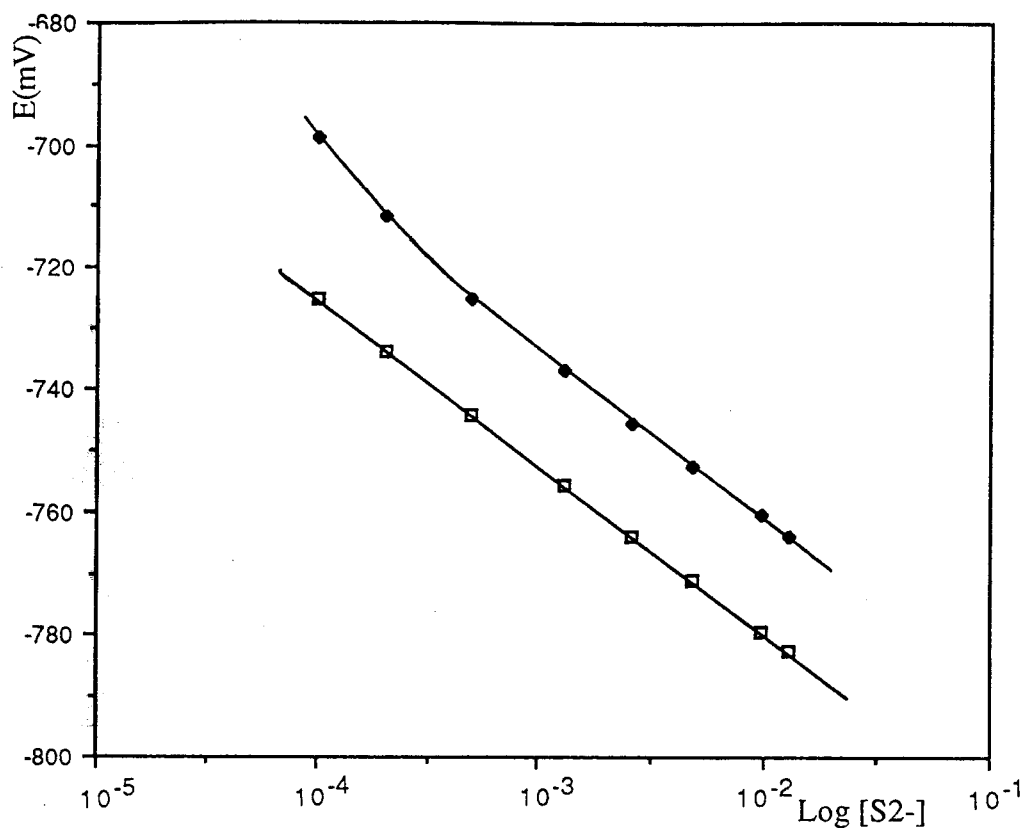


Figura 3.4.2 - Curvas de calibração no intervalo de concentração de 10^{-4} a 10^{-2} M de anião sulfureto contendo NaOH 1 M e 20 g dm^{-3} de ácido ascórbico. a) ao fim de 5 dias de construído, após condicionamento em solução de sulfureto em SAOB. b) ao fim de 57 dias, após condicionamento em SAOB.

Gulens, estudou os desvios de linearidade que se verificavam na resposta a anião sulfureto, para eléctrodos de estado sólido com membrana de sulfureto de prata e com contacto metálico interno [19, 21, 22] e observou o aparecimento de um depósito na superfície exterior da membrana do eléctrodo, após este responder durante algum tempo a anião sulfureto em presença de agentes redutores. A partir dos resultados de estudos voltamétricos e de superfície, Gulens concluiu que a prata pode ser formada na superfície do eléctrodo, como consequência de interacções redox entre a membrana de sulfureto de prata e os agentes redutores em solução e a prata depositada deste modo, tende a difundir-se no interior da membrana.

A prata tem um alto coeficiente de difusão no Ag_2S , é por isso provável que ocorra a difusão da prata metálica através da membrana para a superfície exterior e que esta encontre a prata que se difunde em sentido contrário, levando à formação de fios de prata metálica entre a superfície externa da membrana e o contacto metálico interno. Deste modo, o eléctrodo responde à presença de pares redox em solução, levando à medição de potenciais mistos que resultam da resposta da prata metálica a pares redox (como o ácido ascórbico) presentes em solução.

3.4.3 - Velocidade de resposta

Esta característica foi avaliada num intervalo de concentrações entre cerca de 10^{-4} e 10^{-2} M, no período em que os eléctrodos apresentavam uma resposta linear em todo este intervalo (Fig. 3.4.3). Concluindo-se que os eléctrodos atingiam um potencial estável ($\pm 0,2$ mV) num tempo inferior a 20 segundos, tempo este que inclui a resposta da célula electroquímica, nomeadamente a homogeneização da solução em que as determinações eram realizadas, conforme referido detalhadamente no Capítulo 2.

Tal como foi referido para o catião prata (I), também na avaliação da velocidade de resposta a anião sulfureto é difícil a comparação com outros

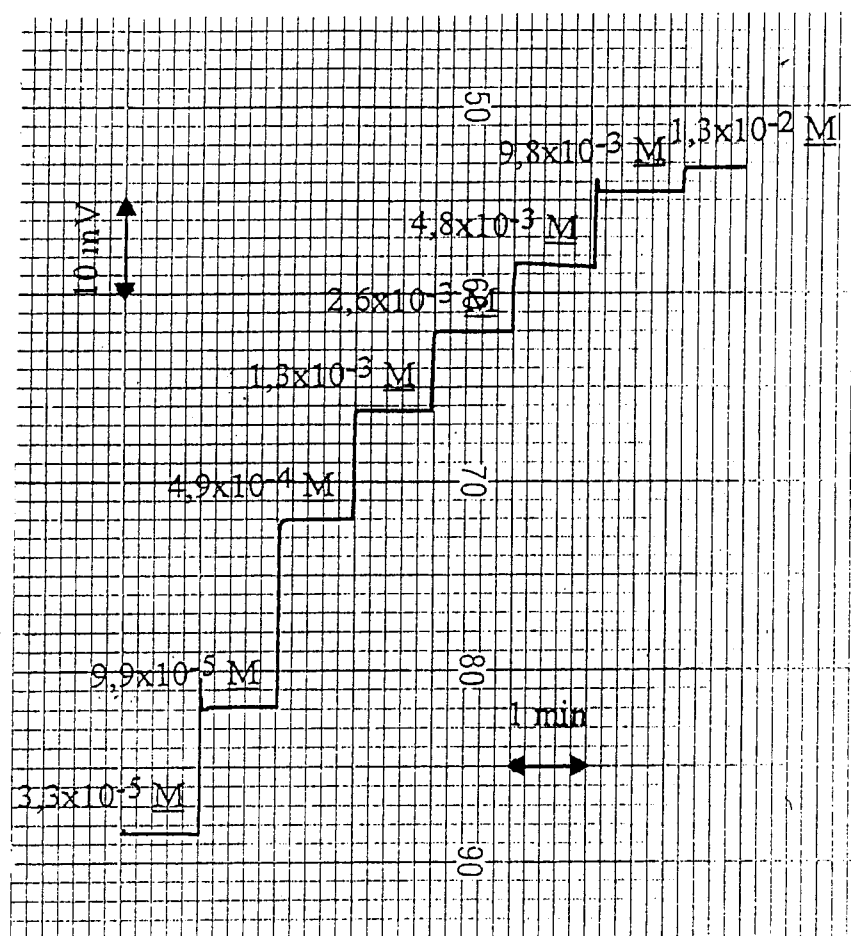


Figura 3.4.3 - Registo da variação de potencial para um eléctrodo de sulfureto de prata na resposta a anião sulfureto, obtido em soluções de anião sulfureto, com contendo NaOH 1 M e 20 $g\ dm^{-3}$ de ácido ascórbico.

eléctrodos referidos na literatura pois geralmente os critérios de estabilidade e as condições em que foram realizados não são os mesmos. No entanto, referem-se por exemplo, valores entre 30 e 60 segundos para adquirir um potencial estável (± 1 mV) para o eléctrodo Orion (Model 94-16) com membrana cristalina de sulfureto de prata [6], apresentando os eléctrodos construídos uma resposta mais elevada.

3.5 - Conclusões

Dos resultados apresentados podemos concluir que, este processo de construção permitiu obter eléctrodos com boas características mecânicas de robustez e durabilidade. A resposta a catião prata (I) e a anião sulfureto dos eléctrodos construídos é semelhante à que se encontra referida na literatura para eléctrodos com membrana de sulfureto de prata. Efectivamente, este era o principal objectivo ao construir os eléctrodos de configuração convencional, para posterior comparação com as características de funcionamento apresentadas pelos detectores tubulares, construídos por um processo paralelo ao usado na preparação dos ESIs.

3.6 - Referências bibliográficas

- [1] P.L. Bailey *"Analysis with Ion Selective Electrodes"* Heyden & Sons, London, (1976)
- [2] D. Midgley e K. Torrance *"Potentiometric Water Analysis"*, Wiley & Sons, Chichester, U.K. (1978).
- [3] N. Lakshminarayanaiah, *"Membrane Electrodes"*, Academic Press, Nova Iorque (1976).
- [4] A. Marton e E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 204 (1971).
- [5] R.A. Durst (Ed), *"Ion Selective Electrodes"*, Nat. Bur. Stand. (U.S.) Spec. Pub. 314, Washington (1969)
- [6] T.M. Hseu e G.A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **40**, 1054 (1968).
- [7] E. Pungor, *Anal. Chem.*, **39**, 28A (1967).
- [8] M. Mascini e A. Liberti, *Anal. Chim. Acta* **51**, 231 (1979).
- [9] José L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quim.*, **21**, 15 (1979).
- [10] José L.F.C. Lima e Lívio S.M. Rocha, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, Vol. **38**, pp. 127-133 (1990).
- [11] J. Vesely, O.J. Jensen e B. Nicolaisen, *Anal. Chim. Acta*, **62**, 1 (1972).
- [12] R.A. Durst e B.T. Duhart, *Anal. Chem.*, **42**, 1002, (1970).
- [13] J. Ruzicka e C.G. Lamm, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 1 (1971).
- [14] IUPAC, Analytical Chemistry Division of Analytical Nomenclature, Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, *Pure Appl. Chem.* **48**, 129 (1976).
- [15] R.C. Weast (Ed) (1989) CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, pp. D-151.
- [16] R.P. Buck e V.R. Shepard (1974) *Anal. Chem.* **46**, 2097.

- [17] J.S.Redinha e M.L.P. Leitão, *Rev. Port. Quim.*, **16**, 14 (1974).
- [18] D.J. Crombie, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, **80**, 1 (1975).
- [19] J. Gulens, *Ion-Selective Electrode Rev.* **2**, 117-157 (1981).
- [20] I. Sekerka e J.F. Lechener, *Anal. Chim. Acta*, **63**, 139 (1977).
- [21] J. Gulens e B. Ikeda, *Anal. Chem.* **50**, 782 (1978).
- [22] J. Gulens e D.W. Shoesmith, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 811 (1981).

CAPÍTULO 4

ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES SENSÍVEIS AOS ANIÕES CLORETO, BROMETO E IODETO

4 - ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES SENSÍVEIS AOS ANIÕES CLORETO, BROMETO E IODETO

4.1 - Introdução

Os eléctrodos selectivos sensíveis a halogenetos podem ser construídos de distintas formas [1 - 3], residindo as diferenças mais significativas entre estes eléctrodos, na composição e construção da membrana e na forma de estabelecer o contacto entre a face interior da membrana e o cabo do eléctrodo, podendo este ser feito por meio de uma solução de referência interna e um eléctrodo de referência interno ou por contacto interno sólido, tal como foi referido com mais detalhe no Capítulo 3.

No que respeita à composição da membrana dos ESIs sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto, esta pode ser muito diversa. Encontrando-se referidos na literatura eléctrodos com membranas constituídas por halogeneto de prata puro, como por exemplo, membranas constituídas por AgCl, aquecido a 320° C [4], e eléctrodos constituídos por AgCl, AgBr e AgI, em que o material cristalino era prensado [5, 6].

As desvantagens destas membranas compactas de AgCl e AgBr residem na sua resistência [7] e na sensibilidade à luz. No caso do AgI, este é um bom condutor, no entanto, o material na forma pura é difícil de compactar [1]. Para obviar estas dificuldades, os precipitados de halogenetos de prata (Cl, Br e I) são

geralmente incorporados numa matriz de sulfureto de prata que é menos solúvel que os halogenetos de prata [8]. Sendo este último adicionado, com a finalidade de aumentar a condutividade do sólido e diminuir a sua sensibilidade à luz, como o sulfureto de prata é muito menos solúvel que qualquer um dos halogenetos de prata, funciona como uma matriz quimicamente inerte através da qual se pode mover o cátion prata (I), o agente condutor de carga nestes compostos, por efeito de Frenkel. Os co-precipitados de halogeneto de prata e sulfureto podem ser facilmente comprimidos para formar membranas [9].

Outras misturas sensoras, foram também usadas, como é o caso do HgS e Hg₂Cl₂ numa composição variável no intervalo de 30-70 M % (HgS) e 70-30 M % (Hg₂Cl₂) prensadas e usados como eléctrodos selectivos de cloreto, como é referido por exemplo em [10]. Encontrando-se também referidos eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto, baseados em membranas cristalinas, onde o sensor sólido é composto por Ag/AgX (X = Cl, Br, I) e aglutinado por prensagem [11].

No que respeita ao processo de construção, encontram-se referidos na literatura diferentes métodos, como os ESIs onde o sensor é aplicado numa haste de grafite hidrofobizada [12, 13]. Neste tipo de eléctrodos a grafite é conectada através do cabo eléctrico ao potenciómetro, não sendo necessária nenhuma solução de referência e eléctrodo de referência interno.

Encontram-se igualmente referidas outras variantes, como por exemplo, encher o corpo de plástico com pasta de carbono (pó de grafite) e Nujol ou parafina contendo a mistura de halogeneto de prata e sulfureto de prata [14].

Noutros processos de construção de eléctrodos sensíveis a halogenetos, o precipitado de halogeneto de prata é aglutinado num material inerte. Vários foram os materiais usados com esta finalidade, dos quais se destaca a parafina, que foi usada para aglutinar o precipitado de AgI [15], a borracha de silicone [15-18], usada por Pungor e colaboradores na preparação de eléctrodos sensíveis a halogenetos e a resina epoxídica não condutora [19].

Os eléctrodos contendo membranas de natureza heterogénea apresentam no entanto, algumas desvantagens como uma velocidade de resposta mais lenta que os eléctrodos de membrana homogénea e maior influência da composição das soluções em que se encontram.

Procurava-se por isso um processo de construção de eléctrodos selectivos sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto com membrana cristalina homogénea e sem solução de referência interna, que fosse transponível para a preparação de detectores potenciométricos tubulares para FIA, sensíveis aos mesmos aniões. Começou-se pela construção de eléctrodos de configuração convencional incorporando membranas sensoras obtidas por prensagem a pressões elevadas, de misturas finamente pulverizadas de AgX/Ag_2S ($X=Cl, Br$ e I), deste modo a forte compactação do sensor permite obter eléctrodos com boas características de funcionamento. O contacto com a superfície interna da membrana era estabelecido com uma resina condutora com base de prata, não se usando a solução de referência interna e o eléctrodo de referência interno.

A qualidade dos detectores potenciométricos tubulares depende fortemente das características de funcionamento dos respectivos eléctrodos de configuração convencional, o que justificou que se tenha realizado a avaliação das características de funcionamento dos ESIs para posterior comparação. Apresentando-se neste capítulo os resultados do trabalho desenvolvido na construção e avaliação de eléctrodos de configuração convencional, sensíveis aos halogenetos, cloreto, brometo e iodeto.

4.2 - Parte Experimental

4.2.1 - Aparelhagem e eléctrodos

Para avaliação sistemática das características dos eléctrodos construídos, foi usado o equipamento anteriormente especificado no Capítulo 2.

Nas titulações potenciométricas de soluções de anião brometo e de anião iodeto recorreu-se ao titulador automático de marca Crison, referido igualmente no Capítulo 2, tendo sido usado como eléctrodo indicador um eléctrodo com membrana cristalina de sulfureto de prata [20].

4.2.2 - Reagentes e soluções

As soluções padrão de cloreto de sódio, foram preparadas por pesagem do sólido previamente seco. As concentrações das soluções padrão de brometo de sódio e de iodeto de potássio, foram determinadas por titulação potenciométrica com nitrato de prata, sendo as soluções de anião iodeto preparadas diariamente.

Todas as soluções diluídas foram preparadas a partir dos padrões, por diluição rigorosa.

4.2.3. - Preparação das membranas

Os sensores utilizados na construção dos eléctrodos de configuração convencional sensíveis a halogenetos eram constituídos por sulfureto de prata (I) e halogeneto de prata (I) numa mistura molar 1:1 preparados por um processo análogo ao usado anteriormente por Ruzicka, para fins semelhantes [13].

Uma solução obtida por mistura de volumes iguais de soluções 0,1 M em Na₂S e em NaX (X= Cl, Br, I) foi adicionada lentamente ao volume de solução de AgNO₃ 0,1 M necessário para precipitar completamente os dois aniões, enquanto esta era agitada energeticamente; deixou-se o precipitado obtido igualmente sob agitação enérgica durante meia hora. Após repouso e decantação do líquido, lavou-se o sólido obtido várias vezes com água bidesionizada, filtrou-se e secou-se durante 24 horas em estufa a cerca de 100 °C. Finalmente o sólido obtido, foi triturado em almofariz de ágata e conservado ao abrigo da luz, em excicador com gel de sílica.

As membranas foram obtidas por prensagem da mistura sensora a pressões elevadas, conforme vem referido no Capítulo 2.

4.2.4 - Construção dos eléctrodos

Na construção dos eléctrodos selectivos de configuração convencional seguiram-se as etapas descritas detalhadamente no Capítulo 2. Terminado o processo de construção, a membrana dos eléctrodos era profundamente polida, com papel de polimento e os eléctrodos eram deixados a condicionar em solução 10⁻³ M do ião principal, durante um a dois dias, sendo este polimento e condicionamento inicial muito importante para o bom funcionamento dos eléctrodos.

Entre ensaios os ESIs de cloreto e brometo eram deixados em soluções 10⁻³ M dos correspondentes iões e o ESIs de iodeto eram mantidos ao ar, pois verificou-se experimentalmente que deste modo se obtinham resultados mais reprodutíveis, cerca de duas horas antes de realizar as calibrações os eléctrodos eram colocados em solução de condicionamento de iodeto de potássio 10⁻³ M.

Quando fora de uso por períodos longos, eram colocados numa pequena cápsula, para proteger a membrana e antes das reutilizações eram polidos e novamente condicionados durante uma hora numa solução 10⁻³ M do ião principal.

4.3 - Resultados e Sua Discussão

4.3.1 - Parâmetros das curvas de calibração

As características gerais de funcionamento dos eléctrodos foram avaliadas pelo traçado das respectivas rectas de calibração (Capítulo 2), efectuadas em soluções que continham o ajustador de força iónica, o ião principal e o respectivo contra-ião num intervalo de concentrações variáveis entre 10^{-7} M e 10^{-1} M, para os aniões cloreto e brometo e de 10^{-8} M a 10^{-1} M, para o anião iodeto. Nas Fig. 4.3.1 a 4.3.3 representam-se as curvas de calibrações típicas (potencial em função do logaritmo de concentração do ião principal) para os eléctrodos construídos sensíveis respectivamente aos aniões cloreto, brometo e iodeto.

Os valores que conduziram ao traçado das curvas de calibração, foram obtidos nas condições experimentais anteriormente indicadas, isto é em soluções com força iónica ajustada com nitrato de potássio 0,1 M. Nas determinações envolvendo anião iodeto, manteve-se uma corrente de azoto a borbulhar através da solução durante todo o ensaio, procedimento semelhante ao sugerido em [21], com a finalidade de retardar a oxidação deste anião pelo oxigénio atmosférico, principalmente nas soluções mais diluídas deste anião.

Na Tabela 4.3.1 são apresentados os respectivos parâmetros de calibração, os resultados, aí apresentados evidenciam as boas características dos eléctrodos nomeadamente o L.I.R.L. e L.P.D. e declive da recta de calibração. Estas características são semelhantes às referidas por exemplo, por Bailey [2] para eléctrodos com composição semelhante das membranas, já que os valores de L.I.R.L. aí apresentados são 1×10^{-4} M para eléctrodos sensíveis ao anião cloreto, 1×10^{-5} M para eléctrodos sensíveis ao anião brometo e 2×10^{-6} M para eléctrodos

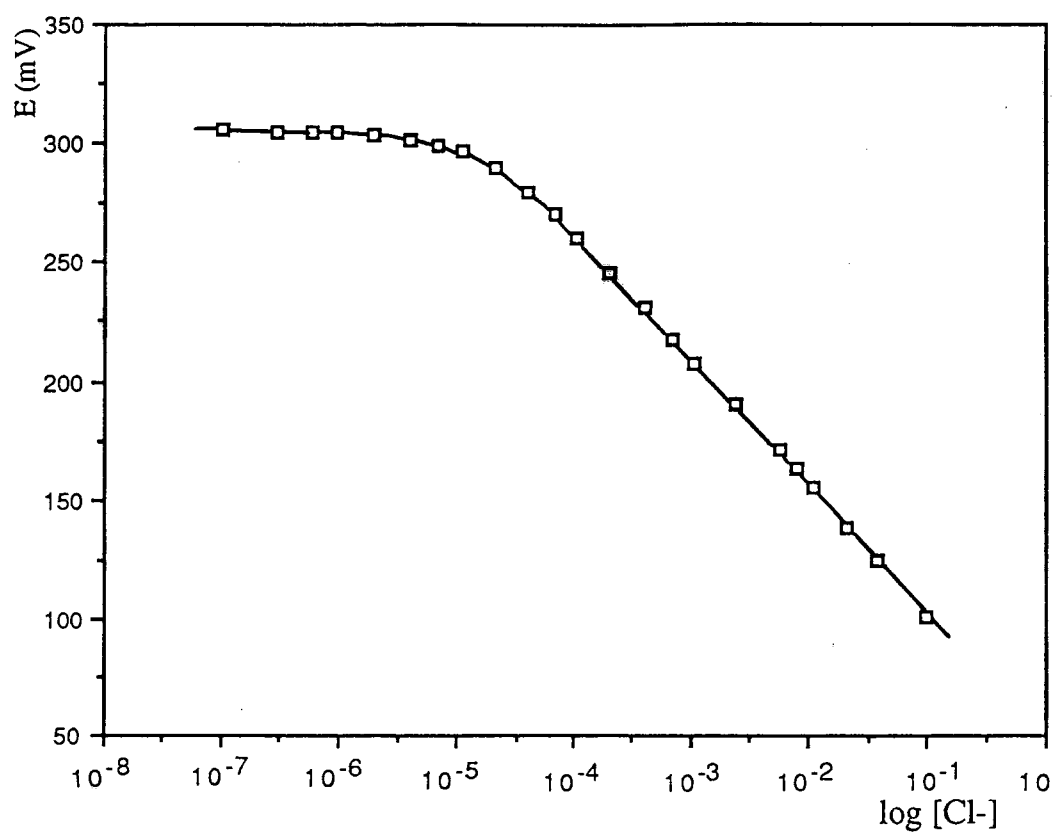


Figura 4.3.1 - Curva de calibração típica para os eléctrodos construídos sensíveis a anião cloreto.

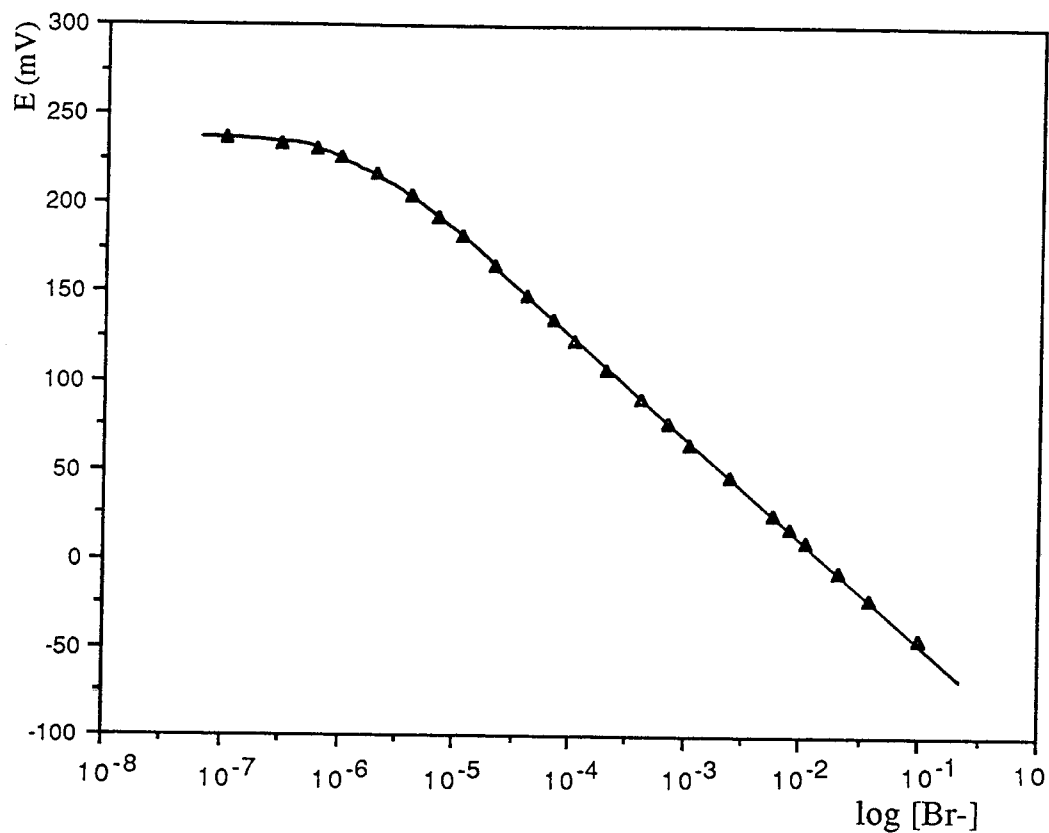


Figura 4.3.2 - Curva de calibração típica para os eléctrodos construídos sensíveis a anião brometo.

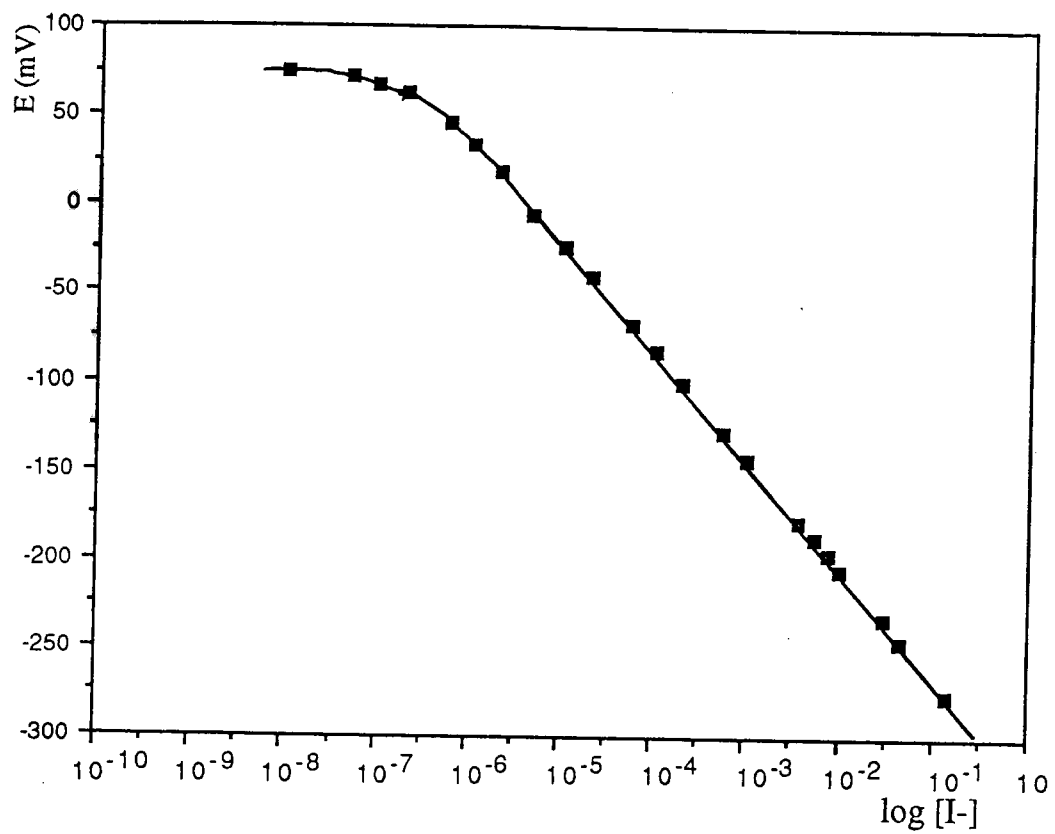


Figura 4.3.3 - Curva de calibração típica para os eléctrodos construídos sensíveis a anião iodeto.

Tabela 4.3.1 Características gerais de funcionamento dos eléctrodos selectivos construídos sensíveis a halogenetos^a).

Características	Eléctrodos		
	Cloreto	Brometo	Iodeto
L.I.R.L (<u>M</u>)	1×10^{-4}	1×10^{-5}	1×10^{-6}
L.P.D. (<u>M</u>)	3×10^{-5}	2×10^{-6}	2×10^{-7}
Declive (mV/dec. conc.) b)	-57,1($\pm 0,6$)	-58,1($\pm 0,8$)	-62,0($\pm 1,4$)
"Const" b,c)	223,8	79,0	-151,7
Reprodutibilidade (mV/dia)	$\pm 0,4$	$\pm 0,8$	$\pm 0,9$
Velocidade de resposta (s)	10	20	60

a) Valores obtidos numa solução com força iónica ajustada a 0,1 M (KNO₃); b) média dos valores obtidos para dois eléctrodos em 28 ensaios para o cloreto e o iodeto e 24 ensaios para o brometo; c) "Const", da equação de Nernst modificada, expresso relativamente ao E.N.H., em mV.

sensíveis ao anião iodeto, sendo estes valores semelhantes aos obtidos para os eléctrodos construídos. No que respeita ao limite de detecção, o mesmo autor [2], refere valores de 1×10^{-5} M, 1×10^{-6} M e 1×10^{-8} M, respectivamente para os eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto. Estes valores são inferiores aos obtidos para os ESIs construídos, sendo no entanto limitadas as conclusões que se podem retirar desta comparação, atendendo a que o processo de determinar este parâmetro foi efectuado de forma diferente, conforme foi referido no Capítulo 3.

Os resultados apresentados mostram que os valores médios dos declives das rectas de calibração, para os eléctrodos construídos sensíveis aos diferentes halogenetos eram próximos dos valores teóricos previstos para a temperatura a que se realizaram os ensaios (25 °C) e mantinham-se sem alterações significativas ao longo do tempo em que foram avaliadas as características de funcionamento destas unidades (Tab. 4.3.2 a 4.3.4).

Os valores médios obtidos para "Const" (usado com o significado sugerido pela IUPAC [22] e calculados relativamente ao E.N.H., pelo processo referido no Capítulo 2), para os eléctrodos sensíveis a cloreto (+223,8 mV), brometo (+ 79,0 mV) e iodeto (-151,7 mV), são muito próximos dos valores dos potenciais normais dos sistemas óxido redutores [23] para os sistemas AgCl/Ag (+222.3 mV), AgBr/Ag (+71.3 mV) e AgI/Ag (-152.2 mV), depois de introduzida, conforme vem referida no Cap. 2, a correcção de +197 mV para relacionar os valores dos potenciais obtidos com o eléctrodo normal de hidrogénio e uma parcela correspondente aos coeficientes de actividade dos iões principais à força iónica de 0.1 M. Esta concordância de valores sugere que o processo de construção e nomeadamente a resina condutora com base de prata permite que ocorra difusão da prata para a rede cristalina obtendo-se uma actividade unitária de prata na membrana. Como consequência o potencial normal do eléctrodo selectivo coincide com o do eléctrodo de segunda espécie [24].

4.3.2 - Velocidade de resposta dos eléctrodos

A velocidade de resposta dos diferentes eléctrodos sensíveis aos halogenetos, foi avaliada registando o tempo que era necessário para ocorrer a estabilização dos valores de potencial ($\pm 0,2$ mV) quando as unidades eram sujeitas a variações crescentes na concentração do ião principal, dentro do intervalo de resposta linear.

Nas Figuras 4.3.4 a 4.3.6, apresentam-se os registos gráficos obtidos na determinação da velocidade de resposta em condições dinâmicas dos eléctrodos selectivos construídos sensíveis respectivamente ao anião cloreto, brometo e iodeto, segundo a metodologia experimental indicada no Capítulo 2.

No intervalo de concentrações correspondentes à zona de resposta linear, eram necessários tempos inferiores a 10, 20 e 60 segundos respectivamente para que os eléctrodos sensíveis a cloreto, brometo e iodeto atingissem um potencial estável ($\pm 0,2$ mV).

Os valores encontrados na literatura relativamente à velocidade de resposta dos eléctrodos sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto, são respeitantes a uma estabilidade de ± 1 mV, como acontece por exemplo em [2], onde se referem tempos de estabilização para eléctrodos de sensíveis aos aniões cloreto e brometo da ordem de 10 segundos, apresentando os eléctrodos construídos maior velocidade de resposta.

A velocidade de resposta mais lenta que se observou para os ESIs sensíveis a anião iodeto, já foi anteriormente referida na literatura por outros autores, como por exemplo em [11].

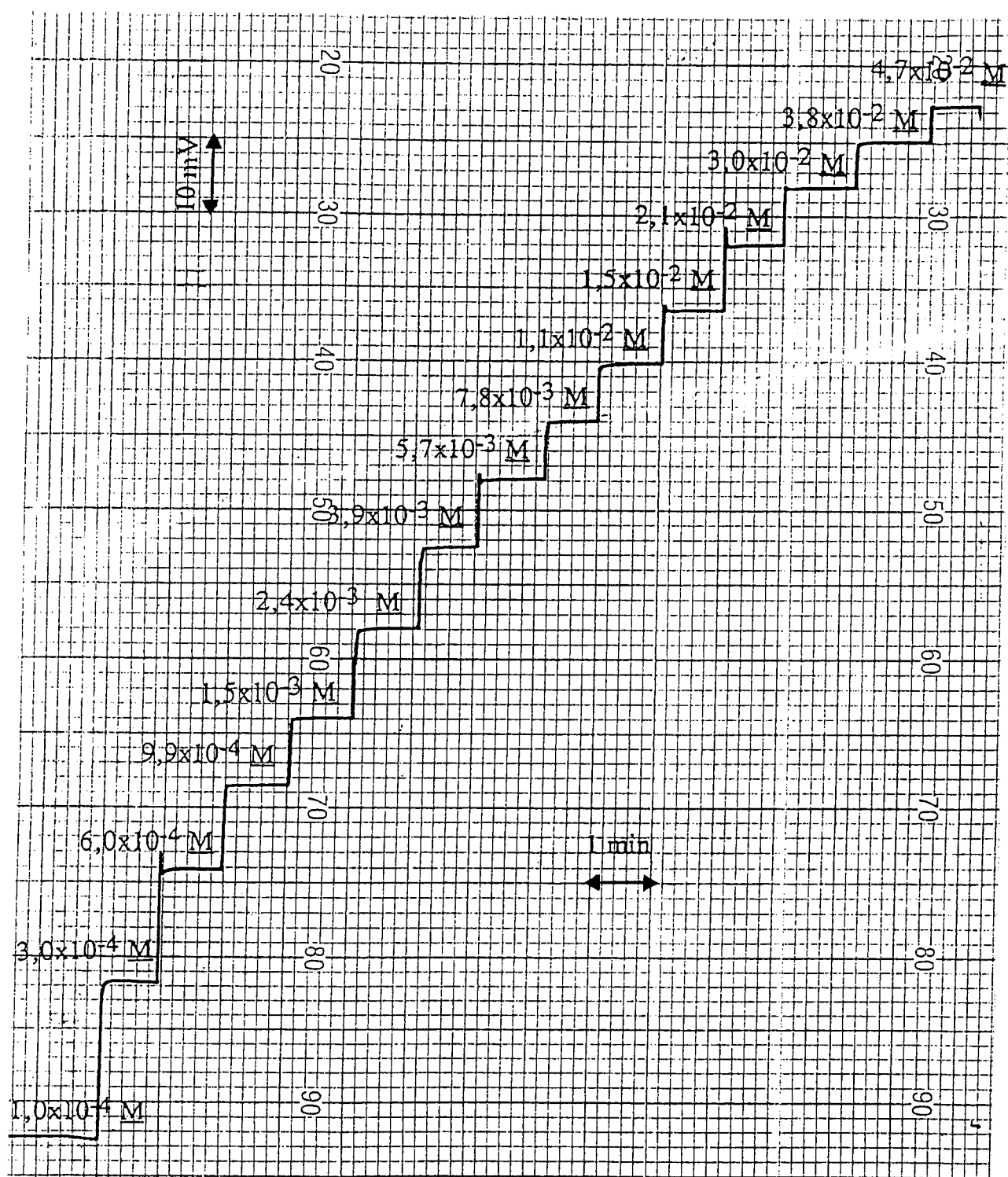


Figura 4.3.4 - Registo de variação de potencial para o eléctrodo sensível a anião cloreto, obtido em solução deste anião, com ajuste de força iónica com KNO_3 ($I=0,1 \text{ M}$).

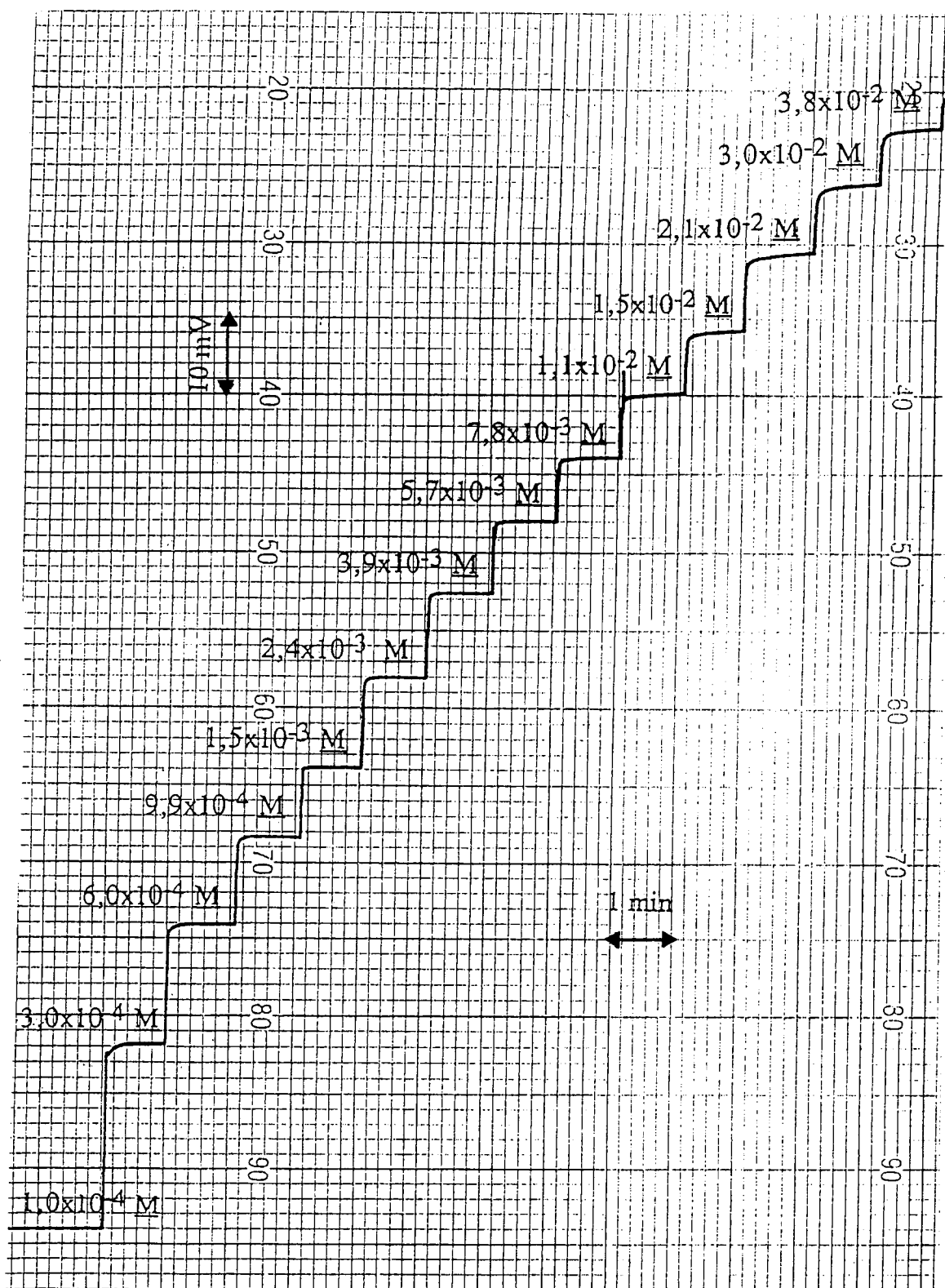


Figura 4.3.5 - Registo de variação de potencial para o eléctrodo sensível a anião brometo, obtido em solução deste anião, com ajuste de força iónica com KNO_3 ($I=0,1 \text{ M}$).

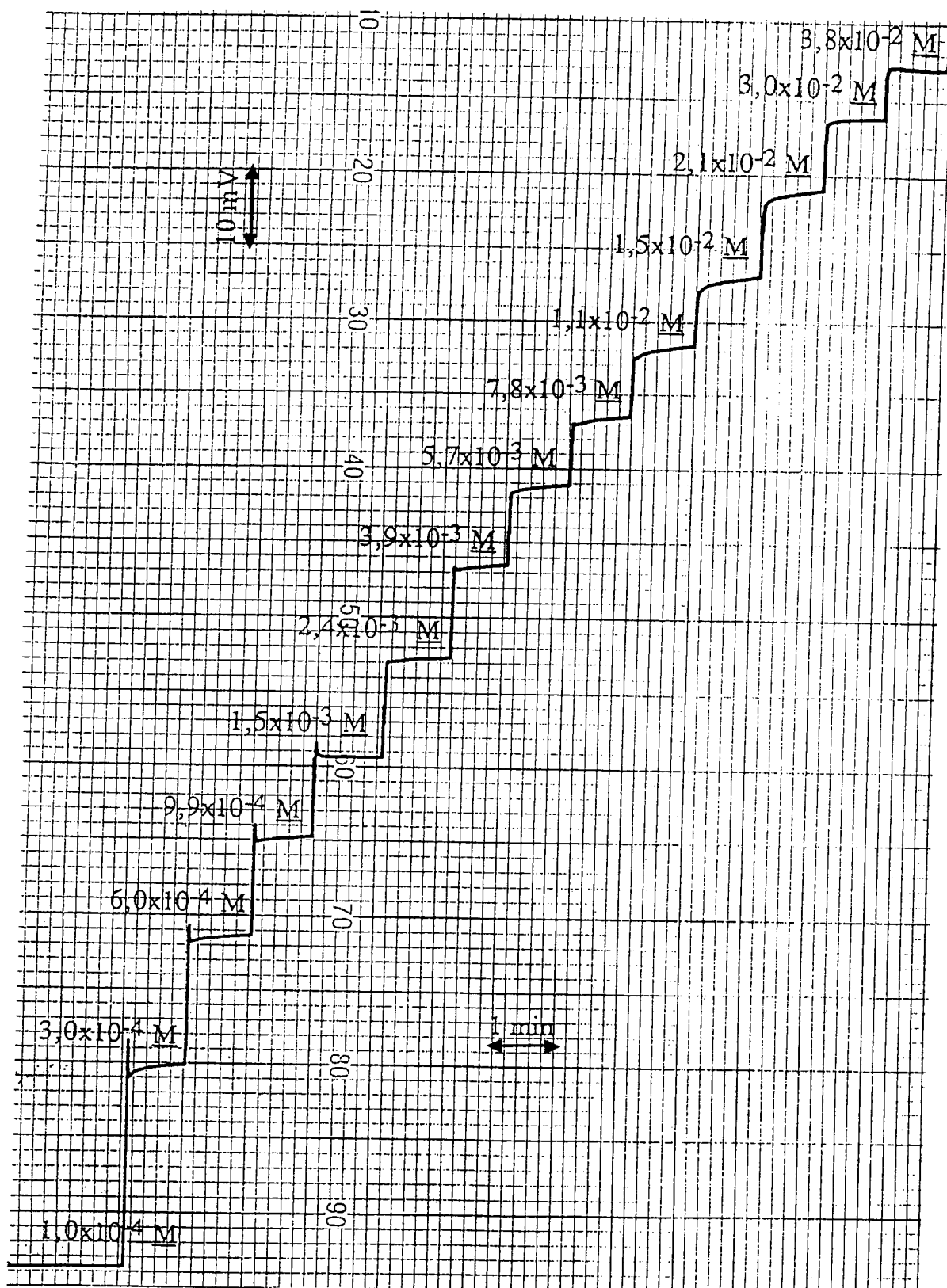


Figura 4.3.6 - Registo de variação de potencial para o eléctrodo sensível a anião iodeto, obtido em solução deste anião, com ajuste de força iónica com KNO_3 ($I=0,1 \text{ M}$).

4.3.3 - Reprodutibilidade de resposta

Realizou-se a avaliação da reprodutibilidade de resposta entre os eléctrodos selectivos construídos e a variação com o tempo da resposta das mesmas, efectuando sucessivos traçados das respectivas curvas de calibração. Nos dias em que os três eléctrodos eram submetidos a uma avaliação eram efectuados dois traçados das curvas de calibração, com um intervalo de duas a três horas.

Do mesmo modo que havia sido referido no Capítulo 3 para os eléctrodos com membrana de sulfureto de prata, também para os eléctrodos sensíveis aos halogenetos a renovação da membrana por polimento, quando ocorre perda de qualidade da mesma, é importante, para se conseguir manter constantes as características de funcionamento dos eléctrodos. Procedia-se ao polimento da membrana, quando as unidades apresentavam um decréscimo do valor do declive da recta de calibração, tendo-se verificado que não havia necessidade de recorrer ao polimento frequente da membrana, para os eléctrodos sensíveis a cloreto e brometo. No caso do iodeto, para obter boa reprodutibilidade de resposta era conveniente realizar o polimento da membrana com mais frequência.

Nas Tabelas 4.3.2 a 4.3.4 apresentam-se os parâmetros de calibração de 2 eléctrodos construídos, sensíveis respectivamente aos aniões cloreto, brometo e iodeto e os potenciais que os mesmos apresentam em soluções do halogeneto com concentração $C_X = 1,00 \times 10^{-3} \text{ M}$, obtidos por interpolação na recta de calibração. Conforme se pode concluir pela análise das referidas Tabelas a técnica de construção dos ESIs permitiu obter unidades de características muito semelhantes, cujos valores do potencial se mantiveram estáveis durante longos períodos.

Para os eléctrodos avaliados as variações nunca excederam $\pm 0,4 \text{ mV}$ para o eléctrodo de cloreto e $\pm 0,8$ e $\pm 0,9 \text{ mV}$ respectivamente para o de brometo e iodeto, nos ensaios realizados ao longo de um dia de trabalho. No entanto, como se pode verificar pela análise das Tabelas 4.3.2 a 4.3.4, estes valores raramente ocorreram,

Tabela 4.3.2 Reprodutibilidade de resposta para eléctrodos sensíveis a anião cloreto (E1 e E2)^a).

Dias	Calib.	Eléctrodos de cloreto							
		E1				E2			
		Sb)	Const ^c)	R ^d)	E(10 ⁻³) ^e)	Sb)	Const ^c)	R ^d)	E(10 ⁻³) ^e)
1	1	-58,0	222,1	0,99988	206,1	-58,2	222,1	0,99987	206,5
	2	-57,4	223,1	0,99951	205,2	-58,0	222,5	0,99986	206,4
10	1	-57,4	223,8	0,99994	205,9	-57,5	223,4	0,99993	206,0
	2	-57,4	223,9	0,99983	206,1	-57,4	224,0	0,99997	206,2
31	1	-57,1	221,9	0,99999	203,0	-57,7	221,3	0,99996	204,3
	2	-57,0	222,2	0,99990	203,2	-57,1	222,3	0,99996	203,4
41	1	-56,7	221,9	0,99993	202,1	-56,4	222,9	0,99991	202,2
	2	-57,2	220,7	0,99998	202,3	-57,0	221,2	0,99996	202,2
119	1	-56,6	227,3	0,99985	207,0	-56,0	228,7	0,99981	206,7
	2	-56,6	227,1	0,99988	206,8	-56,1	228,2	0,99988	206,5
153	1	-57,1	223,8	0,99996	205,0	-56,5	222,6	0,99988	202,0
	2	-57,2	223,8	0,99995	205,5	-56,9	221,6	0,99994	202,4
208	1	-57,8	223,1	0,99993	206,5	-56,4	228,8	0,99983	208,0
	2	-57,1	223,2	0,99992	204,4	-56,4	228,8	0,99976	207,9

a) Ensaio efectuado em soluções com ajuste de força iónica; b) Declive (mV/dec. concentração); c)- Valor de "Const", da equação de Nernst modificada, expresso em mV relativamente ao E.N.H.; d) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; e) Potencial do eléctrodo selectivo correspondente a uma concentração de cloreto de 10⁻³ M, obtido por interpolação na recta de calibração.

Tabela 4.3.3 Reprodutibilidade de resposta para eléctrodos sensíveis a anião brometo (E1 e E2) a).

Dias_Calib.		Eléctrodos de Brometo							
		E1				E2			
		Sb)	Const ^{c)}	R ^{d)}	E(10 ⁻³) ^{e)}	Sb)	Const ^{c)}	R ^{d)}	E(10 ⁻³) ^{e)}
1	1	-58,1	78,9	0,99998	63,1	-57,8	78,4	0,99995	61,8
	2	-57,9	78,3	0,99998	61,9	-57,5	78,9	0,99999	61,5
9	1	-58,1	76,9	0,99995	61,2	-57,6	79,0	0,99999	61,7
	2	-57,7	77,5	0,99993	60,6	-58,0	78,4	0,99988	62,5
27	1	-55,6	82,8	0,99998	59,6	-58,3	79,5	0,99993	64,3
	2	-56,2	80,9	0,99998	59,5	-58,4	79,0	0,99995	64,3
35	1	-59,4	76,1	0,99988	64,1	-58,7	79,7	0,99998	65,7
	2	-59,3	75,3	0,99993	63,0	-59,1	77,1	0,99998	64,4
90	1	-58,1	78,9	0,99999	63,3	-58,2	80,6	0,99998	65,2
	2	-58,9	76,1	0,99988	62,7	-58,2	81,3	0,99992	65,9
172	1	-59,0	77,8	0,99999	64,8	-58,2	80,2	0,99996	64,6
	2	-57,9	81,5	0,99980	65,4	-57,5	82,0	0,99993	64,6

a) Ensaios efectuados em soluções com ajuste de força iónica; b) Declive (mV/dec. concentração); c)- Valor de "Const" da equação de Nernst modificada, expresso em mV relativamente ao E.N.H.; d) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; e) Potencial do eléctrodo selectivo correspondente a uma concentração de brometo de $10^{-3} M$, obtido por interpolação na recta de calibração.

Tabela 4.3.4 Reprodutibilidade de resposta para eléctrodos sensíveis a anião iodeto (E1 e E2)^{a)}.

Dias	Calib.	Eléctrodos de iodeto							
		E1				E2			
		Sb)	Const ^{c)}	R ^{d)}	E(10 ⁻³) ^{e)}	Sb)	Const ^{c)}	R ^{d)}	E(10 ⁻³) ^{e)}
1	1	-60,2	-154,1	0,99985	-163,5	-60,6	-156,1	0,99983	-164,1
	2	-59,6	-152,3	0,99974	-164,0	-60,5	-155,9	0,99965	-164,3
10	1	-60,7	-157,6	0,99960	-165,6	-60,3	-150,6	0,99963	-159,6
	2	-61,1	-158,3	0,99973	-165,2	-59,4	-147,9	0,99988	-159,8
25	1	-61,5	-152,3	0,99964	-157,8	-61,5	-152,6	0,99930	-157,7
	2	-61,2	-152,3	0,99937	-158,6	-60,9	-149,9	0,99948	-157,3
43	1	-62,0	-148,7	0,99953	-156,1	-61,7	-150,2	0,99948	-155,0
	2	-61,6	-148,7	0,99948	-157,4	-60,8	-149,2	0,99936	-156,8
83	1	-62,5	-148,7	0,99981	-151,1	-62,35	-148,0	0,99982	-151,0
	2	-63,2	-150,2	0,99966	-150,6	-62,34	-148,0	0,99976	-151,2
110	1	-63,4	-151,9	0,99974	-151,6	-63,66	-151,8	0,99989	-150,8
	2	-64,3	-154,6	0,99980	-151,8	-63,64	-151,8	0,99987	-150,7
198	1	-63,6	-151,1	0,99989	-150,4	-63,26	-151,1	0,99992	-151,4
	2	-64,1	-151,8	0,99981	-149,5	-63,78	-152,1	0,99989	-150,8

a) Ensaio efectuado em soluções com ajuste de força iónica; b) Declive (mV/dec. concentração); c)- Valor de "Const", da equação de Nernst modificada, expresso em mV relativamente ao E.N.H.; d) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; e) Potencial do eléctrodo selectivo correspondente a uma concentração de ião iodeto 10⁻³ M, obtido por interpolação na recta de calibração.

pois geralmente as variações não excederam $\pm 0,2$ mV para o eléctrodo de cloreto e $\pm 0,3$ para os eléctrodos de brometo e iodeto. Mesmo tendo em conta que as condições em que são efectuados estes ensaios são muito drásticas, pois os eléctrodos são submetidos a grandes variações de concentração, o que não é vulgar em situações analíticas concretas, em que geralmente são usados com amostras reais em intervalos de concentração mais apertados.

São também pequenas as variações se observa de ensaios efectuados durante o período longo de 7 meses (Tabela 4.3.2 a 4.3.4.). Considerando os maiores e menores valores registados as diferenças durante este período não excederam cerca de 6 mV para os ESIs de cloreto e brometo e 15 mV para os de iodeto.

A forte compactação do sensor que constitui as membranas contribui para as boas características de funcionamento dos ESIs nomeadamente a estabilidade de potenciais durante um dia de trabalho que permite evitar o recurso a calibrações sistemáticas ou a métodos de adição, quando usados em determinações por potenciometria directa.

4.3.4 - Efeito do pH sobre os valores de potencial dos eléctrodos construídos (Diagramas de Reilley)

O efeito do pH sobre o potencial dos eléctrodos foi avaliado, determinando a variação de potencial que estes sofriam quando se alterava o pH das soluções em que eram ensaiados (Fig. 4.3.7 a 4.3.9). As determinações foram efectuadas mergulhando os eléctrodos em soluções de concentração dos respectivos iões principais de 10^{-1} M, 10^{-2} M e 10^{-3} M, com força iónica ajustada, sendo o pH inicial cerca de 1 unidade, e adicionando-se volumes muito pequenos de NaOH concentrado de modo a poder supor-se que a concentração do ião principal, não

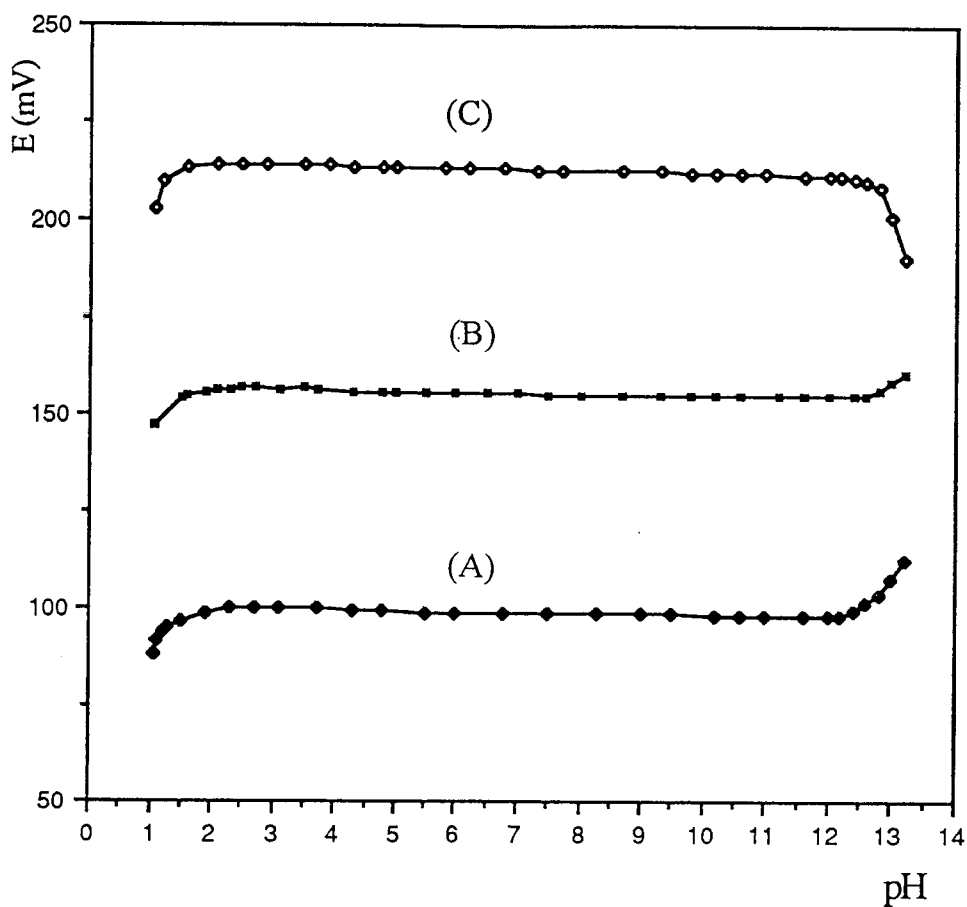


Figura 4.3.7 - Digramas de Reilley para os eléctrodos sensíveis a anião cloreto, obtidos com força iónica ajustada, em soluções dos respectivos iões principais, com concentrações iguais a: (A) 10^{-1} M, (B) 10^{-2} M, (C) 10^{-3} M.

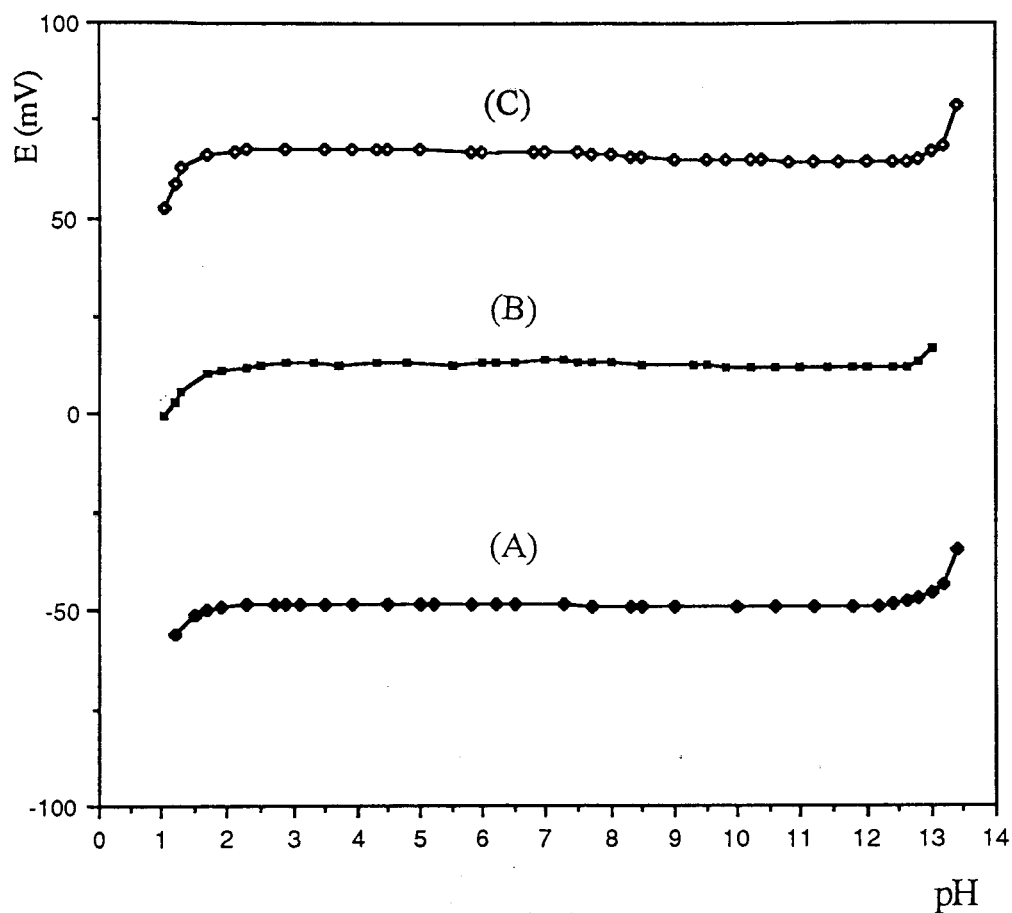


Figura 4.3.8 - Digramas de Reilley para os eléctrodos sensíveis a anião brometo, obtidos com força iónica ajustada, em soluções dos respectivos iões principais, com concentrações iguais a: (A) 10^{-1} M, (B) 10^{-2} M, (C) 10^{-3} M.

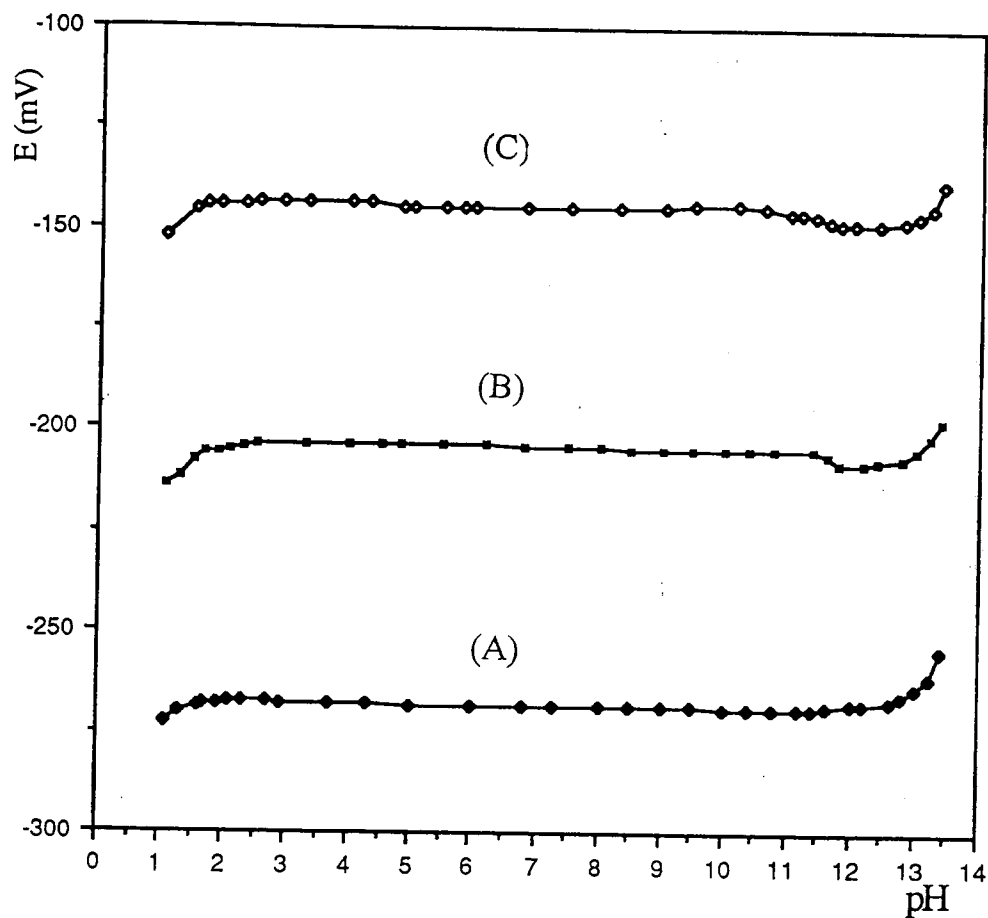


Figura 4.3.9 - Digramas de Reilley para os eléctrodos sensíveis a anião iodeto, obtidos com força iónica ajustada, em soluções dos respectivos iões principais, com concentrações iguais a: (A) $10^{-1} M$, (B) $10^{-2} M$, (C) $10^{-3} M$.

sofre variação ao longo dos ensaios (ver Capítulo 2). Os resultados obtidos, para as diferentes unidades construídas encontram-se indicados na Tabela 4.3.5.

A análise dos resultados permite concluir que os eléctrodos selectivos de membrana cristalina homogénea sensível a halogenetos, não alteram significativamente o valor do seu potencial correspondente ao respectivo ião primário quando o pH varia entre aproximadamente 2,5 e 11 unidades.

Na Fig. 4.3.7 a 4.3.9 verifica-se que para qualquer dos eléctrodos, para valores de pH inferiores a 2, há um abaixamento de potencial e que o valor de pH a que começa a ocorrer este abaixamento de potencial é praticamente independente da concentração do respectivo ião primário. O efeito deve-se a ataque das membranas pelo catião hidrogénio [2]. O aumento de potencial que se verifica para valores de pH elevados á devido à formação de óxidos. No caso dos eléctrodos selectivos sensíveis a anião cloreto, para a concentração de 10^{-3} M verificou-se um abaixamento de potencial para valores de pH superiores a 12 unidades, outros autores observaram desvios semelhantes [19].

Estudos de variação do potencial com o pH para eléctrodos selectivos de halogenetos de prata, encontram-se descritos por exemplo por Bailey [2], que refere intervalos de pH de 2 a 11 unidades para os eléctrodos sensíveis ao anião cloreto, intervalos de 2 a 12 unidades para os eléctrodos sensíveis ao anião brometo e de 3 a 12 unidades para os eléctrodos sensíveis ao anião iodeto. A amplitude e localização dos intervalos de pH onde as respostas são constantes, para os três halogenetos são próximos dos resultados obtidos para os eléctrodos construídos.

Tabela 4.3.5 - Amplitude e localização dos patamares operacionais para os diferentes eléctrodos quando ensaiados em soluções, com concentrações indicadas para o ião principal a)

Eléctrodo	Concentração (M)		
	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³
Cloreto	2,1-12,4	2,1-12,4	2,1-12,0
Brometo	2,0-12,5	2,0-12,6	2,0-12,5
Iodeto	2,0-12,3	2,0-12,0	2,0-12,0

a) Valores correspondentes à média de dois ensaios efectuados, para a mesma concentração com dois eléctrodos.

4.3.5 - Coeficientes potenciométricos de selectividade

Conforme foi referido no Capítulo 2, são de esperar interferências na resposta de um eléctrodo de membrana cristalina, quando estiverem presentes em solução, além do ião principal, outras espécies que interactuem com o respectivo sensor.

No caso de eléctrodos com sensores de halogeneto de prata (I) e sulfureto de prata (I) as interferências de catiões são pouco frequentes já que catiões que reagem com os halogenetos de prata (I) são raros. As interferências de aniões são mais vulgares, pois há bastantes aniões que formam compostos insolúveis de catião prata(I).

Os valores dos coeficientes potenciométricos de selectividade em relação aos diferentes halogenetos estudados, foram determinados, em soluções com força iónica ajustada, pelo método das soluções de mistura (ver Capítulo 2), no qual se variou a concentração do ião interferente mantendo constante a concentração do ião principal.

Para os eléctrodos selectivos sensíveis a um dado halogeneto, determinaram-se as interferências dos outros dois halogenetos para os quais se refere a construção neste trabalho. Os resultados obtidos e que se apresentam, na Tabela 4.3.6, foram realizados em duplicado e em paralelo para três unidades. Estas unidades foram reservadas especialmente para este fim, atendendo a que para a realização dos outros ensaios era conveniente usar unidades que não tivessem estado em contacto com iões interferentes.

Os valores experimentais obtidos para os coeficientes potenciométricos de selectividade (Tabela 4.3.6) são semelhantes aos previsíveis a partir da razão dos produtos de solubilidade dos halogenetos de prata e efectuados pelo processo de cálculo referido no Capítulo 2 e usando os valores de produto de solubilidade fornecidos em Tabelas [25], isto no caso do halogeneto de prata do ião interferente

Tabela 4.3.6 - Coeficientes potenciométricos de selectividade ($\text{Log } K^{\text{POT}}$)

Interferente	Cloreto		Brometo		Iodeto	
	ESIA ^{a)}	Teórico	ESIA ^{a)}	Teórico	ESIA ^{a)}	Teórico
Cloreto			5×10^{-3}	3×10^{-3}	6×10^{-6}	5×10^{-7}
Brometo	21	3×10^2			2×10^{-4}	2×10^{-4}
Iodeto	25	2×10^6	7	6×10^3		

a) Média de seis valores obtidos em duas determinações com três eléctrodos.

ser mais solúvel que o presente na membrana [17, 26, 27]. Caso contrário, conforme Klasens e Goosen [28] fizeram notar, os valores experimentais dos coeficientes potenciométricos de selectividade, são muito menores que os previsíveis a partir da razão dos produtos de solubilidade, sendo os valores condicionados pela forma como o halogeneto do ião interferente se aglutina à superfície da membrana.

Este tipo de fenómeno foi estudado com detalhe tomando como exemplo os efeitos produzidos numa membrana de AgCl/Ag₂S pelo anião iodeto, tendo os autores concluído que para se observar o coeficiente de selectividade previsível a partir da razão dos produtos de solubilidade, os cristais de AgCl tinham que estar completamente cobertos pela camada depositada de AgI e a solução estar em equilíbrio com a camada depositada. No uso corrente dos eléctrodos de cloreto nenhuma das condições se verifica. O depósito de cristais de AgI que se forma à superfície da membrana não é compacto, é formado por cristais de grandes dimensões e que apresentam espaços livres entre eles, onde a membrana de AgCl está em contacto com a amostra.

4.4 - Conclusões

Por tudo o que ficou indicado ao longo deste capítulo, podemos concluir que os eléctrodos selectivos de halogenetos descritos apresentam boas características de resposta sendo estas muito semelhantes às que se encontram referidas na literatura para eléctrodos com o mesmo tipo de sensor e construção. Efectivamente, o principal objectivo era obter ESIs com boas características de funcionamento, para posterior comparação ao realizar a avaliação dos detectores potenciométricos tubulares, construídos por um processo paralelo a este.

Durante o período em que foram estudados os ESIs sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto mantiveram as suas características de funcionamento tendo sido realizado o polimento da membrana, apenas quando começavam a apresentar perda das características de funcionamento.

Embora não se tenha avaliado concretamente qual era o tempo de vida das unidades, observou-se que, durante pelo menos os 7 meses em que decorreu este estudo, as características de resposta se mantiveram inalteradas.

Por fim, é de vincar que a qualidade dos eléctrodos e a versatilidade do processo de construção, permite que sejam adequados para a preparação de detectores tubulares para FIA, usando as mesmas membranas sensoras.

4.5 - Referências Bibliográficas

- [1] N. Lakshminarayanaiah, "*Membrane Electrodes*", Academic Press, Nova Iorque (1976).
- [2] P.L. Bailey, *Analysis with Ion Selective Electrodes*. Heyden & Sons, London, (1976) pag. 76-104.
- [3] D. Midgley e K. Torrance "*Potentiometric Water Analysis*", Wiley & Sons, Chichester, U.K. (1978).
- [4] H. Adametzova e R. Vadura, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **55**, 53 (1974).
- [5] D. Weiss, *Chem Listy*, **65**, 1071 (1971).
- [6] Philips Ion Selective Solid State Electrodes for Iodide, Bromide, Chloride and Cyanide, Type IS 550. Philips Electronic Instruments Inc., Mount Vernon, New York.
- [7] J.W. Ross, Jr. em "*Ion Selective Electrodes*" (R.A. Durst, ed.), Capítulo 2. Nat. Bur. Std. Spec. Publ. 314, Washington, D.C. (1969).
- [8] Analytical Methods Guide. Orion Research, Inc., Cambridge, Massachusetts (1971).
- [9] J.D. Czaban e G.A. Rechnitz, *Anal. Chem.*, **45**, 471 (1973).
- [10] J.F. Lechner e I. Sekerka, *J. Electroanal. Chem Interfacial Electrochem.*, **57**, 317 (1974).
- [11] G. Papeschi, S. Bordi e M. Carlà, *J. Electrochemical Soc.*, **125**, 1807 (1978).
- [12] J. Ruzicka e C. Lamm, *Anal. Chim. Acta*, **53**, 206 (1971).
- [13] J. Ruzicka e C. Lamm, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 1 (1971).
- [14] S. Mesari e E.A.M.F. Dahm, *Anal. Chim. Acta*, **64**, 431 (1973).
- [15] E. Pungor e E. Hallos-Rokosinyi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **27**, 63 (1961).

- [16] E. Pungor, *Anal. Chem.*, **39**, 28A (1967).
- [17] E. Pungor e K. Toth, *Analyst*, **95**, 625 (1970).
- [18] A.K. Covington, em "Ion Selective Electrodes" (R.A. Durst, ed), Capítulo 3. Nat. Bur. Std. Spec. Publ. 314, Washington, D.C., 1969.
- [19] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado *Rev. Port. Quim.* **21**, 153 (1979).
- [20] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado em J. Albaiges, Editor, "*Analytical Techniques in Environmental Chemistry*", Pergamon Press, Oxford, (1982) pag. 419-426.
- [22] IUPAC, Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, *Pure and Appl. Chem.* **48**, 129 (1976).
- [23] R.C. Weast (Ed), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, (1989) pag. D-151.
- [24] R.P. Buck e V.R. Shepard, *Anal. Chem.* **46**, 2097 (1974).
- [25] J. Lurie, *Handbook of Analytical Chemistry*, MIR, Moscow, (1975) pag. 105-106.
- [26] E. Pungor e K. Toth, *Anal. Chim. Acta* **47**, 291 (1969).
- [27] W.E. Morf, G. Kahr e W. Simon, *Anal. Chem.* **46**, 1538 (1974).
- [28] H.A. Klasens e J. Goossen, *Anal. Chim. Acta*, **88**, 41 (1977).

CAPÍTULO 5

ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES SENSÍVEIS AOS CATIÕES COBRE (II), CHUMBO (II) E CÁDMIO (II)

5 - ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES SENSÍVEIS AOS CATIÕES COBRE (II), CHUMBO (II) E CÁDMIO (II)

5.1 - Introdução

Os catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) constituem outro grupo de iões, para os quais têm sido construídos eléctrodos selectivos de membrana cristalina, com características de funcionamento que os recomendam para fins analíticos. Atendendo a que se procurava que a construção de detectores potenciométricos tubulares de membrana cristalina homogénea para FIA abrangesse igualmente detectores sensíveis a estes catiões e porque a qualidade dos mesmos depende fortemente das características de funcionamento dos respectivos eléctrodos de configuração convencional, começou-se por construir ESIs sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) baseados em membranas cristalinas homogéneas e sem solução de referência interna.

Na literatura encontram-se referências a diferentes processos de preparação destes ESIs, tanto no que refere à composição do sensor, como à construção da membrana e forma de estabelecer o contacto interno [1-3]. Inicialmente o contacto entre a superfície interior da membrana e o cabo do eléctrodo começou por ser estabelecido recorrendo a um eléctrodo de referência interno e a uma solução de referência interna, no entanto, trabalhos posteriores referem o contacto sólido com a membrana, o que eliminou a solução de referência interna.

No que respeita à construção de eléctrodos selectivos sensíveis a catião cobre (II), Hirata e Date prepararam eléctrodos com membrana de sulfureto de cobre (I) [4] incorporando cobre em pó e sulfureto de cobre em borracha de silicone, para formar a membrana. Um método completamente diferente para preparar membranas [5], refere o uso de um pó de sulfureto de cobre, formado por aquecimento de uma mistura de cobre em pó e enxofre (razão molar 2:1) a 400-800 °C durante duas horas, numa atmosfera de H₂S e comprimido a 150 Kg cm⁻² para formar um disco com 15 mm de diâmetro e 2-3 mm de espessura. Sendo aquecido novamente a 500-900 °C durante 1-5 horas numa atmosfera de H₂S ou azoto. Depois de arrefecido à temperatura ambiente, as suas superfícies eram polidas e lavadas.

Na literatura também se encontram referidos eléctrodos selectivos ao ião cobre (II), preparados por dispersão do sulfureto de cobre numa matriz de Ag₂S [6].

A membrana dos eléctrodos sensíveis a catião chumbo (II) também pode ser preparada por diferentes processos, como por exemplo, membrana de silicone impregnada com sulfureto de chumbo [7], membrana formada por uma mistura de sulfureto de chumbo e sulfureto de prata, aglutinada com um polímero [8], ou compressão de sulfuretos de chumbo e prata e cobre (I) para formar a membrana [9]. Misturas de seleneto de chumbo ou telureto de chumbo com sulfureto de prata prensados originam igualmente membranas selectivas ao chumbo [10].

Também se encontra referido a preparação de um eléctrodo selectivo ao catião chumbo (II), usando PbS e Ag₂S como material electroactivo, depositado na superfície de uma haste de grafite hidrofobizada [11]. Outro processo de preparação de membranas sensíveis a catião chumbo (II), consiste na prensagem de sulfuretos de chumbo e prata [6].

Tal como os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre (II) e chumbo (II), as membranas sensoras dos eléctrodos sensíveis a catião cádmio (II), também podem ser obtidas por prensagem e ou aquecimento de misturas de CdS e Ag₂S [6, 13, 12, 14], ou incorporando misturas de CdS e Ag₂S em borracha de silicone [15].

Encontra-se referido na literatura um estudo sobre o efeito de diferentes procedimentos na preparação dos sensores dos eléctrodos sensíveis a catião cádmio (II) [15], sendo referido que quando precipitado separadamente o sulfureto de cádmio (II) e sulfureto de prata (I) e depois misturado para formar a membrana se obtinham resultados inferiores aos obtidos com co-precipitados de sulfureto de cádmio (II) e sulfureto de prata (I).

Outro processo de preparação de eléctrodos sensíveis a catião cádmio (II), refere membranas obtidas comprimindo e aquecendo uma mistura de sulfureto de cádmio (II) e sulfureto de prata (I) e um polímero de polietileno [16].

A função do sulfureto de prata nos eléctrodos de cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) tem sido frequentemente questionada [1], já que os sulfuretos de cobre, chumbo e cádmio são bons condutores. Koebel [17] sugere que a sua principal função é manter constante a actividade do metal na interface membrana-solução. O que é necessário devido ao efeito das reacções redox que ocorrem na superfície da membrana e ao efeito de pequenas correntes geradas pelo sistema de medida, o que resulta numa tendência para variar as actividades do metal na superfície e o eléctrodo apresentar deslizamentos de potencial.

Neste capítulo, descreve-se a construção de ESIs, sem solução de referência interna, sensíveis aos catiões cobre (II), cádmio (II) e chumbo (II) baseados em membranas cristalinas homogéneas obtidas por prensagem a pressões elevadas, de misturas de XS/Ag_2S ($X = Cu, Cd, Pb$), visando obter um processo de construção de ESIs, que seja transponível para a preparação detectores potenciométricos tubulares para FIA sensíveis a esses catiões. Foi realizada a avaliação das características de funcionamento dos eléctrodos de configuração convencional para posterior comparação.

5.2 - Parte experimental

5.2.1 - Aparelhagem e eléctrodos

Foi usada a aparelhagem anteriormente referida (ver Capítulo 2) para a avaliação das características de funcionamento dos três tipos de eléctrodos construídos. Como eléctrodo de referência usou-se um eléctrodo de dupla junção (AgCl/Ag), Metrohm 6.0726.100, com solução externa de 10% de nitrato de potássio e solução interna de cloreto de potássio saturado, para a avaliação dos eléctrodos sensíveis aos catiões cobre (II) e cádmio(II). Na avaliação dos eléctrodos sensíveis a chumbo (II) usou-se solução de nitrato de sódio 10% no compartimento externo.

Os ensaios que envolviam concentrações muito baixas de ião principal, nomeadamente os de determinação do L.I.R.L. e L.P.D., foram efectuados num vaso de teflon da marca Metrohm, modelo EA-1157-20, à temperatura ambiente (tendo todos os outros sido realizados a $25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$).

Nas titulações potenciométricas de soluções de catião cobre (II) e cádmio (II), com solução padrão de EDTA, em meio tampão de catião amónio/amoniaco, usou-se o titulador automático Crison, referido no Capítulo 2. Como eléctrodo indicador, utilizou-se nas titulações de soluções de catião cobre (II) um eléctrodo sensível a catião cobre (II) de membrana cristalina heterogénea construído no nosso laboratório[18]. Nas titulações do cádmio usou-se como eléctrodo indicador um eléctrodo sensível a catião cádmio (II), também de membrana cristalina heterogénea [19].

Na titulação das soluções de sulfureto de sódio, com as soluções de nitrato de cádmio e nitrato de prata, para a preparação do sensor de cádmio, usou-se um eléctrodo de membrana cristalina [20].

5.2.2 - Reagentes e soluções

As soluções de catião cobre (II) e cádmio (II) foram tituladas por potenciometria, com soluções padrão de EDTA preparadas a partir de ampolas de Tritriplex III (Merck, ref. 9992).

As soluções da catião chumbo (II) foram obtidas por diluição de uma solução de perclorato de chumbo (II) 0,100 M (Orion, ref. 94-82-05).

5.2.3 - Preparação das membranas

Na preparação do sensor dos eléctrodos sensíveis a catião cobre (II), usou-se uma mistura 1:1 (proporções molares) de sulfureto de cobre (II) e de sulfureto de prata (I). Esta mistura foi preparada por um processo análogo ao descrito por van der Linden [21]. Em 150 cm³ de água desionizada, dissolveram-se 0,02 moles de nitrato de cobre (II) e 0,04 moles de nitrato de prata (I); a solução obtida, após arrefecimento a cerca de 2 °C, foi adicionada gota a gota, com agitação vigorosa, a uma solução de sulfureto de sódio (0,072 moles dissolvidos em 150 cm³ de água), arrefecida à mesma temperatura. Terminada a precipitação, a suspensão foi aquecida até cerca de 70° C e mantida a esta 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, lavando-se repetidas vezes com água; lavou-se, depois, com acetona, filtrou-se e secou-se em estufa a 80° C durante 12 horas. Finalmente foi triturado em almofariz de ágata.

O sensor dos eléctrodos sensíveis a catião chumbo (II), era constituído por uma mistura de 30% de sulfureto de chumbo (II) e 70% de sulfureto de prata (I) (percentagens molares), preparada por um processo análogo ao descrito por van der Linden e col. [22]. O sensor foi preparado por adição lenta (2 a 3 cm³/minuto), de uma solução de 19,0 g (0,112 mol) de nitrato de prata (I) e 8,0 g (0,024 mol) de nitrato de chumbo (II) em 200 cm³ de água a uma solução de sulfureto de sódio 1 M (cerca de 100% em excesso), a suspensão obtida foi aquecida a 75 °C e mantida a esta temperatura, com agitação, durante cerca de uma hora. Após arrefecimento, decantou-se o líquido e lavou-se o precipitado sucessivamente com 200 cm³ de água (quatro vezes), 100 cm³ de ácido nítrico 0,1 M, novas porções de água (em número suficiente para que o pH do líquido proveniente da lavagem fosse igual ao da água usada) e por fim, 300 cm³ de acetona. Seguidamente filtrou-se em funil de Buckner e secou-se o sólido com uma corrente de azoto durante cerca de uma hora. Finalmente, triturou-se em almofariz de ágata.

No que respeita ao sensor usado nos eléctrodos sensíveis a catião cádmio (II), este era constituído por uma mistura de sulfureto de cádmio (II) e sulfureto de prata (I) na proporção molar de 1:10, preparados por um processo, semelhante ao usado anteriormente por Ruzicka [23]. Começou-se por preparar, por pesagem dos sólidos, soluções de nitrato de prata (I), nitrato de cádmio (II) e sulfureto de sódio aproximadamente 0,1 M. Titularam-se tomas da solução de sulfureto de sódio sucessivamente com as soluções de nitrato de prata (I) e nitrato de cádmio preparadas, usando como eléctrodo indicador um eléctrodo com sensor de sulfureto de prata (I) de membrana cristalina [20] ficou-se, deste modo, a conhecer a equivalência em volume das soluções preparadas. Misturaram-se volumes convenientes das soluções de nitrato de cádmio (II) e nitrato de prata (I) para obter uma razão molar dos dois sais igual a 1:20. Esta solução foi adicionada, muito lentamente e com agitação, ao volume de solução de sulfureto de sódio que continha 20% em excesso de anião sulfureto, relativamente à precipitação completa dos dois

catiões contidos na primeira solução. O precipitado foi deixado a agitar energicamente durante 15 minutos, após deposição decantou-se o líquido e lavou-se o sólido dez vezes seguidas com 200 cm³ de água. Seguidamente filtrou-se e secou-se a mistura sólida, em estufa a 80°C, durante a noite, após o que se triturou em almofariz de ágata.

Os precipitados obtidos, depois de triturados foram guardados em excicador ao abrigo da luz.

As membranas dos eléctrodos sensíveis aos catiões cobre (II) e chumbo (II), foram obtidas por prensagem a 19.000 Kg cm⁻², de 0,25 g de mistura sensora, tal como foi referido no Capítulo 2. No que respeita às membranas dos eléctrodos sensíveis a catião cádmio (II), estas foram igualmente obtidas por prensagem a 19.000 Kg cm⁻² tendo a quantidade de mistura sensora usada sido de 0,75 g, porque se verificou que usando quantidade inferior de precipitado as membranas ficavam muito finas e fracturavam-se facilmente.

5.2.4 - Construção dos eléctrodos

Os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) foram preparados com as membranas, cujos detalhes de composição se referiram em 5.2.3, segundo a metodologia anteriormente descrita no Capítulo 2.

Concluída a construção, as membranas dos eléctrodos foram polidas usando papel de polimento com pó de óxido de alumínio com 3 μ (Ultralap, Moyco Industries, Inc) e os eléctrodos deixados a condicionar em solução 10⁻³ M do ião principal.

5.3 - Resultados e sua discussão

5.3.1. - Parâmetros das curvas de calibração dos eléctrodos

Os parâmetros gerais de calibração dos eléctrodos, foram determinados a partir do traçado repetido de curvas de calibração, numa gama de concentrações entre cerca de 10^{-7} a 10^{-1} M. Para os ESI sensíveis aos catiões cobre (II) e cádmio (II), as curvas de calibração foram realizadas em soluções com força iónica ajustada a 0,1 M com nitrato de potássio. No caso dos eléctrodos sensíveis a catião chumbo (II) a força iónica foi ajustada a 0,1M, com perclorato de sódio. Do mesmo modo que para os eléctrodos anteriormente estudados, em cada dia que estes eléctrodos eram avaliados, efectuavam-se dois traçados das curvas de calibração com um intervalo de cerca de duas a três horas.

Nas Figs. 5.3.1 a 5.3.3 representam-se as curvas de calibração típicas, obtidas respectivamente para os eléctrodos sensíveis a catião cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) quando efectuadas nas condições de ensaio referidas.

Os resultados obtidos (Tabela 5.3.1) evidenciam as boas características dos eléctrodos construídos.

A literatura contém numerosas referências a valores de L.I.R.L. e L.P.D. da ordem de grandeza dos valores obtidos para os eléctrodos construídos, quando os ensaios eram realizados em condições experimentais semelhantes às que foram usadas neste trabalho. Por exemplo, para os eléctrodos sensíveis a catião cobre (II) encontram-se valores semelhantes de L.I.R.L. e de L.P.D. nas referências [15, 21, 24, 25], para os eléctrodos sensíveis a catião chumbo (II) em [22, 26, 27] e para os eléctrodos sensíveis a catião cádmio (II) em [28, 29, 30].

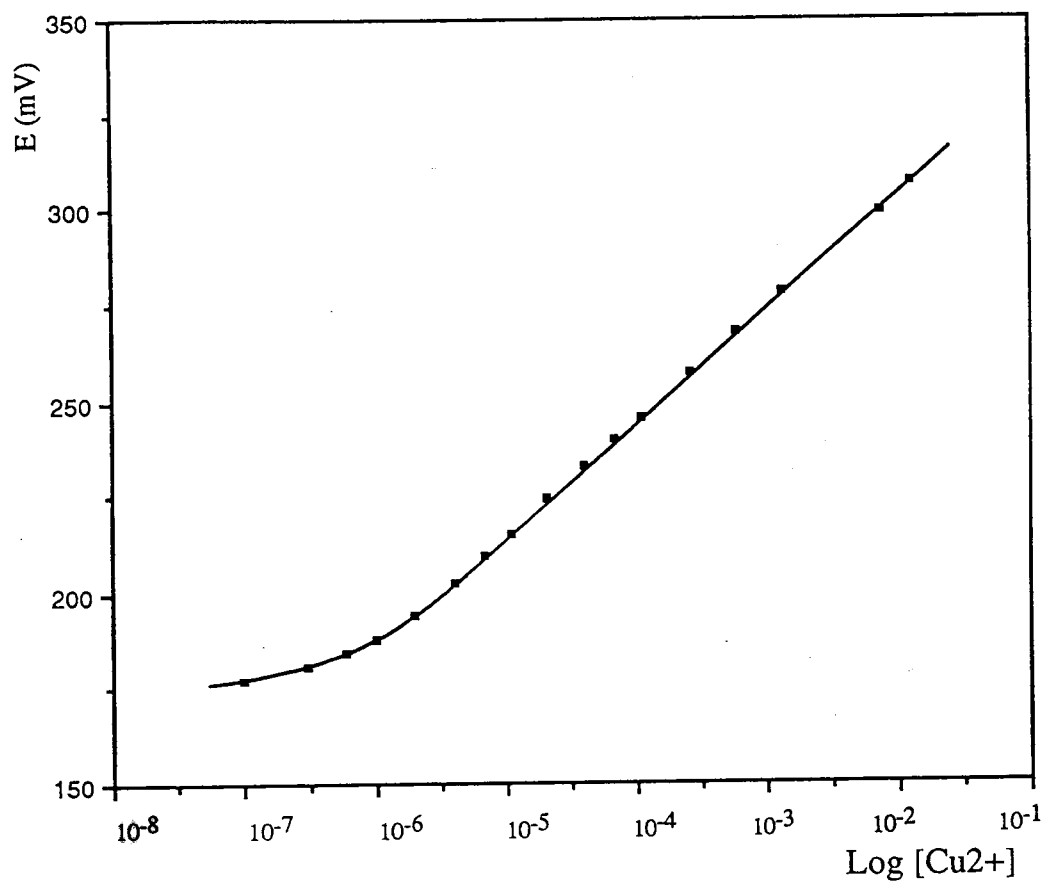


Figura 5.3.1 - Curva de calibração típica para os eléctrodos construídos sensíveis a catião cobre (II).

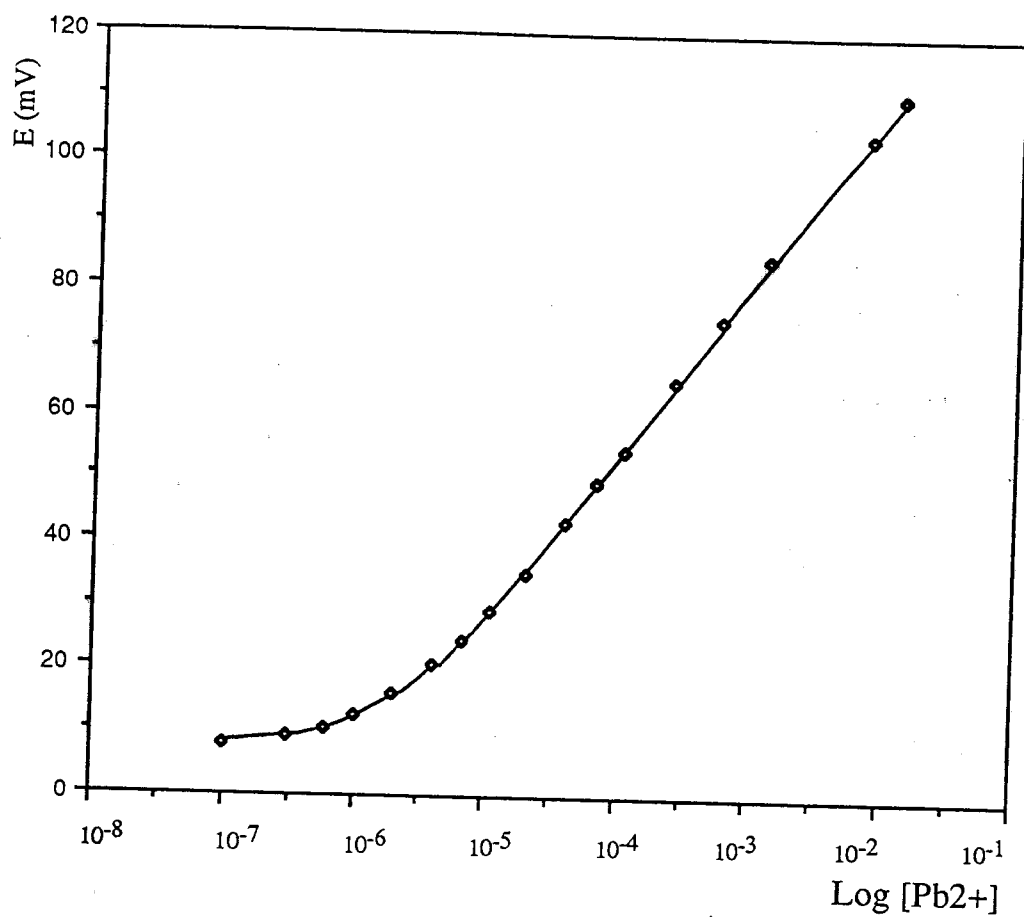


Figura 5.3.2 - Curva de calibração típica para os eléctrodos construídos sensíveis a catião chumbo (II).

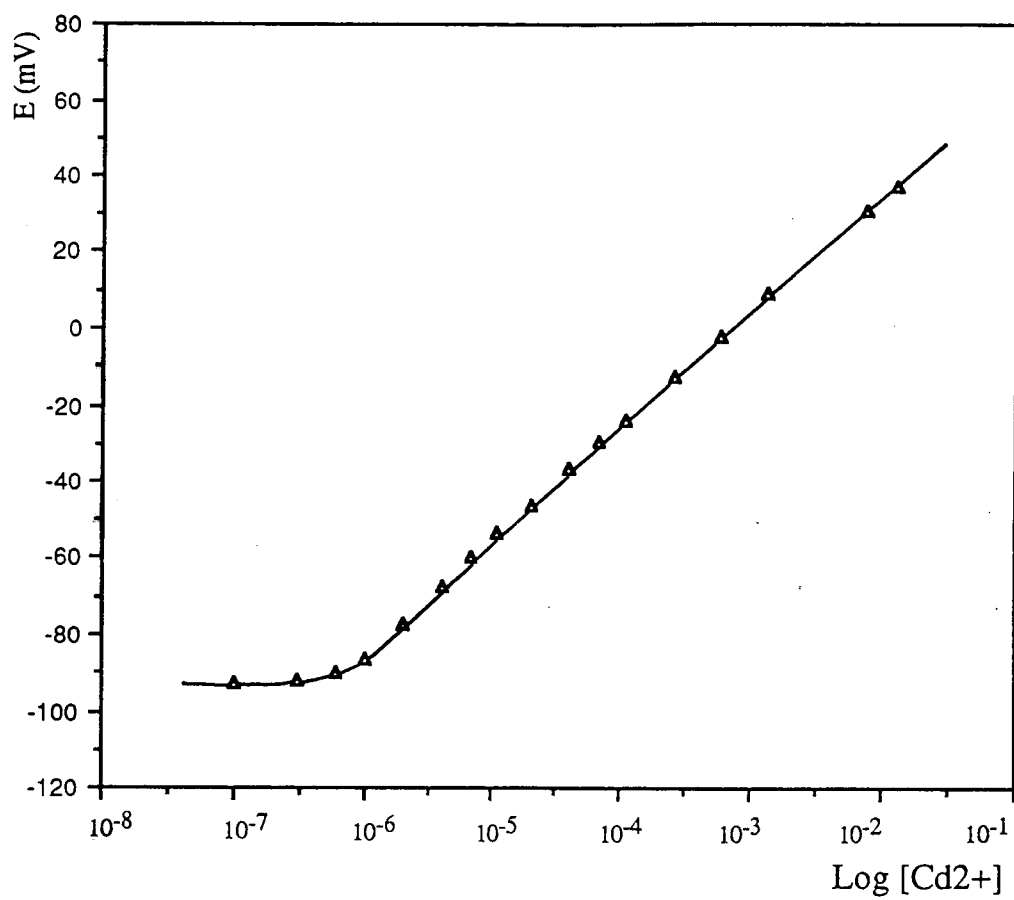


Figura 5.3.3 - Curva de calibração típica para os eléctrodos construídos sensíveis a catião cádmio (II).

Tabela 5.3.1 - Características gerais de funcionamento para os eléctrodos selectivos construídos sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II)^{a)}.

Características	Eléctrodos		
	Cobre	Chumbo	Cádmio
L.I.R.L. (<u>M</u>)	2×10^{-6}	5×10^{-6}	1×10^{-6}
L.P.D. (<u>M</u>)	6×10^{-7}	1×10^{-6}	8×10^{-7}
Declive (mV/dec. conc.) ^{b)}	30,0($\pm 0,3$)	28,9($\pm 0,4$)	30,2($\pm 0,9$)
"Const" ^{b)}	+575,5	+380,2	+268,4
Reprodutibilidade (mV/dia)	$\pm 0,3$	$\pm 0,5$	$\pm 0,5$
Velocidade de resposta (Seg.)	<20s	<30s	<30s

a) Valores obtidos numa solução com força iónica ajustada a 0,1 M (KNO₃ para os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre (II) e cádmio (II) e NaClO₄ para os eléctrodos sensíveis ao catião chumbo (II); b) média dos valores obtidos para dois eléctrodos em 36 ensaios; c) "Const", da equação de Nernst modificada, expresso relativamente ao E.N.H., em mV

As diferenças verificadas nos valores de L.I.R.L. relativamente a outros autores, não estão relacionadas com as características intrínsecas dos eléctrodos, resultando antes das condições experimentais em que a determinação deste parâmetro foi realizada e possíveis fenómenos de adsorção dos respectivos catiões à superfície dos materiais [31, 32]. Para a realização deste ensaio, as unidades foram polidas de véspera e lavadas por imersão prolongada em água desionizada, tendo as determinações sido efectuadas em vaso de teflon.

Os valores obtidos para o declive das curvas de calibração (Tabela 5.3.1) são muito próximos do valor teórico (29,6 mV/década a 25° C).

O valor médio obtido para "Const" da equação de Nernst modificada (usado com o significado sugerido pela IUPAC [33]), relativamente ao E.N.H. e calculado conforme vem referido no Capítulo 2, para os eléctrodos sensíveis a catião cobre(II) foi +575,5 ($\pm 1,3$) mV, para o catião cádmio (II) foi +268,4 ($\pm 3,3$) mV e para o catião chumbo (II) foi de +380,2 ($\pm 0,9$) mV.

Verificou-se (Tabela 5.3.2) que para os ESIs sensíveis a catião cobre (II) o valor de "Const" variava ligeiramente de unidade para unidade. Para a mesma unidade e no mesmo dia apresentava valores muito próximos.

A teoria prevê, para o eléctrodo sensível a catião cobre (II), no caso de a actividade da prata ser unitária, um potencial normal inferior ao obtido: +448 mV [17] ou +464 mV [34], conforme o processo de calculo usado. Para outra situação extrema a do sensor ficar com excesso de enxofre elementar (no caso de um contacto interno ser estabelecido por exemplo por grafite, e deste modo não ocorra redução do enxofre elementar) a teoria prevê um valor algo mais elevado, +595 mV [17, 34]. No entanto, para eléctrodos de cobre (II) de disco prensado, preparados a partir do sensor constituído por mistura de sulfureto de cobre (II) e sulfureto de prata (I), com contacto interno de prata, Koebel [17] obteve potenciais que variam no intervalo entre +478 e + 545 mV, que atribuiu à complexidade da fase sólida, devido à composição de sulfureto de cobre com diferente estequiometria que existe

na membrana (CuS , $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,9}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ e Cu_2S). Para os eléctrodos construídos obteve-se um valor de +575,5 mV situando-se este entre os dois extremos dos valores teóricos, embora mais próximos do segundo.

O valor médio obtido para o termo "Const" da equação de Nernst modificada, dos eléctrodos sensíveis a catião chumbo (II) foi de +380,2 ($\pm 0,9$) mV, este valor é superior ao previsto teoricamente [17, 34], que é de +151 mV, para eléctrodos que tal como este têm um contacto interno de prata, o qual permite a eliminação de enxofre existente inicialmente no sensor e fixa $a_{\text{Ag}} = 1$. A mesma teoria [17, 34], prevê para o caso em que a membrana contém enxofre elementar $a_{\text{S}} = 1$ e o contacto interno é inerte (por exemplo de grafite) um potencial de +354 mV. O valor encontrado para o potencial normal do eléctrodo de membrana homogénea cristalina sensível a catião chumbo (II) é superior a este, o que pode estar relacionado com a acentuada tendência da membrana para a oxidação e que sugere a ocorrência de enxofre livre na membrana, que a prata da resina condutora não conseguiu remover.

Na avaliação do valor de "Const" para os eléctrodos de cádmio, deve vincar-se a imprecisão dos respectivos valores (Tabela 5.3.4), resultante da variabilidade de resposta das diferentes unidades, a dispersão de valores de potencial normal atingiu cerca de 50 mV. A situação é semelhante à verificada por outros autores para os eléctrodos selectivos de catião cádmio, por exemplo [23, 30]. Obtida a média dos valores e após correcção para referir ao E.N.H. conforme os cálculos referidos no Capítulo 2, obtém-se o valor de +261,9 mV. O valor de "Const" calculados teoricamente [17, 34], no caso de a actividade da prata na membrana ser unitária ($a_{\text{Ag}} = 1$) é de +123mV e para eléctrodos com contacto inerte, como por exemplo grafite e que apresentam enxofre elementar na membrana ($a_{\text{S}} = 1$) é de +326 mV. O valor experimental para os eléctrodos construídos é superior ao teórico ($a_{\text{Ag}} = 1$) mas ao contrário do que ocorria para os eléctrodos selectivos sensíveis a catião chumbo (II), é inferior ao valor teórico referido a ($a_{\text{S}} = 1$).

5.3.2. - Velocidade de resposta dos eléctrodos

Representam-se nas Figs. 5.3.2 a 5.3.4 os registos da variação do potencial dos eléctrodos, em função da variação da concentração da espécie principal em solução, respectivamente para as unidades sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II), efectuados de acordo com o procedimento descrito anteriormente (ver Capítulo 2).

Os valores obtidos permitiram-nos concluir que os eléctrodos sensíveis a catião cobre (II) apresentavam uma velocidade de resposta superior a dos eléctrodos sensíveis aos catiões chumbo (II) e cádmio (II), adquirindo um potencial estável ($\pm 0,2$ mV) em cerca de 20 segundos quando se variava a concentração de ião principal no intervalo de resposta linear. A resposta dos ESIs sensíveis aos catiões chumbo (II) e cádmio (II) é um pouco mais lenta, cerca de 30 segundos, usando o mesmo critério de estabilidade.

Verificou-se que velocidade de resposta estava relacionada com a deterioração da superfície da membrana e que o polimento frequente da mesma, realizado com papel de polimento, seguido de imersão em solução de ião principal 10^{-3} M melhorava a qualidade e a velocidade de resposta. Sendo a necessidade de proceder a polimentos da membrana para manter as suas características de resposta, mais frequente nos ESIs sensíveis a catião chumbo (II), seguindo-se os eléctrodos sensíveis a catião cádmio (II) e menos frequente para os eléctrodos sensíveis a catião cobre (II), o que resulta provavelmente da facilidade com que a membrana se altera por oxidação [35, 36].

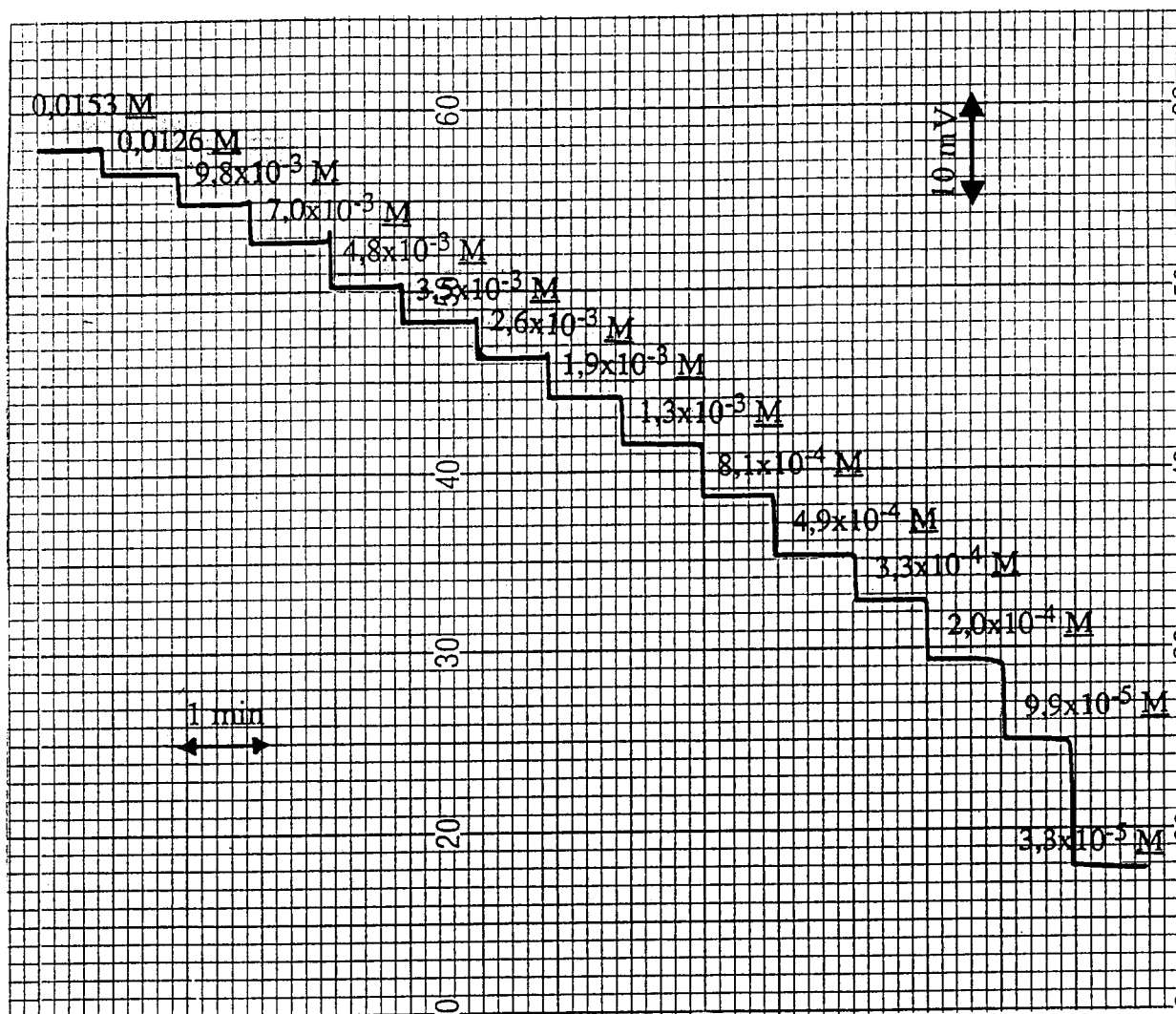


Figura 5.3.4 - Registo da variação de potencial para o eléctrodo sensível a catião cobre (II), obtido em solução deste catião, com ajuste de força iónica $I = 0,1 \text{ M}$ com KNO_3 .

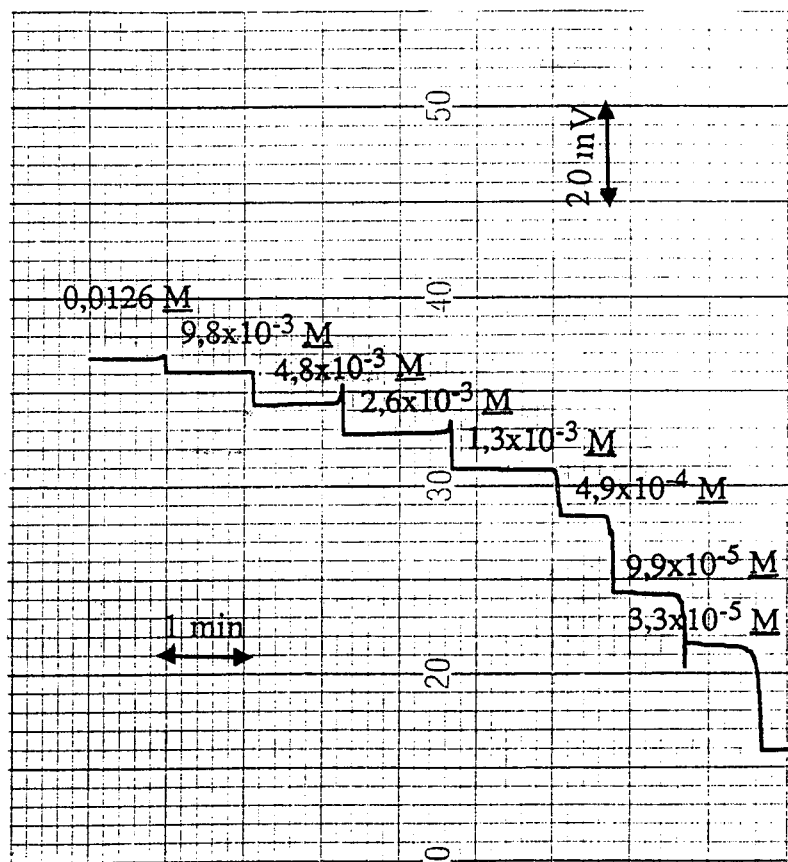


Figura 5.3.5 - Registo da variação de potencial para o eléctrodo sensível a catião chumbo (II), obtido em solução deste catião, com ajuste de força iónica $I = 0,1 \text{ M}$ com NaClO_4 .

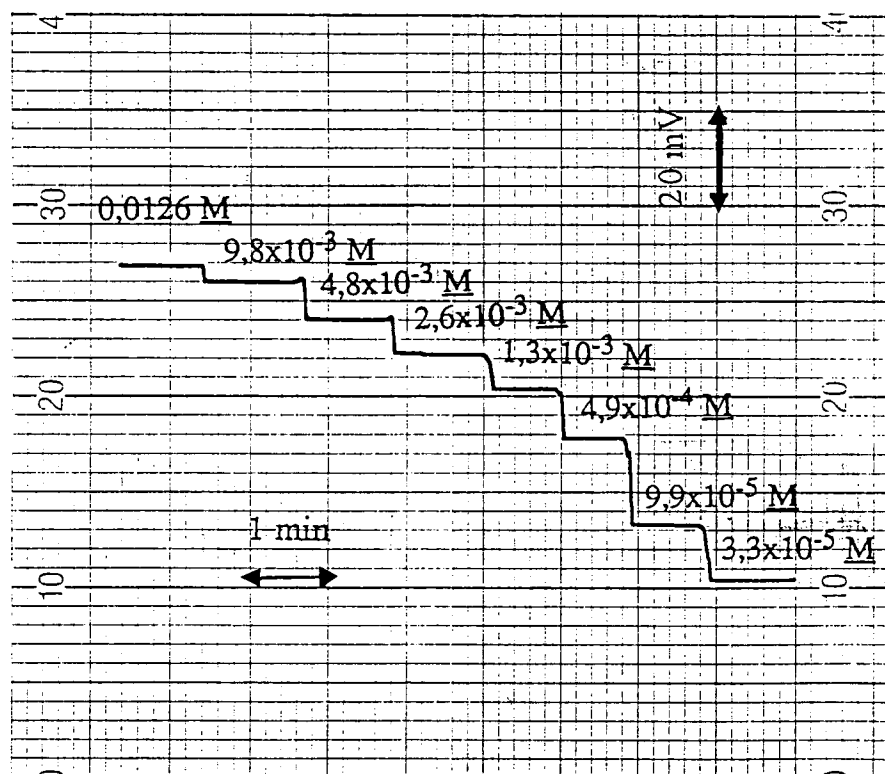


Figura 5.3.6 - Registo da variação de potencial para o eléctrodo sensível a catião cádmio (II), obtido em solução deste catião, com ajuste de força iónica $I = 0,1$ M com KNO_3 .

5.3.3 - Reprodutibilidade de resposta

Os resultados contidos nas Tabelas 5.3.2 a 5.3.4, para os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II), demonstram que se obtiveram boas características de funcionamento, durante os cerca de 10 meses em que decorreu este estudo.

Para os eléctrodos de chumbo e cádmio, verificou-se que após a construção dos mesmos, havia necessidade de um condicionamento inicial de cerca de dois a três dias antes de adquirirem características de resposta aceitáveis e depois desse período de condicionamento inicial, observou-se um deslizamento significativo do potencial a que se seguia uma fase de estabilização (Tabela 5.3.3 e 5.3.4).

Os resultados apresentados nas Tabelas 5.3.2 a 5.3.4 foram obtidos em ensaios, em que os eléctrodos foram polidos diariamente após a realização das duas calibrações e deixados a condicionar em soluções do ião principal 10^{-3} M. Deste modo, consegue-se uma boa reprodutibilidade de resposta, tendo-se verificado que as variações não excederam $\pm 0,3$ mV para o eléctrodo de cobre e $\pm 0,5$ mV para os eléctrodos sensíveis aos catiões chumbo (II) e cádmio (II). No entanto, como se pode concluir da análise das Tabelas 5.3.2 a 5.3.4 estes valores raramente ocorreram, pois geralmente as variações não excederam $\pm 0,2$ mV para o eléctrodo de cobre (II) e $\pm 0,3$ mV para o de chumbo (II) e cádmio (II), mesmo tendo em conta a amplitude do intervalo de concentrações usado na realização destes ensaios, que foi maior que o geralmente usado no caso de amostras reais.

São também pequenas as variações se observa de ensaios efectuados durante o período longo de 10 meses.

Entre ensaios os ESIs eram deixados em soluções 10^{-3} M dos correspondentes iões, havendo necessidade de realizar polimentos mais frequentes que para os eléctrodos sensíveis a halogenetos e catião prata. Quando fora de uso por períodos longos eram guardados com uma pequena cápsula a proteger a

Tabela 5.3.2 - Reprodutibilidade de resposta para eléctrodos sensíveis a catião cobre (II) a).

Dias	Calib.	Eléctrodos de cobre							
		E1				E2			
		Sb)	"Const" c)	Rd)	E(10 ⁻³) e)	Sb)	"Const" c)	Rd)	E(10 ⁻³) e)
1	1	30,3	577,7	0,99998	275,1	29,9	573,1	0,99999	301,6
	2	29,1	574,0	0,99992	275,0	29,7	572,4	0,99998	301,2
6	1	30,0	573,2	0,99994	271,4	30,3	578,7	0,99996	306,4
	2	29,8	572,4	0,99999	271,3	30,2	578,7	0,99999	306,6
28	1	29,8	576,6	0,99999	275,5	29,8	572,1	0,99992	300,8
	2	30,3	578,6	0,99998	276,1	29,8	572,4	0,99994	301,2
32	1	29,9	572,3	0,99994	270,8	30,3	577,7	0,99998	305,5
	2	29,9	572,7	0,99996	271,2	30,1	577,1	0,99989	305,3
41	1	29,8	576,2	0,99992	275,0	30,2	574,4	0,99993	302,4
	2	30,0	576,6	0,99983	275,0	29,8	574,3	0,99997	303,0
93	1	30,1	578,7	0,99998	276,9	30,3	579,5	0,99997	307,2
	2	30,3	580,0	0,99997	277,4	30,2	579,5	0,99999	307,4
147	1	30,0	574,0	0,99997	272,2	29,9	573,3	0,99993	301,7
	2	29,5	572,4	0,99988	272,2	29,9	573,6	0,99992	302,1
215	1	29,5	576,1	0,99998	276,0	30,5	579,4	0,99998	306,7
	2	30,1	578,2	0,99991	276,3	30,4	578,6	0,99993	306,2
326	1	29,6	575,5	0,99995	274,9	30,1	574,8	0,99997	303,0
	2	30,4	578,2	0,99998	275,3	29,7	573,5	0,99999	302,5

a) Ensaios efectuados em soluções com ajuste de força iónica; b) Declive (mV/dec. concentração); c)- Valor de "Const" relativamente ao E.N.H., expresso em mV; d) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; e) Potencial do eléctrodo selectivo, relativamente ao eléctrodo de referência para uma concentração de catião cobre (II) de 10⁻³ M, obtido a partir da recta correspondente a zona de resposta linear.

Tabela 5.3.3 - Reprodutibilidade de resposta para eléctrodos sensíveis a catião chumbo a).

Dias	Calib.	Eléctrodos de chumbo							
		E1				E2			
		Sb)	"Const" c)	Rd)	E(10 ⁻³) e)	Sb)	"Const" c)	Rd)	E(10 ⁻³) e)
1f)	1	29,3	385,0	0,99991	85,9	29,5	380,0	0,99993	80,0
	2	29,8	386,1	0,99992	85,4	29,0	379,2	0,99998	80,9
2	1	28,8	381,3	0,99999	83,8	28,7	378,1	0,99999	81,0
	2	28,7	381,6	0,99999	84,3	28,6	378,3	0,99997	81,4
5	1	29,2	382,4	0,99986	83,6	29,0	378,2	0,99991	80,1
	2	28,8	380,6	0,99990	83,0	29,0	379,1	0,99996	80,9
14	1	28,5	380,9	0,99996	84,3	29,0	379,6	0,99990	81,3
	2	28,7	381,7	0,99998	84,4	30,0	383,1	0,99994	82,0
26	1	28,9	379,8	0,99986	82,0	29,5	382,0	0,99997	82,4
	2	28,9	380,5	0,99984	82,7	29,1	381,6	0,99997	83,1
37	1	28,7	378,8	0,99998	81,5	28,6	379,4	0,99999	82,4
	2	28,7	378,9	0,99997	81,5	28,8	380,3	0,99999	82,8
106	1	29,1	379,5	0,99988	81,0	29,6	381,9	0,99987	82,0
	2	28,8	378,7	0,99978	81,2	28,7	379,6	0,99992	82,4
220	1	28,4	378,0	0,99986	81,6	29,2	380,8	0,99999	82,1
	2	28,0	377,7	0,99976	82,5	28,7	380,3	0,99999	82,9
287	1	28,7	378,4	0,99995	81,3	28,2	377,5	0,99995	81,9
	2	38,4	377,4	0,99992	81,9	28,5	379,9	0,99994	83,0

a) Ensaios efectuados em soluções com ajuste de força iónica; b) Declive (mV/dec. concentração); c) Valor de "Const" relativamente ao E.N.H., expresso em mV; d) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; e) Potencial do eléctrodo selectivo, relativamente ao eléctrodo de referência para uma concentração de catião chumbo de 10⁻³ M, obtido a partir da recta correspondente à zona de resposta linear; f) um dia corresponde aos primeiros ensaios realizados, depois dos eléctrodos terem sido construídos, polidos e deixados cerca de três dias em solução de condicionamento.

Tabela 5.3.4 - Reprodutibilidade de resposta para eléctrodos sensíveis a catião Cádmio a).

Dias	Calib.	Eléctrodos de Cádmio							
		E1				E2			
		Sb)	"Const" c)	Rd)	E(10 ⁻³)e)	Sb)	"Const" c)	Rd)	E(10 ⁻³)e)
1f)	1	29,4	284,9	0,99997	-15,2	30,6	236,8	0,99987	-66,9
	2	30,9	287,0	0,99982	-17,6	30,9	238,2	0,99987	-66,4
1	1	31,5	286,4	0,99991	-20,0	30,5	234,2	0,99986	-69,0
	2	31,0	284,5	0,99981	-20,4	30,1	233,7	0,99987	-68,3
4	1	30,4	281,9	0,99986	-21,2	29,3	242,1	0,99996	-57,6
	2	30,5	283,4	0,99990	-20,0	29,2	241,9	0,99998	-57,6
15	1	30,4	282,4	0,99986	-21,1	30,1	246,2	0,99986	-56,0
	2	30,2	281,4	0,99985	-21,2	30,0	245,9	0,99978	-55,9
28	1	30,6	280,1	0,99985	-23,5	29,5	240,8	0,99991	-59,5
	2	30,0	278,6	0,99982	-23,3	29,4	241,1	0,99983	-58,8
40	1	29,4	276,9	0,99995	-23,2	30,9	242,8	0,99995	-59,2
	2	29,8	278,1	0,99991	-23,3	29,9	242,9	0,99996	-58,7
102	1	30,0	277,4	0,99984	-24,5	29,7	246,5	0,99995	-54,3
	2	30,3	278,6	0,99980	-24,1	29,7	246,4	0,99996	-54,4
207	1	30,6	277,3	0,99987	-26,3	33,2	252,7	0,99988	-58,8
	2	30,5	277,2	0,99984	-26,2	33,4	252,3	0,99991	-57,9
283	1	29,0	273,1	0,99986	-25,8	30,1	251,9	0,99982	-50,2
	2	29,0	273,3	0,99994	-25,5	30,2	251,9	0,99998	-50,6

a) Ensaios efectuados em soluções com ajuste de força iónica; b) Declive (mV/dec. concentração); c) Valor de "Const" relativamente ao E.N.H., expresso em mV; d) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; e) Potencial do eléctrodo selectivo, relativamente ao eléctrodo de referência para uma concentração de catião chumbo de 10^{-3} M, obtido a partir da recta correspondente à zona de resposta linear; f) um dia corresponde aos primeiros ensaios realizados, depois dos eléctrodos terem sido construídos, polidos e deixados cerca de três dias em solução de condicionamento.

membrana e antes das reutilizações eram polidos e novamente condicionados durante uma hora numa solução 10^{-3} M do ião principal.

5.3.4 - Efeito do pH nos valores do potencial dos eléctrodos

Para se determinar experimentalmente o intervalo de valores de pH dentro do qual a resposta destes eléctrodos é independente do pH, fez-se o traçado do diagrama de Reilley para duas concentrações do ião principal, 10^{-2} M e 10^{-3} M (Fig. 5.3.5 a 5.3.7) com força iónica ajustada ($I = 0,2$ M), tendo um pH inicial ligeiramente superior a uma unidade e adicionando pequenos volumes de NaOH concentrado, de modo a poder supor-se que não há variação da concentração do ião principal ao longo dos ensaios (ver Capítulo 2).

A análise dos resultados (Tabela 5.3.5) permite concluir que os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) apresentam patamares operacionais predominantemente na zona de pH ácido e neutro, o que é concordante com resultados apresentados por Bailey [1], que refere um pH operacional entre cerca de 3 a 7 unidades. O limite inferior do patamar de resposta estável não é notoriamente influenciado pela concentração de ião principal e deve-se ao ataque da membrana e solubilização por ácido. No que respeita ao limite superior de resposta estável, verificou-se um decréscimo dos valores de potencial das unidades com o aumento do pH, devido à formação de hidróxidos do ião principal. Para os três tipos de eléctrodos este patamar aumenta com a diminuição da concentração de ião principal (Figs 5.3.7. a 5.3.9.).

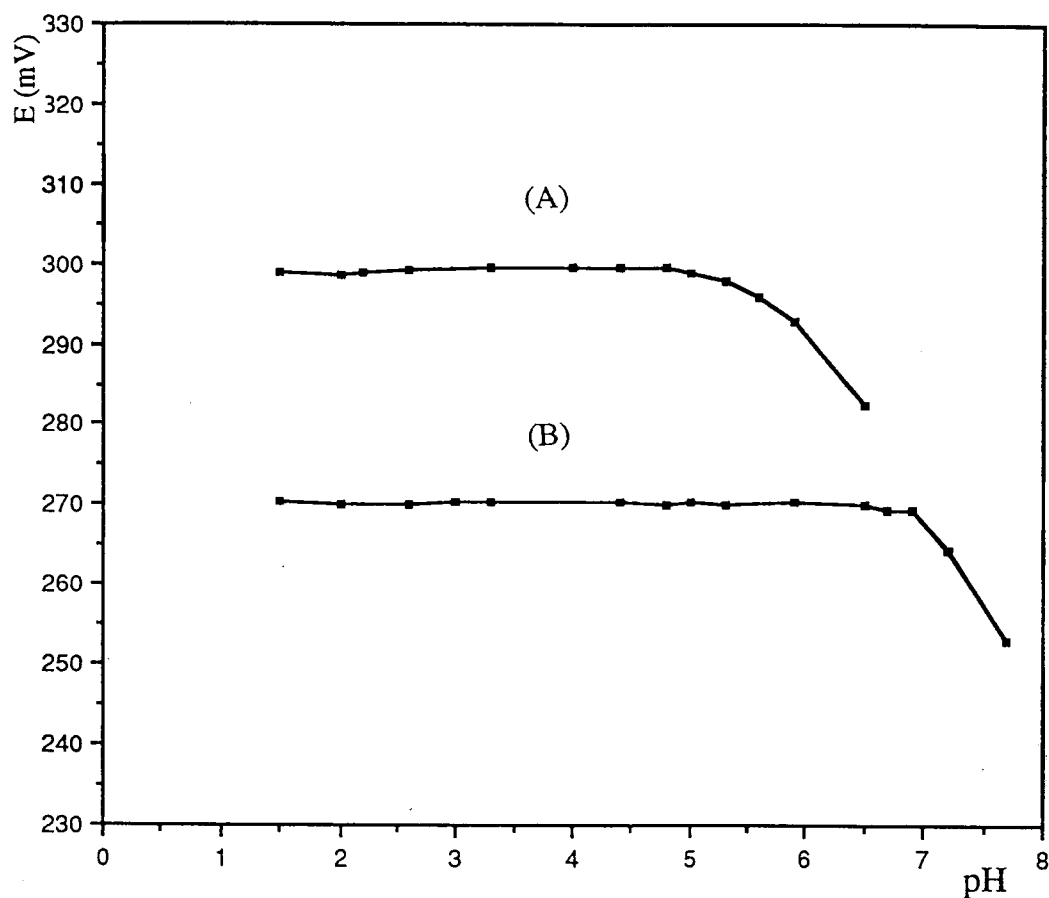


Figura 5.3.7 - Digramas de Reilley para os eléctrodos sensíveis a catião cobre (II), obtidos com ajuste de força iónica ($I = 0,2 \text{ M}$), em soluções de cobre com concentrações iguais a: (A) 10^{-2} M , (B) 10^{-3} M .

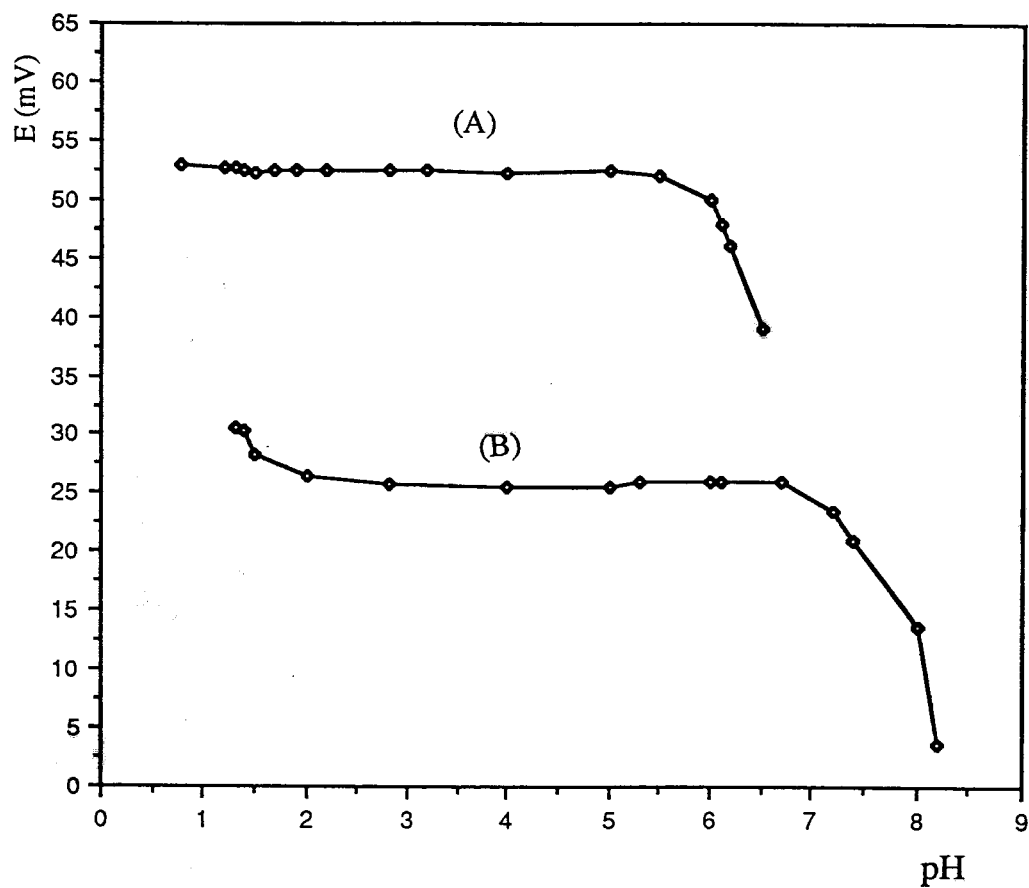


Figura 5.3.8 - Digramas de Reilley para os eléctrodos sensíveis a catião chumbo (II), obtidos com ajuste de força iónica ($I = 0,2 \text{ M}$), em soluções de chumbo com concentrações iguais a: (A) 10^{-2} M , (B) 10^{-3} M .

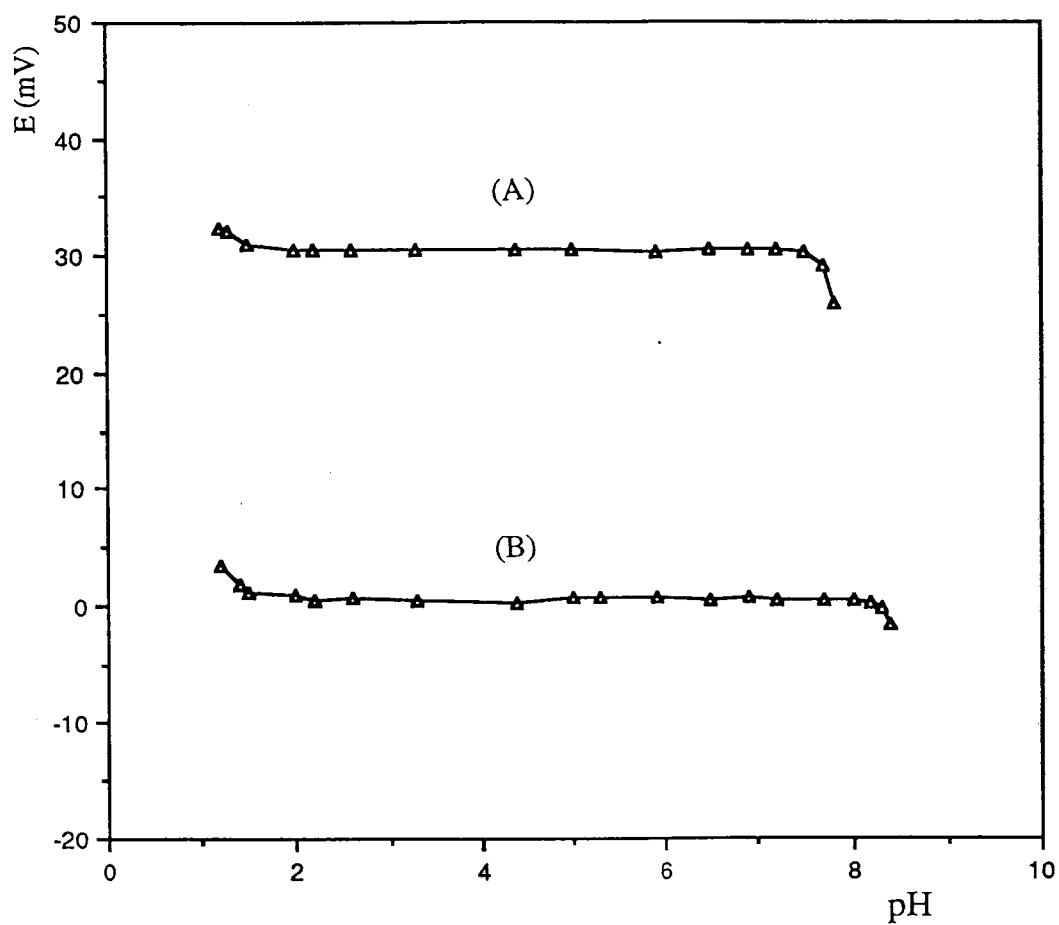


Figura 5.3.9 - Digramas de Reilley para os eléctrodos sensíveis a catião cádmio (II), obtidos com ajuste de força iónica ($I = 0,2 \text{ M}$), em soluções de cádmio com concentrações iguais a: (A) 10^{-2} M , (B) 10^{-3} M .

Tabela 5.3.5 - Amplitude e localização dos patamares operacionais para os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II), quando ensaiados em soluções, com concentrações indicadas para o ião principal a)

Eléctrodo	Concentração (M)	
	10 ⁻²	10 ⁻³
Cobre	2,0-5,5	2,0-6,9
Chumbo	1,0-6,0	2,0-6,5
Cádmio	1,7-7,5	1,5-8,2

a) Valores correspondentes média de dois ensaios efectuados, para a mesma concentração com dois eléctrodos.

5.3.5 - Coefficientes de selectividade potenciométricos

Num eléctrodo de membrana cristalina a extensão das interferências pode ser prevista teoricamente, a partir dos valores relativos dos produtos de solubilidade do composto activo da membrana e dos compostos precipitados por reacções dos iões desta com os interferentes, sempre que este tipo de reacção ocorra. A extensão de uma interferência deste tipo será tanto mais significativa quanto menor for o produto de solubilidade do precipitado formado pelo ião interferente relativamente ao do composto activo da membrana, já que maior é, então, a tendência para a substituição deste.

Os ensaios de determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos, foram realizados pelo processo das soluções misturadas, em que se mantém constante a concentração do ião principal e se varia a do interferente (ver Capítulo 2).

Fizeram-se ensaios em duplicado, com dois eléctrodos sensíveis a cada espécie. Após cada determinação, efectuou-se o polimento da membrana, seguido de condicionamento numa solução $1,0 \times 10^{-3}$ M no ião primário e posterior calibração para detectar possíveis alterações na resposta dos eléctrodos.

Na Tabela 5.3.6, apresentam-se os valores médios de K^{POT} devendo estes coeficientes ser tomados somente como ordem de grandeza. Os valores previsíveis através da razão dos produtos de solubilidade para os coeficientes de solubilidade potenciométricos, foram calculados conforme descrito no Capítulo 2.

Para os eléctrodos sensíveis a catião cobre (II), os resultados obtidos confirmam não ocorrer interferência significativa de catiões como o chumbo (II) e o cádmio (II), cujos sulfuretos têm produtos de solubilidade superiores ao do sulfureto de cobre (II) (sendo os produtos de solubilidade de 10^{-36} para CuS, 10^{-28} para CdS e 10^{-28} para PbS [37]). A interferência do catião prata (I) é notória (o produto de solubilidade do Ag₂S é 10^{-51}) forma um sulfureto muito mais insolúvel que o

Tabela 5.3.6 - Coeficientes potenciométricos de selectividade ($\text{Log } K_{X,Y}^{\text{POT}}$)

Interferente	Cobre (X)		Chumbo (X)		Cádmio (X)	
	ESIs ^{a)}	Teórico	ESIs ^{a)}	Teórico	ESIs ^{a)}	Teórico
	Cd^{2+}	1×10^{-4}	8×10^{-10}	7	0,3	
Pb^{2+}	3×10^{-4}	3×10^{-9}			16	3
Ag^+	65	1×10^{14}	8×10^2	4×10^{22}	3×10^2	1×10^{23}
Cu^{2+}			7×10^2	4×10^8	3×10^2	1×10^9

a) Média de seis valores obtidos em duas determinações com três eléctrodos.

sulfureto de cobre (II), interfere fortemente no funcionamento de qualquer eléctrodo deste tipo, pois altera a composição da membrana.

Para os ESIs sensíveis ao catião chumbo (II), o cobre (II) e a prata (I) constituem interferentes fortes, o que é de esperar pelos seus produtos de solubilidade, ocorrendo por isso precipitação dos sulfuretos dos interferentes à superfície da membrana em substituição do sulfureto de chumbo. No entanto a amplitude da interferência é muito inferior à que a teoria prevê. O catião cádmio (II) tem uma interferência menor que estes dois catiões.

Para os ESIs sensíveis ao catião cádmio (II), verificou-se que o catião chumbo (II) e principalmente o catião cobre (II) interferem, o que é de esperar atendendo aos produtos de solubilidade. Pela mesma razão o catião prata (I) constitui uma forte interferência.

Em suma os valores obtidos para os coeficientes de selectividade potenciométricos são semelhantes aos previsíveis a partir da razão dos produtos de solubilidade (Tabela 5.3.6), no caso da interferência ser devida à formação de compostos menos solúveis que os existentes na membrana. No caso contrário, conforme Klasens e Goosen [38] fizeram notar para a interferência de anião iodeto, no eléctrodo selectivo sensível a anião cloreto, os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos são muito menores que os calculados teoricamente, sendo condicionados pela forma como o precipitado do ião interferente se aglutina á superfície da membrana.

Um fenómeno semelhante ao observado por Klasens e Goosen [38] deve ocorrer com os eléctrodos sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II), para interferências devidas à formação de compostos mais insolúveis que os existentes na membrana, em que para os coeficientes de selectividade potenciométricos serem semelhantes aos previsíveis a partir da razão dos produtos de solubilidade, esta teria que estar completamente coberta pelo precipitado de ião interferente e a solução estar em equilíbrio com a camada depositada. No uso

corrente dos eléctrodos o depósito de interferente à superfície da membrana não deve ser compacto, deixando zonas em que a membrana contendo o precipitado do ião principal está em contacto com a amostra.

5.4 - Conclusões

Dos resultados aqui apresentados, referentes à construção e avaliação de eléctrodos sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II), podemos concluir que estes eléctrodos selectivos apresentam boas características de resposta, sendo de um modo geral semelhantes às que se encontram referidas na literatura para eléctrodos de membrana cristalina sensíveis aos catiões cobre, chumbo e cádmio. No entanto a manutenção da reprodutibilidade e da estabilidade de resposta destes ESIs depende do modo como se procede ao polimento das membranas e ao seu condicionamento. Devendo este polimento ser mais frequente que para os eléctrodos referidos nos Capítulos 3 e 4, o que provavelmente se deve à facilidade com que a membrana se oxida tanto em contacto com o ar como em solução, sendo a necessidade de proceder ao polimento da membrana mais frequente nos ESIs sensíveis a catião chumbo (II), depois nos eléctrodos sensíveis a catião cádmio (II) e menos frequente nos eléctrodos sensíveis a catião cobre (II).

A versatilidade deste processo de construção de ESIs, e as características de funcionamento que os mesmo revelaram, permitiu posteriormente a adaptação à construção de detectores potenciométricos tubulares para FIA, incorporando estas membranas sensoras.

5.5 - Referências Bibliográficas

- [1] P.L. Bailey (1976) *Analysis with Ion Selective Electrodes*. Heyden & Sons, London, pp. 76-104
- [2] D. Midgley e K. Torrance "Potentiometric Water Analysis", Wiley & Sons, Chichester, U.K. (1978).
- [3] N. Lakshminarayanaiah, "Membrane Electrodes", Academic Press, Nova Iorque (1976).
- [4] H. Hirata e K. Date, *Talanta*, **17**, 883 (1970).
- [5] H. Hirata, K. Higashiyama e K. Date, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 209 (1970).
- [6] J.W. Ross, Jr. em "Ion Selective Electrodes" (R.A. Durst, ed.), Capítulo 2.
- [7] H. Hirata e K. Date, *Anal. Chem.*, **43**, 279 (1971).
- [8] M. Mascini e A. Liberti, *Anal. Chim. Acta*, **60**, 405 (1972).
- [9] H. Hirata e K. Higashiyama, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 415 (1971).
- [10] H. Hirata e K. Higashiyama, *Anal. Chim. Acta*, **57**, 476 (1971).
- [11] E.H. Hansen e J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, **72**, 365 (1974).
- [12] A.V. Gordievskii, V.S. Shterman, Ya.A. Syrchenkov, N.I. Savvin, A.F. Zhukov e Yu.I. Urusov, *Zh. Anal. Khim.*, **27**, 2170 (1972).
- [13] H. Hirata e K. Higashiyama, *Talanta*, **19**, 391 (1972).
- [14] H. Hirata e K. Higashiyama, *Zh. Anal. Khim.*, **257**, 104 (1971).
- [15] H. Hirata e K. Date, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **46**, 1468 (1973).
- [16] M. Mascini e A. Liberti, *Anal. Chim. Acta*, **64**, 63 (1973).
- [17] M. Koebel, *Anal. Chem.*, Vol. **46**, nº 11, 1559 (1974).
- [18] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, **24**, 156 (1982).

- [19] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, 4^o Encontro Anual da Sociedade Portuguesa de Química, Comunicação PC 79, Lisboa (1981).
- [20] J.L.F.C. Lima e L.S.M. Rocha, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 127 (1990).
- [21] G.J.M. Heijne, W.E. Van Der Linden e G.D. Boef, *Anal. Chim. Acta*, **89**, 287 (1977).
- [22] G.J.M. Heijne, W.E. Van Der Linden e G.D. Boef, *Anal. Chim. Acta*, **100**, 193 (1978).
- [23] J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **63**, 115 (1973).
- [24] H. Hirata, K. Higashiyama e K. Date, *Anal. Chim. Acta*, **51**, 209 (1970).
- [25] D. Midgley, *Anal. Chim. Acta*, **87**, 7 (1976).
- [26] J.M. Van der Meer, G. den Boef e W.E. van der Linden, *Anal. Chim. Acta*, **85**, 317 (1976).
- [27] H. Hirata e K. Higashiyama, *Anal. Chim. Acta*, **54**, 415 (1971).
- [28] H. Hirata e K. Higashiyama, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **44**, 2420 (1971).
- [29] M. Mascini e A. Liberti, *Anal. Chim. Acta*, **64**, 63 (1973).
- [30] P. Kivalo, R. Virtanen, K. Wickstrom, M. Wilson, E. Pungor, K. Thot e G. Sundholm, *Anal. Chim. Acta*, **87**, 387 (1976).
- [31] W.F. Pickering, *Talanta*, **25**, 727 (1978).
- [32] R. Masee, F.J.M.J. Maessen e J.J.M. de Goeij, *Anal. Chim. Acta*, **127**, 181 (1981).
- [33] IUPAC, Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes, *Pure and Appl. Chem.* **48**, 129 (1976).
- [34] R.P. Buck e V.R. Shepard Jr., *Anal. Chem.*, **46**, 2097 (1974).
- [35] S.N. Kar Chandari, F.C. Chang, K.L. Cheng e V.Y. Young, *Anal. Chim. Acta*, **53**, 2048 (1981).
- [36] E. Pungor, K. Tóth, G. Nagy, L. Pólos, M.F. Ebel e I. Wernisch, *Anal. Chim. Acta*, **147**, 23 (1983).

[37] J. Lurie (1975) Handbook of Analytical Chemistry, MIR, Moscow, pp 105-106.

[38] H.A. Klasens e J. Goossen, *Anal. Chim. Acta*, **88**, 41 (1977).

CAPÍTULO 6

DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS TUBULARES SENSÍVEIS A CATIÃO PRATA (I) E ANIÃO SULFURETO

6 - DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS TUBULARES SENSÍVEIS A CATIÃO PRATA (I) E ANIÃO SULFURETO

6.1 - Introdução

Tal como se destacou no Capítulo 1, são reduzidas e pouco detalhadas as referências que se podem encontrar na literatura a processos de construção e avaliação da resposta a catião prata (I) e anião sulfureto de detectores potenciométricos tubulares para FIA, baseados em membranas cristalinas [1, 2]. Nestes inclui-se o detector tubular de membrana cristalina heterogénea [1], com sensor constituído por sulfureto de prata (I) aglutinado por material inerte (resina epoxídica não condutora) e sensível a catião prata (I), sendo descritas as suas características de funcionamento. No que respeita a detectores tubulares com membrana cristalina homogénea, encontra-se referida a construção e avaliação da resposta a anião sulfureto de detectores tubulares de membrana prensada de sulfureto de prata (I) [2].

Outro tipo de detectores potenciométricos tubulares que se encontram referidos na literatura, sensíveis ao catião prata (I) e ao anião sulfureto, são os detectores tubulares de segunda espécie. Encontrando-se descrita a construção de detectores tubulares de parede recoberta de sulfureto de prata e a avaliação da resposta a catião prata (I) [3, 4] e a anião sulfureto [5], não estando estes detectores isentos das limitações associadas ao uso de eléctrodos de segunda espécie.

A metodologia de preparação dos detectores tubulares referidos neste capítulo, não se afasta de forma significativa, do processo referido anteriormente na preparação de detectores tubulares, sensíveis aos aniões cloreto e sulfureto [2], tendo sido introduzidos melhoramentos como, o aumento da pressão usada na prensagem das membranas e a possibilidade de retirar a unidade sensora da montagem mediante a utilização do módulo de suporte (ver Capítulo 2), o qual pode considerar-se parte integrante da montagem FIA a utilizar.

Neste capítulo referem-se em pormenor as características de funcionamento dos detectores tubulares construídos, sensíveis a catião prata (I) e a anião sulfureto, comparando-as com as dos ESIs com o mesmo tipo de membrana (ver Capítulo 3) e que foram preparados de modo a permitir uma fácil adaptação à construção dos detectores tubulares.

6.2 - Parte Experimental

As montagens FIA foram estabelecidas, usando o equipamento modular referido no Capítulo 2.

Os reagentes usados na avaliação dos detectores tubulares foram os mesmos que foram referidos anteriormente na avaliação dos eléctrodos de configuração convencional (ver Capítulo 3).

O sensor utilizado na preparação das membranas era igual ao anteriormente descrito na preparação dos ESIs sensíveis às mesmas espécies (Capítulo 3). As membranas foram igualmente obtidas por prensagem a $19.000 \text{ kg cm}^{-2}$ de cerca de 0,25 g do sensor, conforme descrito no Capítulo 2

Na preparação dos detectores potenciométricos tubulares, para serem incorporados nas montagens FIA, seguiu-se igualmente a metodologia descrita no

Capítulo 2. Terminada a construção dos módulos sensores, a membrana era polida fazendo passar no orifício do detector tubular um fio de algodão humedecido e envolvido em pó de alumina (BDH, 3 μm), servindo o fio de algodão de suporte ao pó de alumina, para este por fricção renovar a superfície da membrana. Depois era realizado o condicionamento da membrana, fazendo passar solução 10^{-3} M no ião principal no interior do canal do detector tubular. O período de condicionamento inicial tinha duração diferente conforme o eléctrodo era destinado a responder a catião prata (I) ou a anião sulfureto. Os eléctrodos para responder a catião prata (I) necessitavam de um período de condicionamento em solução 10^{-3} M em catião prata (I) de apenas algumas horas, enquanto que, para preparar os eléctrodos para responderem ao anião sulfureto, era necessário um período de condicionamento mais longo em solução de SAOB e sulfureto 10^{-3} M, podendo este variar entre dois a três dias.

Sempre que os detectores eram colocados fora de uso por períodos longos ou evidenciavam perda de características de funcionamento, nomeadamente a velocidade de resposta, realizava-se um polimento da membrana e condicionamento da forma anteriormente referida. Era necessário realizar este polimento com maior frequência nos detectores tubulares que estavam a ser usados para responder a anião sulfureto.

Quando fora de uso por períodos longos, os detectores eram guardados envolvidos em papel de estanho, para proteger da luz.

6.3 - Resposta ao Catião Prata (I). Resultados e Discussão

6.3.1 - Montagens FIA utilizadas

A avaliação das características de funcionamento correspondentes à resposta a catião prata (I) dos detectores tubulares construídos, foi efectuada, utilizando uma montagem FIA com um único canal e de baixa dispersão (ver Fig. 2.8.1, Capítulo 2). Do uso de uma montagem deste tipo, resulta que a concentração do ião primário no troço de amostra, no acto da intercalação, é semelhante à que atinge o detector, procura-se deste modo que as características do sinal FIA sejam, tanto quanto possível, uma consequência das características intrínsecas do detector. Adicionalmente, usaram-se soluções com força iónica ajustada, com o mesmo electrólito da solução transportadora, para não ocorrer dispersão devido a diferenças de concentração do electrólito no troço de amostra e na solução transportadora.

Para garantir o menor valor de dispersão possível, do troço de amostra no interior da montagem, o comprimento da tubagem entre a válvula de injeção e o detector foi reduzido ao mínimo (35 cm), imposto pelo estabelecimento das ligações entre os diferentes componentes do sistema FIA.

Ao realizar a avaliação do detector tubular para responder a catião prata (I), a solução transportadora continha uma pequena concentração deste ião, o que visava a estabilização da linha de base, porque estando a membrana continuamente em contacto com o ião principal, reduzia-se a extensão da solubilização do sensor, proporcionando deste modo um potencial de linha de base mais estável. Além disso, o retorno do sinal analítico à linha de base era bastante mais rápido.

Contudo, a fixação de um valor de concentração de ião principal na solução transportadora deve obedecer a certos critérios, já que esta condiciona o potencial

da linha de base, ou seja, o valor a partir do qual o detector tubular efectua as medidas. Efectivamente, quanto maior for a concentração de ião principal no transportador, mais rapidamente a solução transportadora reconstitui o nível de concentração constante, em contacto com a membrana sensora. No entanto, a utilização de uma elevada concentração de ião principal no transportador contribui para um aumento do limite inferior de resposta linear do detector tubular.

Após experimentar diferentes concentrações de catião prata (I) no transportador, verificou-se que a partir de 1×10^{-6} M se obtinha uma linha de base estável, no entanto para a realização da maior parte dos ensaios a concentração usada foi igual a 2×10^{-5} M, para obter um bom ritmo de amostragem nas determinações.

Considerando que a concentração de ião principal no transportador limitava o intervalo de resposta linear dos detectores potenciométricos tubulares, ao realizar o ensaio de determinação do L.I.R.L. a concentração de catião prata (I) no transportador foi fixada a 1×10^{-6} M. Valor que era inferior ao L.I.R.L. apresentado pelos eléctrodos de configuração convencional.

A solução transportadora além do ião principal e do respectivo contra-ião, continha um electrólito com uma concentração relativamente elevada, para ajustar a força iónica e também promover um bom contacto eléctrico entre o eléctrodo indicador e o de referência. A escolha deste foi feita de modo a que as espécies que o constituem, interfiram, o menos possível, no comportamento do sistema sensor, usou-se o nitrato de potássio, que já tinha anteriormente sido usado na avaliação dos eléctrodos de configuração convencional. Atendendo a que se pretendia comparar a resposta dos detectores tubulares com a fornecida pelos ESIs era conveniente usar o mesmo electrólito.

Os restantes parâmetros da montagem FLA. foram determinados, optimizando um parâmetro e mantendo fixos os restantes, para a determinação das melhores condições de funcionamento, nomeadamente o volume de injeção e o caudal da

solução transportadora. Tomou-se como referência a amplitude do sinal fornecido pela montagem, quando a solução a ensaiar era introduzida de forma contínua pelo canal principal e que se verificou ser semelhante à obtida quando a solução era intercalada na montagem através da válvula de injeção com loop de cerca de 500 μ L.

Avaliou-se a influência do volume de injeção e do caudal na amplitude do sinal FIA (altura de pico), determinando a que percentagem da resposta em estado estacionário correspondia a altura de pico medida. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 6.3.1. Podendo-se concluir que para os diversos valores do caudal da solução transportadora utilizados (8,0, 6,0 e 3,3 mL min⁻¹) o sinal obtido para diferentes volumes de injeção (150, 200 e 350 μ L), em função do valor correspondente ao estado estacionário, variavam entre cerca de 97% e 99,7%. Estes resultados evidenciam a pequena influência destes parâmetros, nas condições de baixa dispersão utilizadas, na amplitude do sinal analítico fornecido pelos detectores sensíveis ao catião prata (I), não se registando diferenças significativas de comportamento entre eles.

Por outro lado, o volume de injeção e o caudal da solução transportadora são, como seria de esperar, influentes no ritmo de amostragem. Na avaliação desta dependência, considerou-se como tempo de retorno à linha de base, o tempo que medeia entre o instante de rotação da válvula e o instante em que o sinal analítico, depois de passar pelo valor máximo, atinge 5% desse valor. Apresentam-se na Tabela 6.3.2 os resultados obtidos na determinação do tempo de retorno à linha de base dos detectores potenciométricos construídos sensíveis a catião prata (I). É de sublinhar, que este tempo não depende somente das características do detector, mas também das características mecânicas da montagem, nomeadamente da qualidade das ligações do detector às restantes partes da montagem FIA e da fixação do módulo sensor aos componentes do detector que o mantêm numa posição fixa. Retirando e colocando sucessivas vezes o detector tubular no módulo de suporte,

Tabela 6.3.1 - Resposta dos detectores potenciométricos tubulares construídos, sensíveis a cátion prata, expressas como percentagem da resposta em estado estacionário.

Caudal da solução transportadora ml/min	Volume de solução injectada (μ l)	% da resposta do detector relativamente ao estado estacionário a)
8,0	150	97,0
8,0	200	98,1
8,0	350	99,3
6,0	150	97,5
6,0	200	98,6
6,0	350	99,6
3,3	150	98,1
3,3	200	98,8
3,3	350	99,7

a) Tomou-se como resposta em estado estacionário o sinal analítico obtido quando o volume injectado era de 500 μ l.

obteve-se em alguns ensaios tempos de retorno à linha de base mais elevados, o que foi atribuído à formação de um volume morto, na zona de ligação entre o detector e o módulo de suporte.

Os resultados apresentados na Tabela 6.3.2 obtidos para três valores do caudal da solução transportadora e quatro valores do volume de injeção de uma solução $1,0 \times 10^{-1}$ M em catião prata (I), evidenciam, para um mesmo caudal, um ligeiro aumento do tempo de retorno à linha de base em função do aumento do volume de injeção e uma dependência mais nítida do caudal.

Adicionalmente, fez-se a avaliação da influência do caudal da solução transportadora e do volume de injeção no valor da dispersão do sistema. Os valores de dispersão foram calculados a partir da equação $\text{Log } D = (H_0 - H^*)/S$, conforme referido no Capítulo 2. Apresentam-se na Tabela 6.3.3, os resultados da avaliação da dispersão, para três volumes de injeção diferentes e três caudais de solução transportadora.

Considerando os valores obtidos, fixou-se um caudal para o transportador da amostra de 8 mL min^{-1} e um volume de injeção correspondente a $200 \mu\text{L}$, já que por um lado permitia obter um sinal analítico muito próximo do estado estacionário (98%) e por outro, um rápido retorno à linha de base. Volumes de injeção superiores eram desaconselháveis, uma vez que a sua utilização não apresentava vantagens no tocante à amplitude do sinal analítico e comprometia, desnecessariamente, o ritmo de amostragem, devido ao retorno mais lento à linha de base.

A eliminação das interferências eléctricas do sistema foi conseguida pela introdução, na montagem FIA, de um contacto de ligação à terra (ver Capítulo 2), este foi colocado na posição mais conveniente determinada experimentalmente.

O eléctrodo de referência foi colocado imediatamente após o detector tubular num suporte adequado (Capítulo 2) e inserido no canal principal.

Tabela 6.3.2 - Tempo de retorno à linha de base dos detectores potenciométricos tubulares construídos, sensíveis a catião prata (I)^a.

Caudal da solução transportadora ml/min	volume de solução injectada	Tempo de retorno à linha de base (seg) ^b
8,0	150	12,9
8,0	200	13,2
8,0	350	14,6
8,0	500	17,4
6,0	150	13,9
6,0	200	17,4
6,0	350	18,6
6,0	500	22,5
3,3	150	22,5
3,3	200	27,0
3,3	350	29,4
3,3	500	33,0

a) A solução injectada tinha uma concentração $1,0 \times 10^{-1}$ M em catião prata (I); b) Tempo de retorno à linha de base, considerou-se o tempo que medeia entre o instante de rotação da válvula e o instante em que o sinal analítico, depois de passar pelo valor máximo, atinge 5% desse valor.

Tabela 6.3.3 - Avaliação da influência do caudal da solução transportadora e do volume de injeção sobre a dispersão, para o detector potenciométrico sensível a catião prata (I).

Caudal da solução transportadora (ml/min)	Volume de injeção (μ l)	Dispersão ^{a)}
8,0	150	1,22
8,0	200	1,14
8,0	350	1,12
6,0	150	1,32
6,0	200	1,27
6,0	350	1,19
3,3	150	1,52
3,3	200	1,40
3,3	350	1,23

a) os valores de dispersão foram calculados a partir da equação $\text{Log } D = (H_o - H^*)/S$, onde S é o valor experimental do declive da recta de calibração, H_o é o valor da deflexão do registador, em mV quando se bombeia no transportador o ião principal na concentração que se está a ensaiar e o ajustador de força iónica e H^* é o valor da deflexão do registador quando se injecta a solução padrão a ensaiar.

6.3.2 - Parâmetros da curva de calibração

Para a determinação das características de resposta dos detectores tubulares sensíveis ao catião prata (I), utilizou-se a montagem FIA, representada na Fig. 2.8.1, no Capítulo 2, usando as condições cuja optimização se refere no subtítulo anterior. Por injeções sucessivas de soluções de nitrato de prata (I) com diferentes concentrações e com força iónica ajustada, efectuou-se o traçado das curvas de calibração correspondentes. Determinando-se posteriormente e a partir delas, os parâmetros de calibração que se resumem na Tabela 6.3.4, encontrando-se indicados na mesma, para efeitos de comparação, as características de resposta dos correspondentes eléctrodos convencionais.

Os resultados obtidos mostram que quando os eléctrodos tubulares sensíveis a catião prata (I) são avaliados em sistemas de fluxo que mimetizam condições experimentais, utilizadas nos ensaios com eléctrodos de configuração convencional, as suas características são semelhantes, nomeadamente no que se refere ao valor da parcela "Const" da equação de Nernst modificada, quando para eléctrodos tubulares é calculada a partir das curvas de calibração, obtidas à custa dos valores absolutos do potencial do pico registado. As ligeiras diferenças obtidas, para alguns dos parâmetros indicados (Tabela 6.3.4), não são significativas, permitindo afirmar que o comportamento de um eléctrodo deste tipo é semelhante em condições estáticas ou de fluxo dinâmico.

Uma avaliação comparativa das características de resposta dos detectores tubulares construídos, em relação a unidades de membrana cristalina heterogénea sensíveis a catião prata (I) [1], revelou que são semelhantes no que refere ao L.I.R.L. que é de 10^{-5} M, no entanto o valor de declive referido para estes detectores tubulares é $62 \pm 0,5$ mV/dec, o que é superior ao obtido para os detectores tubulares construídos.

Tabela 6.3.4 - Características de funcionamento dos detectores tubulares e dos eléctrodos de configuração convencional, sensíveis a catião prata (I).

	Tubular	Convencional
	<hr/>	<hr/>
Declive (mV/década) ^{a)}	57,3±0,8	58,6±0,5
L.I.R.L. (<u>M</u>)	1,5x10 ⁻⁵	4,0x10 ⁻⁶
"Const" ^{a,b)}	796	802
Estabilidade de resposta (mV/dia)	±1	±0,5

a) Valor médio fornecido por duas unidades num total de doze determinações, para os detectores potenciométricos tubulares e 44 ensaios para os ESIs; b) Valor de "Const" da equação de Nernst modificada, calculado relativamente ao E.N.H., expresso em mV.

Quando comparados os resultados obtidos com os referidos para os detectores tubulares de segunda espécie sensíveis a catião prata (I) [3, 4], verifica-se que o valor de L.I.R.L. referido é respectivamente de $1,3 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ apresentando um declive de 63 ± 1 e $58 \pm 1 \text{ mV/dec}$.

6.3.3 - Velocidade de resposta dos detectores tubulares

A velocidade de resposta dos detectores tubulares foi avaliada medindo o tempo necessário para que o detector atinja um potencial igual a 63% e 95% do correspondente ao estado estacionário, partindo da linha de base do sinal analítico. Na Tabela 6.3.5 apresentam-se os resultados obtidos para três valores diferentes de concentração e evidenciam a rápida velocidade de resposta ao catião prata (I) apresentada por estes detectores tubulares.

Realizaram-se ensaios visando determinar aproximadamente o ritmo de amostragem que era possível atingir com os detectores e avaliar a influência da concentração do ião primário (Tabela 6.3.5). Efectuando injeções sucessivas de soluções de nitrato de prata (I) com concentrações iguais a $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$, concluiu-se que o tempo que mediava entre duas injeções sucessivas, era de aproximadamente 13 segundos o que permitia a realização de cerca de 200 amostras por hora.

O aumento de velocidade de resposta do sistema FIA usando os detectores tubulares construídos é uma melhoria significativa, relativamente aos detectores tubulares de membrana cristalina heterogénea, usando o mesmo sensor que o referido neste trabalho [1], onde o ritmo de amostragem era de 60 amostras por hora [6] sendo muito superiores os ritmos de amostragem obtidos para os detectores construídos, na medida em que dependendo da concentração da solução injectada, variam entre 160 e 300 amostras por hora.

Tabela 6.3.5 - Tempos de resposta dos detectores potenciométricos tubulares sensíveis a catião prata.

Conc. da solução injectada	Tempo de resposta (segundos) ^{a)}		Ritmo de amostragem (amostras/h)
	63%	95%	
$1,0 \times 10^{-4}$ <u>M</u>	1,2	3,6	300
$1,0 \times 10^{-3}$ <u>M</u>	0,6	2,1	200
$1,5 \times 10^{-2}$ <u>M</u>	0,3	1,8	160

a) Tempo necessário para que o detector atinja um potencial igual a 63% e 95% do correspondente ao estado estacionário.

Do mesmo modo, comparando os valores obtidos neste trabalho com os descritos, por Van Staden para um detector tubular de segunda espécie sensível a catião prata [3], este autor refere um ritmo de amostragem de 60 amostras por hora, valor muito inferior ao obtido com os detectores tubulares construídos.

Não se estabeleceram comparações entre a velocidade de resposta dos detectores tubulares e a dos correspondentes eléctrodos convencionais, dada a diferença entre os métodos de determinação utilizados, conforme referido no Capítulo 2.

6.3.4 - Reprodutibilidade de resposta dos detectores

Avaliou-se a reprodutibilidade do sinal analítico, fazendo injeções repetidas (doze vezes) nas condições experimentais seleccionadas em 6.3.1 e para uma concentração de catião prata (I) de 5×10^{-3} M, (Fig. 6.3.1). Obteve-se para a concentração indicada, uma amplitude do sinal analítico, com desvio padrão, cujo valor não excedia $\pm 0,2$ mV.

A estabilidade de resposta ao longo de um dia de trabalho, foi avaliada analisando o comportamento dos eléctrodos ao longo de um período de cerca de oito horas, efectuando o traçado de 8 curvas de calibração, injectando em triplicado 6 soluções padrão de diferentes concentrações no intervalo $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,5 \times 10^{-2}$ M, retirando entre cada duas calibrações os módulos sensores do suporte de fixação à montagem FIA e sem retirar a unidade sensora da montagem. O que permitiu avaliar a influência na reprodutibilidade da resposta, da fixação do detector tubular à montagem FIA. Os valores obtidos são apresentados na Tabela 6.3.6 e resultaram das rectas de calibração obtidas a partir dos valores absolutos do potencial do pico registado, sendo os valores do potencial para a concentração 10^{-3} M obtidos por interpolação nas curvas de calibração, conforme vem referido no Capítulo 2.

Tabela 6.3.6 - Reprodutibilidade de resposta para detectores tubulares (DT) sensíveis a cátion prata (I).

Calib.	Detectores tubulares							
	DTa)				DTb)			
	S ^{c)}	Const ^{d)}	r ^{e)}	E(10 ⁻³) ^{f)}	S ^{c)}	Const ^{d)}	r ^{e)}	E(10 ⁻³) ^{f)}
1	57,6	798,0	0,99995	421,1	57,1	795,9	0,99995	420,4
2	57,3	796,8	0,99994	420,8	57,3	795,6	0,99995	419,6
3	57,1	794,2	0,99992	418,9	57,9	797,6	0,99994	419,6
4	56,4	791,8	0,99991	418,4	57,2	795,6	0,99992	419,9
5	56,7	795,9	0,99992	421,7	57,2	794,9	0,99991	419,1
6	57,3	797,1	0,99992	421,1	57,1	794,8	0,99991	419,3
7	57,8	799,0	0,99989	422,6	56,1	791,2	0,99988	418,9
8	57,6	799,6	0,99988	422,7	57,0	794,0	0,99989	418,9

a) Ensaios efectuados com remoção da unidade sensora do módulo de suporte entre cada duas calibrações sucessivas; b) Ensaios efectuados sem remoção da unidade sensora do módulo de suporte durante todo o tempo em que decorreu o ensaio; c) Declive (mV/dec. concentração); d) Valor de "Const" da equação de Nernst modificada relativamente ao E.N.H., expresso em mV; e) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; f) Potencial do eléctrodo selectivo, relativamente ao eléctrodo de referência, para uma concentração de cátion prata (I) de 10⁻³ M, obtido por interpolação nas curvas de calibração.

Os resultados evidenciam melhor reprodutibilidade dos potenciais ao longo de um dia de trabalho, no caso da unidade não ser retirada da montagem entre as calibrações, do que no caso de os detectores tubulares serem removidos da montagem e novamente colocados, pois deste modo, são de esperar maiores variações nos potenciais, que podem chegar a ser de cerca de 2 mV. O que ilustra a importância da forma de fixação dos módulos sensores à montagem FIA e a necessidade de proceder a calibrações sempre que uma unidade sensora seja removida da sua posição.

No caso de o detector tubular não ser retirado do módulo de suporte ao longo do tempo em que é realizado o ensaio, a reprodutibilidade dos sinais analíticos fornecidos pelos detectores tubulares é bastante boa, quer seja encarada na perspectiva dos potenciais correspondentes a injeções sucessivas, quer se encare a reprodutibilidade das curvas de calibração, o que é ilustrado pelas Figuras 6.3.1 e 6.3.2. Trabalhando nestas condições, é possível que os detectores tubulares sejam usados acoplados a sistemas FIA durante períodos de tempo longos, sem necessidade de recorrer a calibrações sistemáticas ou mesmo a determinações em duplicado.

Ao avaliar a reprodutibilidade de resposta, apresentada pelos detectores tubulares durante o período de cerca de 6 meses em que foram avaliados, verificou-se que efectuando curvas de calibração periódicas, num intervalo de concentrações correspondente à zona de resposta linear, não se registaram durante esse período desvios de potencial para os sinais analíticos superiores a 8 mV.

6.3.5 - Tempo de vida dos detectores tubulares

Sempre que os detectores evidenciavam perda das características de funcionamento, efectuava-se o polimento da membrana seguido de condicionamento conforme referido em 6.2, deste modo mantiveram-se em funcionamento sem

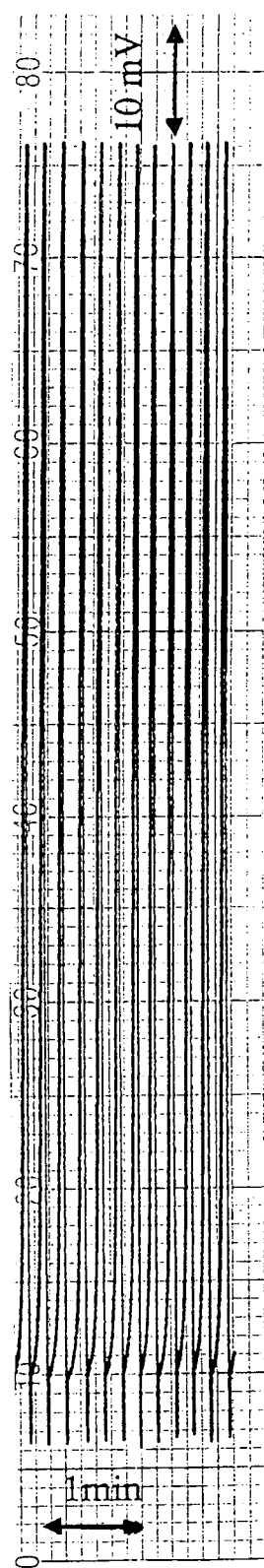


Fig 6.3.1 - Avaliação da reprodutibilidade dos sinais analíticos fornecidos por um detector tubular sensível a catião prata(I), para uma concentração de 5×10^{-3} M.

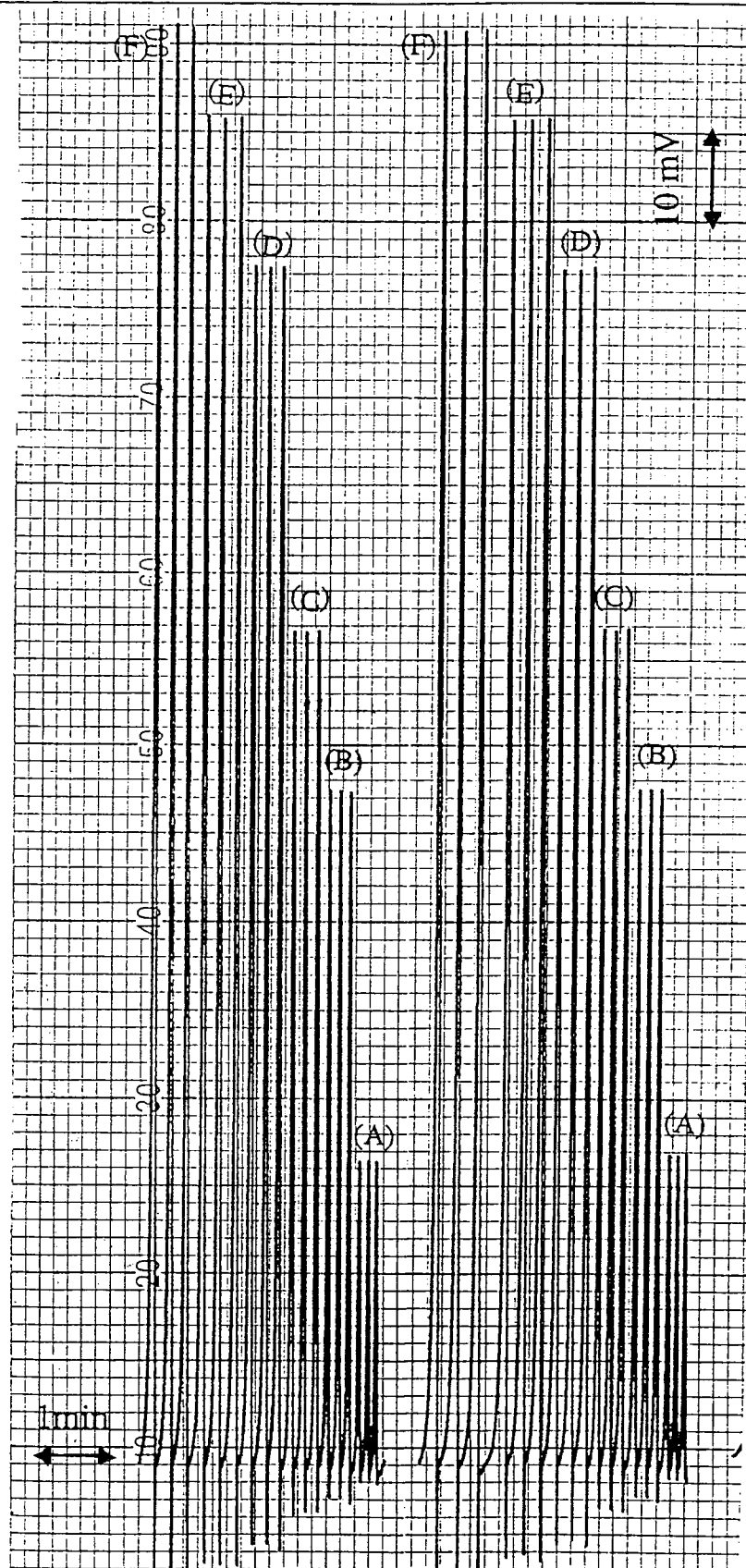


Fig. 6.3.2 - Registo de duas calibrações realizadas com um intervalo de cerca de duas horas (A) $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, (B) $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, (C) $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, (D) $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, (E) $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, (F) $1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$.

registrar alterações significativas no seu comportamento durante pelo menos 6 meses. Quando devido ao polimento, o orifício central das unidades sensoras, apresentava dimensões superiores ao diâmetro interno dos tubos de teflon usados nas montagens FIA, estas eram rejeitadas para realizar ensaios onde se pretendia manter constantes as características hidrodinâmicas do fluxo, podendo no entanto ser usadas para determinações onde não era importante essa condição.

6.3.6 - Efeito do pH nos valores de potencial dos detectores

Para conhecer o intervalo em que o valor do sinal analítico dos detectores potenciométricos tubulares se mantinha inalterado quando variava o pH das soluções injectadas, efectuou-se o traçado dos diagramas de Reilley (variação do potencial do detector em função do pH da solução), injectando sucessivamente, uma solução de concentração constante de cátion prata (I), cuja força iónica era ajustada a 0,2 M com KNO_3 e HNO_3 , de forma a que o pH inicial desta solução fosse próximo de 2 unidades, variava-se o pH adicionando gotas de uma solução altamente concentrada de hidróxido de sódio (para detalhes ver Capítulo 2).

Na avaliação deste parâmetro, cuja determinação foi efectuada no sistema FIA, representado na Fig. 2.8.2 (Capítulo 2), usaram-se duas unidades dos detectores potenciométricos tubulares, depois de realizar cada ensaio, a membrana foi polida e deixada a condicionar em solução 10^{-3} M de cátion prata (I), para recuperar o mais possível as características anteriores, pois devido às condições drásticas de pH a que é submetida ao realizar os diagramas de Reilley. É por isso, frequente demorar algum tempo a readquirir as características de funcionamento anteriores. Antes de se realizar novo diagrama de Reilley era efectuada uma curva de calibração para avaliar o estado da membrana dos detectores tubulares. Quando ainda não apresentava boas características de funcionamento, era novamente polida e deixada em condicionamento durante algumas horas.

Realizou-se esta avaliação para duas concentrações diferentes de cátion prata (I), 10^{-3} M e 10^{-1} M. A partir dos diagramas obtidos (Fig. 6.3.3), calculou-se o potencial correspondente a cada pico obtido e representou-se graficamente o valor de potencial em função do pH da solução injectada.

Os resultados obtidos revelaram alguma diferença entre o patamar operacional para os detectores potenciométricos tubulares construídos comparativamente com os correspondentes eléctrodos de configuração convencional, quando os ensaios eram efectuados ao mesmo nível de concentração (Tabela. 6.3.7). Essa diferença traduz-se num decréscimo da amplitude do patamar operacional tanto na zona de pH ácido como na zona alcalina. Sendo provavelmente devida à maior mobilidade do cátion hidrogénio e ânion hidróxido, o que origina, nas interfaces do troço de amostra com a superfície sensora do detector tubular, uma maior relação entre a concentração do cátion hidrogénio e do cátion prata (I), no primeiro caso e entre o ânion hidróxido e o cátion prata (I) no segundo caso, diferentes das que eram medidas na solução, antes de serem intercaladas no transportador, que são os valores que se consideram para o traçado dos diagramas de Reilley. Estes resultados são semelhantes aos observados para outros eléctrodos de configuração tubular [7].

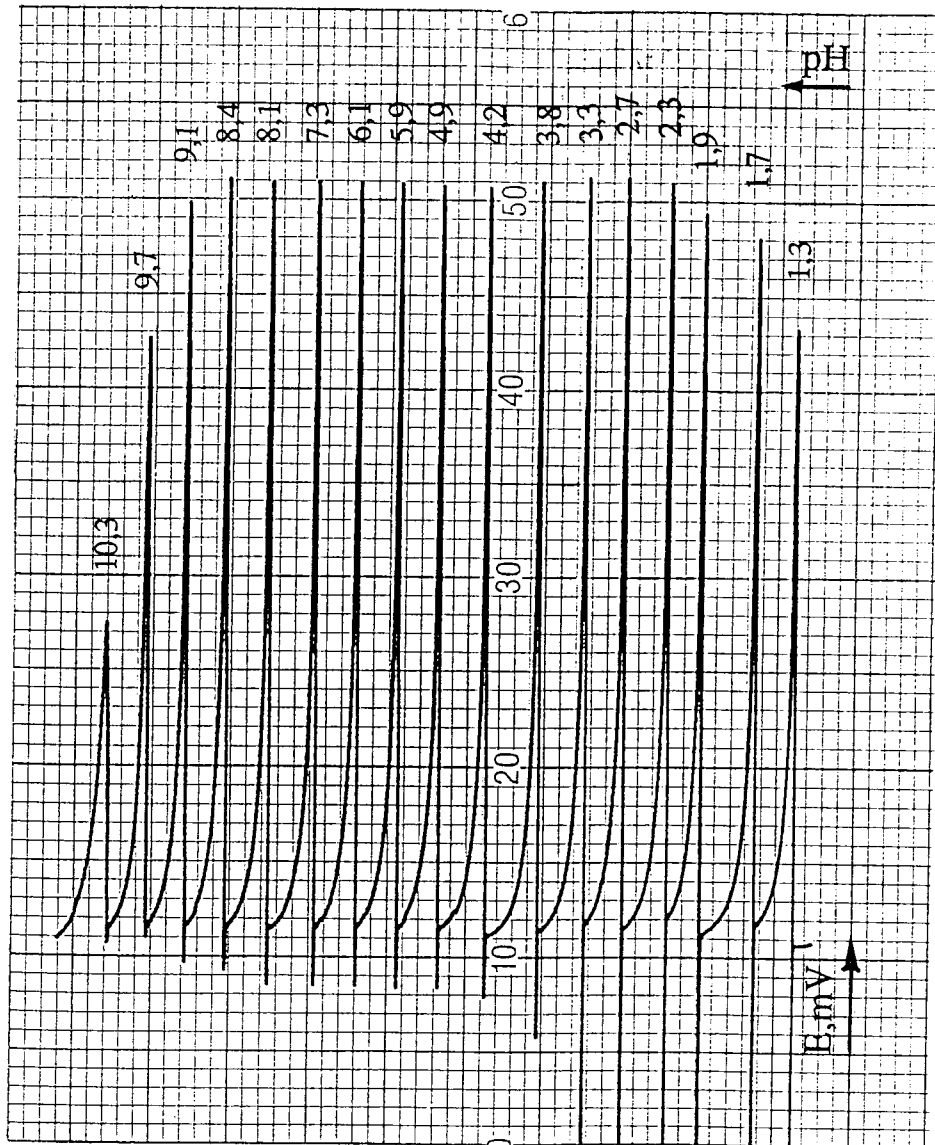


Fig. 6.3.3 - Diagrama obtido na avaliação da influência do pH na resposta dos detectores tubulares para a concentração de $10^{-3} M$ em catião prata (I).

Tabela 6.3.7 - Amplitude e localização dos patamares operacionais dos diagramas de Reilley para os detectores tubulares construídos e eléctrodos de configuração convencional, quando ensaiados em soluções com concentrações indicadas para o íon principal.

Concentração de catião prata (I)	Tubular	Convencional
	_____	_____
$1,0 \times 10^{-3}$ M	2,5 - 8,4	2,0 - 9,3
$1,0 \times 10^{-1}$ M	2,5 - 6,9	2,2 - 7,1

6.4 - Resposta ao Anião Sulfureto. Resultados e Discussão

6.4.1 - Montagem FIA utilizada

Do mesmo modo que tinha sido anteriormente referido para avaliar a resposta a catião prata (I), também na avaliação da resposta dos detectores tubulares ao anião sulfureto se escolheu uma montagem FIA de baixa dispersão, tentando reproduzir o mais possível as condições experimentais utilizadas na avaliação dos eléctrodos de configuração convencional (Fig. 2.8.1, Capítulo 2).

A solução transportadora usada na avaliação da resposta a anião sulfureto dos detectores potenciométricos tubulares, continha uma concentração de fundo deste anião $1,0 \times 10^{-6}$ M, em SAOB (hidróxido de sódio 1 M e 20 g dm^{-3} de ácido ascórbico), com a finalidade de obter meio alcalino e anti-oxidante [8 - 10]. As soluções padrão injectadas para realizar as calibrações continham também anião sulfureto em SAOB, para que não se verificasse dispersão devido à ausência deste no troço de amostra injectado.

De forma semelhante ao referido anteriormente para o catião prata, também aqui se estudou para o sistema FIA (Fig. 2.8.1, Capítulo 2), a influência de algumas variáveis, no valor da dispersão do sistema, nomeadamente o caudal e o volume de injecção, em função das características de funcionamento relativamente ao anião sulfureto. Tomou-se como referência a amplitude do sinal fornecido pela montagem, quando a solução a ensaiar era introduzida de forma continua pelo canal principal e que se verificou ser semelhante à obtida quando a solução era intercalada na montagem através da válvula de injecção com loop de cerca de $1000 \mu\text{L}$.

Avaliou-se a influência do caudal e do volume de injecção na amplitude do sinal FIA, determinando a percentagem da resposta em estado estacionário,

correspondente à altura de pico obtida. Podendo-se verificar pela análise da Tabela 6.4.1, que estes parâmetros são importantes na amplitude do sinal analítico fornecido pelos detectores sensíveis ao anião sulfureto, visto que apenas para caudais mais baixos e volumes de injeção elevados se verifica que o sinal obtido se situa entre 95 a 97% do correspondente ao estado estacionário. O que resultou na eliminação ao realizar ensaios posteriores dos caudais e volumes de injeção cujos sinais analíticos se afastavam do estado estacionário.

Ao otimizar as condições do sistema FIA para ensaios posteriores, também era importante avaliar o tempo de retorno à linha de base do sinal, considerando tal como já tinha sido referido para a avaliação dos detectores tubulares ao catião prata (I), o tempo de retorno à linha de base como o tempo que medeia entre o instante de rotação da válvula e o instante em que o sinal analítico, depois de passar pelo valor máximo, atinge 5% desse valor. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 6.4.2 para dois caudais diferentes e dois volumes de injeção, onde os valores de retorno à linha de base são mais elevados que os obtidos na resposta a catião prata (I).

Após o estudo efectuado, verificou-se que a menor velocidade de resposta ao anião sulfureto dos detectores tubulares relativamente à resposta a catião prata (I), originava uma maior dependência do ritmo de amostragem, dos valores do volume de injeção e do caudal. Assim seleccionaram-se volumes de injeção mais elevados (500 μl) transportados com um caudal de cerca de 6 mL min^{-1} , através de um tubo de reacção de 37 cm de comprimento. Nestas condições, a dispersão era de 1,12, quando para a sua determinação se procedia de acordo com os cálculos referidos no Capítulo 2.

Tabela 6.4.1 - Resposta dos detectores potenciométricos tubulares construídos, sensíveis a anião sulfureto, expressas como percentagem da resposta em estado estacionário.

Caudal da solução transportadora ml/min	Volume de solução injectada (μ l)	% da resposta do detector relativamente ao estado estacionário a)
8,0	200	84,3
8,0	300	88,2
8,0	500	91,3
5,6	200	87,5
5,6	300	91,1
5,6	500	95,6
3,3	200	91,1
3,3	300	93,8
3,3	500	97,2

a) Tomou-se como resposta em estado estacionário o sinal analítico obtido quando o volume injectado era de 1000 μ l

Tabela 6.4.2 - Tempo de retorno à linha de base dos detectores potenciométricos tubulares construídos, sensíveis a anião sulfureto.

Caudal da solução transportadora ml/min	volume de solução injectada	Tempo de retorno à linha de base (seg) ^{a)}
5,6	500	30,0
3,3	300	32,3
3,3	500	39,6

a) Tempo de retorno à linha de base, considerou-se o tempo que medeia entre o instante de rotação da válvula e o instante em que o sinal analítico, depois de passar pelo valor máximo, atinge 5% desse valor.

6.4.2 - Parâmetros da recta de calibração

As características de resposta dos detectores potenciométricos tubulares, com membrana de sulfureto de prata (I), quando colocados para responder a anião sulfureto, foram avaliadas, utilizando a montagem FIA de canal único (Fig. 2.8.1, Capítulo 2) nas condições referidas na alínea anterior, injectando, sucessivamente, soluções com concentrações variáveis entre 2×10^{-6} a 10^{-2} M de sulfureto de sódio em SAOB, com composição igual à do transportador.

Os resultados obtidos para os diferentes parâmetros de calibração dos detectores tubulares sensíveis a anião sulfureto, retirados das respectivas curvas de calibração encontram-se na Tabela 6.4.3. Para efeitos de comparação, apresentam-se igualmente nessa Tabela, os parâmetros de calibração, obtidos com os eléctrodos de configuração convencional. Verificou-se que para os dois tipos de construção apresentados (convencional e tubular) e feita a avaliação dos últimos, num sistema FIA de baixa dispersão, as características de resposta das unidades eram bastante semelhantes, para os valores de declive e de "Const" da equação de Nernst modificada. No que respeita ao L.I.R.L. este é mais elevado para os detectores tubulares do que para os ESIs, o que provavelmente se deve à concentração de fundo no transportador ser de 10^{-6} M (no entanto este era o valor mais aconselhado para obter um potencial de linha de base estável). Além disso, deve ocorrer oxidação do anião sulfureto para as soluções padrão de concentrações mais baixas, atendendo a que ao contrário do que foi feito ao realizar este ensaio com ESIs, nos ensaios com detectores tubulares não se fez borbulhar azoto nas soluções a injectar nem na solução transportadora, devido às dificuldades experimentais que isso implicava. Adicionalmente a composição do SAOB, foi de 20 g dm^{-3} de ácido ascórbico e hidróxido de sódio 1 M, que segundo alguns autores não é suficiente para retardar a oxidação atmosférica de sulfureto em soluções com concentrações da ordem de 10^{-6} M [11].

Tabela 6.4.3 - Avaliação das características de funcionamento dos detectores tubulares e dos eléctrodos de configuração convencional sensíveis a anião sulfureto.

	Tubular	Convencional
	_____	_____
Declive (mV/década) ^{a)}	-28±0,5	-28,1±1,6
L.I.R.L. (<u>M</u>) ^{a)}	1x10 ⁻⁵	3x10 ⁻⁶
"Const" ^{a,b)}	-834	-834
Estabilidade de resposta (mV/dia)	±1,6	±1,3

a) Valor médio fornecido por uma unidade em quatro determinações para os detectores tubulares e em duas unidades num total de vinte determinações para os ESIs; b) Valor de "Const" da equação de Nernst modificada, relativamente ao eléctrodo de referência usado, expresso em mV.

Ao comparar os parâmetros de calibração para os detectores tubulares construídos com os descritos na literatura, para os detectores tubulares de membrana cristalina homogénea [2] sensíveis a anião sulfureto, verifica-se que estes são semelhantes tanto no que refere ao L.I.R.L. que é de 10^{-5} M, como aos valores de declive das curvas de calibração que é de 28 ± 1 mV/dec, o que não é surpreendente devido a possuírem membrana semelhante.

Outros detectores tubulares, com os quais se podem comparar os resultados obtidos, embora a constituição da membrana e o funcionamento seja diferente são os detectores tubulares de segunda espécie [5], para os quais é referido o valor de $1,3 \times 10^{-5}$ M para o L.I.R.L. e um declive de 29 ± 1 mV/dec.

6.4.3 - Velocidade de resposta do sistema FIA

Fez-se a avaliação da velocidade de resposta a anião sulfureto dos detectores tubulares construídos, usando as condições descritas no Capítulo 2. Os resultados obtidos, para dois níveis de concentração, encontram-se na Tabela 6.4.4. É notória a menor velocidade de resposta dos detectores tubulares ao anião sulfureto relativamente ao catião prata (I).

Usando o sistema FIA de baixa dispersão (Fig. 2.8.1, Capítulo 2), determinou-se o tempo que, após uma injeção, o sinal analítico obtido demoraria a retornar à linha de base (Capítulo 2), o que depende do caudal, do volume de injeção e também do volume morto, criado pela adaptação do eléctrodo tubular à montagem FIA estabelecida. Nas condições experimentais utilizadas, foi possível efectuar cerca de 90 determinações numa hora, podendo este número ser aumentado para concentrações mais baixas de anião sulfureto.

Para os detectores tubulares com membrana cristalina homogénea [2], o ritmo de amostragem referido é ligeiramente mais baixo que o obtido neste trabalho,

Tabela 6.4.4 - Tempos de resposta dos detectores potenciométricos tubulares construídos relativamente ao anião sulfureto.

Conc. da solução injectada	Tempo de resposta (segundos) ^{a)}		Ritmo de amostragem (amostras/h)
	63%	95%	
$1,0 \times 10^{-4}$ <u>M</u>	1,7	4,9	100
$1,5 \times 10^{-2}$ <u>M</u>	0,9	3,6	80

a) Tempo necessário para que o detector atinja um potencial igual a 63% e 95% do correspondente ao estado estacionário.

sendo de 80 amostras por hora, o que pode dever-se à concentração mais baixa de sulfureto de sódio no transportador, já que esta era de 5×10^{-7} M.

Comparando com os valores indicados por Van Staden para detectores tubulares de segunda espécie sensíveis a anião sulfureto [5], este autor, refere um ritmo de amostragem mais baixo, de 60 amostras por hora, o que poderá estar relacionado com o baixo caudal que é utilizado ($3,9 \text{ mL min}^{-1}$) e a resposta mais lenta apresentada pelos detectores tubulares deste tipo.

6.4.4 - Reprodutibilidade de resposta

Foram avaliados, para os detectores tubulares construídos, os desvios padrão para o sinal analítico, efectuando doze injeções consecutivas, de uma solução com concentração 10^{-2} M em sulfureto de sódio. Foi também determinada, a reprodutibilidade dos potenciais ao longo de um período de cerca de 5 horas, injectando soluções padrão de diferentes concentrações no intervalo de 10^{-4} a 10^{-2} M.

Em relação ao primeiro tipo de reprodutibilidade, e injectando nas condições seleccionadas em 6.4.1 uma solução com concentração 10^{-2} M de sulfureto de sódio em SAOB, as injeções foram realizadas doze vezes (Fig. 6.4.1), registaram-se desvios padrão do sinal analítico de $\pm 0,4 \text{ mV}$.

No que respeita aos ensaios de calibração diários (Fig. 6.4.2) estes revelaram que o detector potenciométrico tubular, sensível a sulfureto apresentava uma reprodutibilidade diária razoável, pois era de cerca de $\pm 1 \text{ mV}$ (Tab. 6.4.5).

Após 2 meses de uso ou condicionamento em soluções de sulfureto com SAOB, as curvas de calibração dos detectores tubulares apresentavam desvios de linearidade para valores inferiores a 3×10^{-4} M, semelhantes aos que foram observados para os eléctrodos convencionais, quando usados no mesmo meio. Este efeito pode ser atribuído, à formação de potenciais mistos, originados pela presença

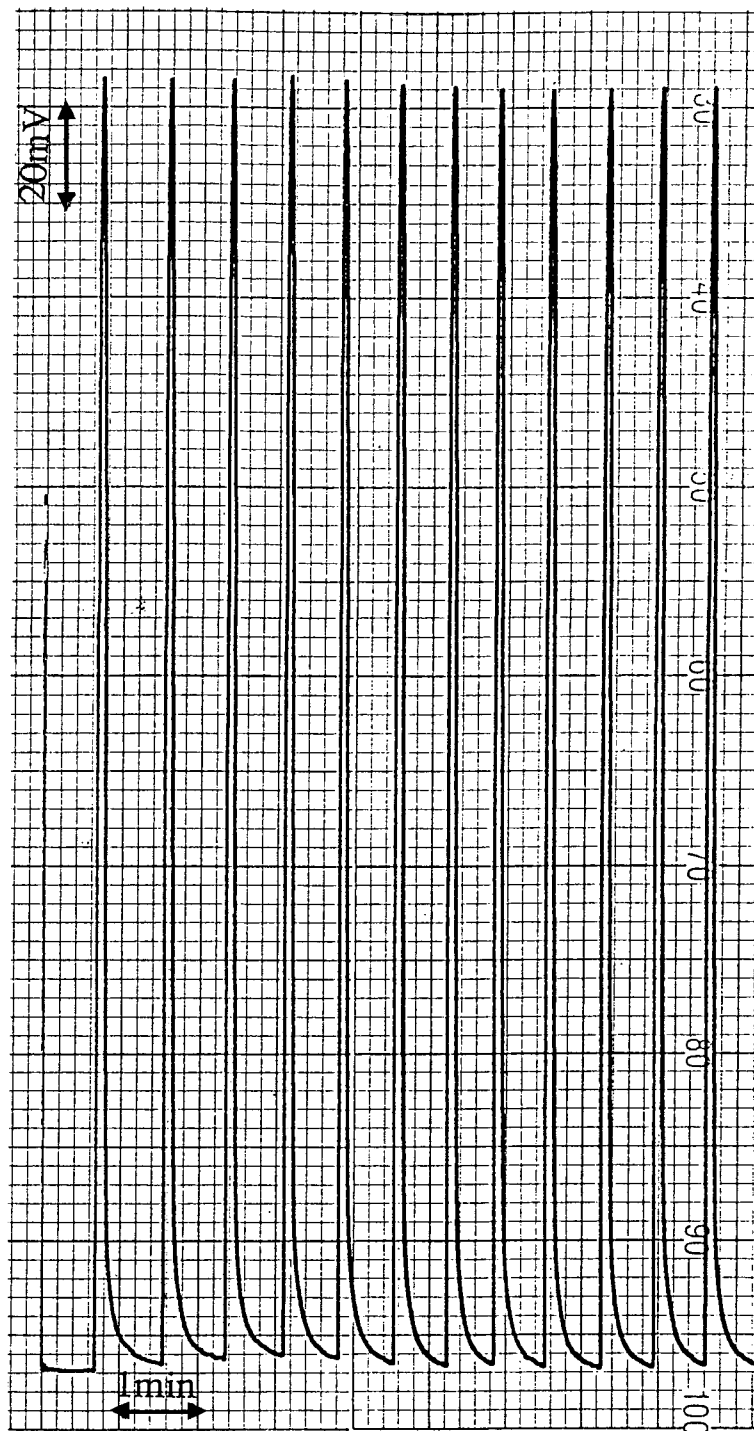


Fig 6.4.1 - Avaliação da reprodutibilidade dos sinais analíticos fornecidos por um detector tubular sensível a anião sulfureto, para uma concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ M.

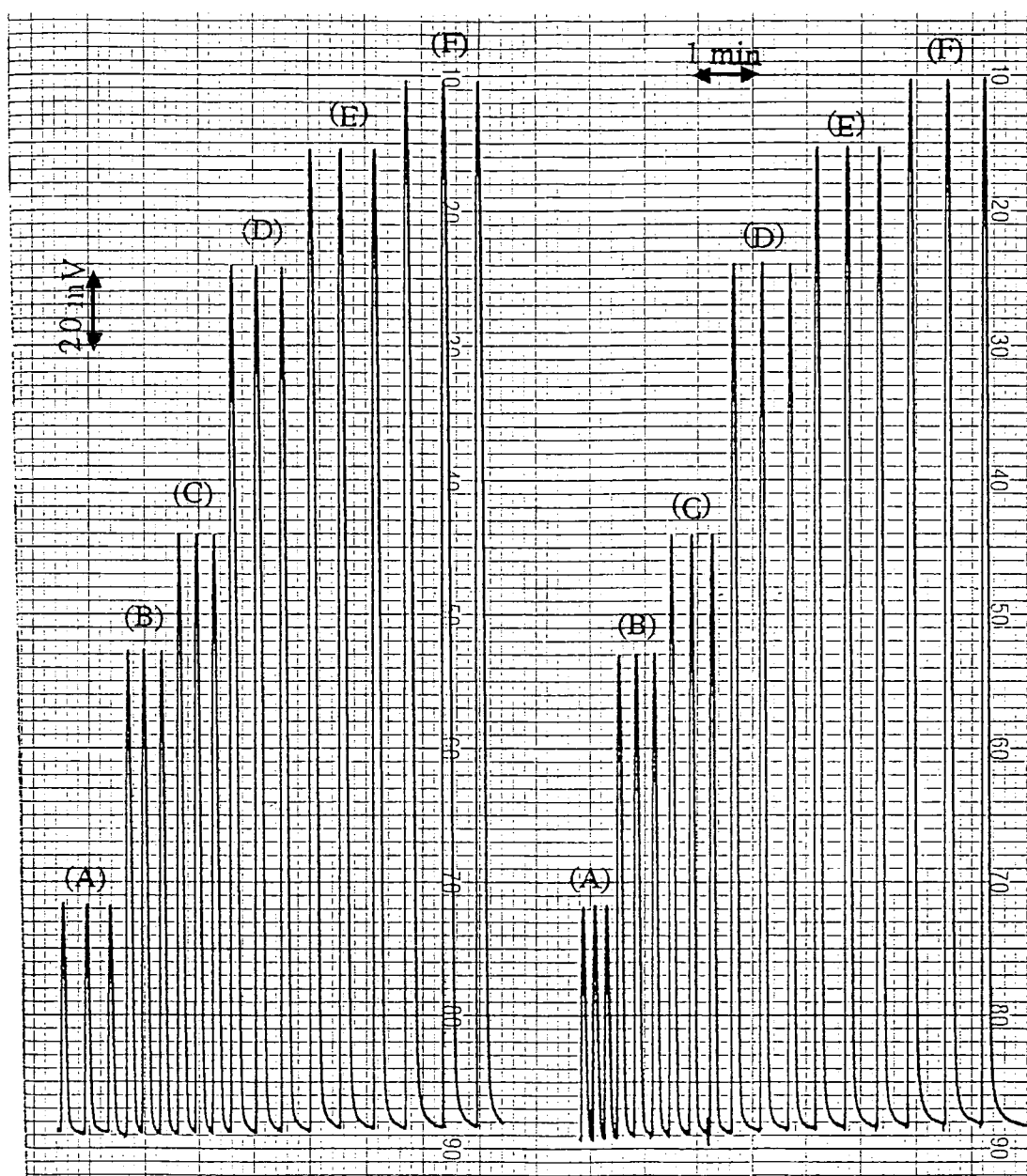


Fig. 6.4.2 - Registo de duas curvas de calibração realizadas com um intervalo de cerca de duas horas, para concentrações de sulfureto de (A) $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, (B) $5,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, (C) $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, (D) $5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, (E) $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$, (F) $1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Tabela 6.4.5 - Reprodutibilidade de resposta para os detectores potenciométricos tubulares sensíveis a anião sulfureto^{a)}.

Calib.	S ^{b)}	Const ^{c)}	r ^{d)}	E (10 ⁻³) ^{e)}
1	-28,0	-832,4	0,99989	-748,4
2	-28,3	-834,5	0,99987	-749,6
3	-27,9	-834,2	0,99977	-750,5
4	-27,8	-835,0	0,99979	-751,6

a) Ensaios realizados para a mesma unidade num período de cerca de 5 horas; b) Declive (mV/dec. concentração); c) Valor de "Const" da equação de Nernst modificada, relativamente ao eléctrodo de referência usado, expresso em mV; d) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; e) Potencial do eléctrodo selectivo, relativamente ao eléctrodo de referência, para uma concentração de cloreto de 10⁻³ M, obtido a partir da recta correspondente à zona de resposta linear.

de fios de prata metálica entre a superfície externa da membrana e o contacto metálico interno [12, 13, 14], como foi referido de forma mais detalhada no Capítulo 3, para os eléctrodos de configuração convencional na resposta a anião sulfureto.

6.5 - Conclusões

Os detectores potenciométricos tubulares sensíveis ao catião prata (I) e ao anião sulfureto, quando incorporados em montagens FIA de baixa dispersão, apresentam características gerais de funcionamento semelhantes às dos eléctrodos de configuração convencional com o mesmo tipo de membrana sensora.

São notórias melhorias nas características gerais de funcionamento dos detectores potenciométricos tubulares construídos relativamente aos detectores tubulares de membrana cristalina heterogénea [1] sensíveis a catião prata (I), tendo contribuído para essa melhoria o uso de membranas cristalinas homogéneas, onde o sensor é obtido por prensagem a pressões elevadas, resultando que a forte aglutinação do sensor condiciona as boas características de funcionamento que os mesmos apresentam.

A qualidade de resposta dos detectores tubulares relativamente ao anião sulfureto é inferior à obtida relativamente ao catião prata (I), o que já tinha sido anteriormente observado na avaliação dos ESIs.

É de destacar em relação aos detectores tubulares de membrana homogénea e avaliados na resposta a anião sulfureto, referidos em [2], a vantagem que representa a forma simples como a membrana sensora pode ser retirada da montagem e renovada ou substituída por outra sem ser necessário actuar sobre outros componentes do detector.

O processo de construção proposto permite fixar os detectores tubulares de uma forma rígida e estável às montagens FIA, viabilizando o seu uso em determinações de rotina.

Os detectores tubulares construídos quando comparados com os de segunda espécie, [3, 4, 5], apresentam menores deslizamentos do potencial da linha de base e maior reprodutibilidade do sinal analítico obtido, além da melhoria do ritmo de amostragem e de sofrerem menor influência da composição da solução com que estão em contacto.

A configuração dos detectores construídos e as suas características de funcionamento, tornam evidente a sua utilidade no desenvolvimento de sistemas FIA multiparamétricos baseados em detecção sequencial viabilizando a colocação, depois deles, de outros detectores (potenciométricos ou não), já que o canal por onde flui a solução e que contém a superfície sensora, apresenta as mesmas dimensões que o diâmetro interno da tubagem (0,8 mm) que estabelece as ligações entre os diversos componentes do sistema FIA. Deste modo, não são geradas zonas em que se possam criar câmaras de diluição ou distorção das características hidrodinâmicas do transportador e do troço de amostra. Nesta perspectiva pode-se concluir das vantagens do uso deste tipo de detectores relativamente aos arranjos em cascata, às cápsulas de fluxo ou aos arranjos em jacto, referidos no Capítulo 1.

6.6 - Referências Bibliográficas

- [1] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. Garcia-Raurich e E. Martinez-F bregas, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **6**, 749 (1988) .
- [2] J.L.F.C. Lima e L.S.M. Rocha, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 127 (1990).
- [3] J.F. van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **332**, 157 (1988).
- [4] J.L.F.C. Lima e A.O.S.S. Rangel, *J. of Food Composition and Analises*, **2**, 356 (1989).
- [5] J.F. van Staden, *Analyst*, **113**, 885 (1988).
- [6] J.L.F.C. Lima, comunicação privada.
- [7] S. Alegret, A. Florido, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Talanta*, **36**, 825 (1989).
- [8] J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quim.*, **21**, 15 (1979)
- [9] J. Vesely, O.J. Jensen e B. Nicolaisen, *Anal. Chim. Acta*, **62**, 1 (1972).
- [10] D.J. Crombie, G.J. Moody e J.D.R. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, **80**, 1 (1975).
- [11] L. Sekerka e J.F. Lechener, *Anal. Chim. Acta*, **63**, 139 (1977).
- [12] J. Gulens, *Ion-Selective Electrode Rev.* **2**, 117 (1981).
- [13] J. Gulens e B. Ikeda, *Anal. Chem.* **50**, 782 (1978).
- [14] J. Gulens e D.W. Shoesmith, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 811 (1981).

CAPÍTULO 7

DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS TUBULARES SENSÍVEIS AOS ANIÕES CLORETO, BROMETO E IODETO

7 - DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS TUBULARES SENSÍVEIS AOS ANIÕES CLORETO, BROMETO E IODETO

7.1 - Introdução

Já foi destacado no Capítulo 1, a dependência que existe entre a adequação da construção de um detector tubular, para uma montagem FIA e a versatilidade da preparação e características de funcionamento dos correspondentes eléctrodos de configuração convencional. Assim, justifica-se que se tenha realizado o desenvolvimento e avaliação dos ESIs sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto, conforme foi referido no Capítulo 4 e posteriormente efectuado a construção de detectores tubulares para FIA, baseados nas mesmas membranas sensoras.

Muitas vezes não é fácil, a partir de muitos dos processos de construção de ESIs de configuração convencional, transforma-los em detectores tubulares adequados para FIA, o que justifica que sejam poucos os trabalhos em que é referida a construção de detectores tubulares, baseados em membranas cristalinas [1-5]. Estes trabalhos ainda se tornam mais escassos, se considerarmos apenas os referentes a detectores potenciométricos tubulares sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto [2, 3, 5], sendo usado em [3, 5], tal como no presente trabalho, membranas cristalinas homogéneas e no trabalho referido em [2] os detectores tubulares são baseados em membranas heterogéneas.

Na construção dos detectores potenciométricos tubulares com membrana cristalina heterogénea [2], esta foi obtida a partir de misturas finamente pulverizadas

de $\text{AgX/Ag}_2\text{S}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$) aglutinadas com uma resina epoxídica não condutora. No processo de construção destes detectores potenciométricos tubulares a resina não condutora, contendo o sensor é colocada no interior de um suporte cilíndrico de resina epoxídica condutora e posteriormente é feito um canal através da membrana.

No que respeita a detectores potenciométricos tubulares de membrana cristalina homogénea, encontram-se referidos detectores sensíveis a anião cloreto [3], incorporando membranas obtidas por prensagem a 7.500 kg cm^{-2} de misturas finamente pulverizadas de $\text{AgCl/Ag}_2\text{S}$. A membrana é depois envolta em resina epoxídica condutora e é talhado um orifício de modo a atravessar perpendicularmente a membrana sensora, sendo também talhados encaixes para adaptar o detector tubular à montagem FIA.

Outros detectores tubulares para FIA, sensíveis a halogenetos [5], foram construídos usando membranas prensadas, com 8 a 10 mm de espessura e 13 mm de diâmetro, obtidas por compressão a 10 ton cm^2 de misturas finamente pulverizadas de $\text{Ag}_2\text{S/AgX}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I), onde era talhado longitudinalmente um canal com 1,5 mm de diâmetro, sendo o contacto eléctrico estabelecido com um cabo condutor de cobre, este conjunto era depois isolado com PVC.

Outro tipo de detectores tubulares para FIA, sensíveis a halogenetos, para os quais se encontra na literatura um número consideravelmente maior de trabalhos em que é referida a sua construção e aplicação são os detectores tubulares de segunda espécie [6-15]. Estas unidades consistem num tubo de prata, cujo interior é recoberto com um sal de prata pouco solúvel e o exterior é rodeado pelo condutor interno de um cabo eléctrico blindado, para estabelecer o contacto eléctrico, entre o eléctrodo e o instrumento de medida. O corpo do eléctrodo é posteriormente isolado com araldite. Apesar do processo de construção ser simples, estes detectores tubulares não estão isentos das limitações associadas ao uso de eléctrodos de segunda espécie.

Neste capítulo, refere-se a construção de detectores potenciométricos tubulares, sem solução de referência interna, sensíveis a cloreto, brometo e iodeto baseados nas membranas cristalinas homogêneas, que foram usadas nos correspondentes ESIs (Capítulo 4), tendo sido feita a avaliação das respectivas características de funcionamento, comparativamente com a dos eléctrodos de configuração convencional com o mesmo sensor, o que permitiu por um lado avaliar a qualidade intrínseca das membranas que eram incorporadas nos detectores tubulares e por outro estabelecer comparações em condições tão semelhantes quanto possível entre as características dos dois tipos de eléctrodos.

7.2 - Parte Experimental

As montagens FIA foram estabelecidas usando o equipamento modular referido no Capítulo 2.

Os reagentes usados na avaliação dos detectores tubulares foram os mesmos que os usados anteriormente na avaliação dos correspondentes eléctrodos de configuração convencional (Capítulo 4). Assim como os sensores usados nas membranas, que também foram os mesmos que tinham sido preparados para a construção dos eléctrodos de configuração convencional, encontrando-se igualmente descrito no Capítulo 4 o processo de obtenção.

As membranas foram obtidas por prensagem a $19.000 \text{ kg cm}^{-2}$ de cerca de 0,25 g de sensor, conforme descrito no Capítulo 2. E na preparação dos detectores potenciométricos tubulares, para serem usados em FIA, seguiu-se a metodologia descrita no mesmo capítulo. No final da construção dos módulos sensores, a membrana era polida introduzindo no canal um fio de algodão humedecido e com pó de alumina (BDH, $3 \mu\text{m}$), servindo o fio de algodão de suporte ao pó de alumina,

para este por fricção renovar a superfície da membrana. Depois de efectuado o polimento, os detectores tubulares necessitavam de um período de condicionamento, colocando o interior do canal do detector tubular em contacto com solução 10^{-3} M do ião principal. O período de condicionamento inicial tinha duração semelhante nos detectores tubulares sensíveis aos três halogenetos estudados e era de cerca de um dia.

Quando fora de uso por períodos longos, os detectores eram guardados envoltos em papel de estanho, para proteger da luz e novamente polidos e condicionados, antes das reutilizações.

7.3 - Resultados e Sua Discussão

7.3.1 - Montagem FIA utilizada

A avaliação das características de funcionamento dos detectores tubulares foi realizada com uma montagem de baixa dispersão (Fig. 2.8.1, Capítulo 2) de modo a reduzir ao mínimo a influência da montagem FIA em que se encontra inserido. Desta forma, a concentração do ião primário no troço de amostra no acto da intercalação era semelhante à que atingia o detector, procurou-se deste modo que as características do sinal FIA, fossem, tanto quanto possível, uma consequência das características intrínsecas do detector, pelo que adicionalmente se usaram soluções de força iónica ajustada com o mesmo electrólito do transportador.

Na medida em que se pretendia que a dispersão do troço de amostra no interior da montagem fosse o menor possível, escolheu-se um comprimento pequeno da tubagem situada entre a válvula de injeção e o detector, tendo este sido de 35

cm, o necessário para estabelecer as ligações entre os diferentes componentes do sistema.

Pelas mesmas razões que foram descritas no Capítulo 6, a solução transportadora usada ao realizar a avaliação dos detectores tubulares, continha uma pequena concentração de ião principal, com a finalidade de estabilizar o potencial da linha de base, devendo a escolha deste valor de concentração para o ião principal, obedecer a certos critérios, já que esta condiciona o valor da diferença de potencial a partir do qual o detector tubular efectua as medidas, bem como o tempo de retorno à linha de base. Tal como foi referido anteriormente, a ausência de ião principal, na solução transportadora, para além de provocar instabilidade dos potenciais da linha de base, também originava um retorno, bastante lento, do sinal analítico a esta.

Escolheu-se uma solução transportadora contendo, na sua composição, ião principal em concentração igual a 2×10^{-5} M, o que contribuía para uma boa estabilização do potencial da linha de base e um bom ritmo de amostragem para as determinações. A solução transportadora além do ião principal e do respectivo contra-ião, continha um electrólito com uma concentração relativamente elevada, para ajustar a força iónica e também promover um bom contacto eléctrico, entre o eléctrodo indicador e o de referência. No caso da determinação dos valores do L.I.R.L. a concentração do ião principal no transportador foi fixada a 5×10^{-6} M, 2×10^{-7} M e 5×10^{-6} M, respectivamente em cloreto, brometo e iodeto.

O eléctrodo de referência foi colocado depois do detector tubular, num suporte adequado (para detalhes ver Fig. 2.1.1, Capítulo 2), inserido no canal principal.

A eliminação das interferências eléctricas do sistema foi conseguida pela introdução, na montagem FIA, de um contacto de ligação à terra, conforme foi referido detalhadamente no Capítulo 2.

Uma vez fixadas estas condições foram otimizados os outros parâmetros da montagem, nomeadamente o volume de injeção, o caudal e o ritmo de amostragem. Tomou-se como referência a amplitude do sinal fornecido pela montagem quando a solução a ensaiar era introduzida de forma contínua pelo canal principal e que se verificou ser semelhante à obtida quando a solução era intercalada na montagem através da válvula de injeção com loop de cerca de 500 μL .

Avaliou-se para os detectores potenciométricos tubulares construídos a influência do volume de injeção e do caudal na amplitude do sinal FIA (altura de pico), tendo-se concluído que para diversos valores do caudal da solução transportadora utilizados (8,4, 6,0 e 3,0 mL min^{-1}) o sinal obtido para diversos volumes de injeção ("loops" de 100, 150, 200 μL), em função do valor correspondente ao estado estacionário, variavam entre cerca de 95% e 99% (Tabela 7.3.1). Estes resultados evidenciaram a pequena influência destes parâmetros na amplitude do sinal analítico fornecido pelos detectores sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto, não se registando diferenças significativas de comportamento entre eles.

Por outro lado, o volume de injeção e o caudal do fluido transportador são, como seria de esperar, influentes no ritmo de amostragem. Na avaliação desta dependência considerou-se como tempo de retorno à linha de base, o tempo que medeia entre o instante de rotação da válvula e o instante em que o sinal analítico, depois de passar pelo valor máximo, atinge 5% desse valor. Conforme foi referido no Capítulo 6, este tempo não depende somente das características do detector, mas também das características mecânicas da montagem, nomeadamente da qualidade das ligações do detector às restantes partes da montagem FIA e da fixação da unidade sensora ao módulo de suporte que o mantém numa posição fixa. No caso desta ligação não ser feita correctamente, vai levar à formação de um volume morto na zona de ligação entre o detector e o módulo de suporte implicando um aumento no tempo de retorno à linha de base.

Tabela 7.3.1 - Resposta dos detectores potenciométricos tubulares construídos, sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto, expressas como percentagem da resposta em estado estacionário.

Caudal da solução transportadora (ml/min)	Volume de injeção (μ l)	% da resposta do detector relativamente ao estado estacionário		
		Cloreto	Brometo	Iodeto
8,0	100	95,1	96,2	96,0
8,0	150	96,0	97,5	97,8
8,0	200	98,1	98,2	99,0
6,0	100	96,1	95,5	96,1
6,0	150	96,4	97,8	97,7
6,0	200	98,9	98,0	99,1
3,3	100	96,8	94,8	96,0
3,3	150	96,2	98,1	98,0
3,3	200	99,0	99,1	99,1

a) Tomou-se como resposta em estado estacionário o sinal analítico obtido quando o volume injectado era de 500 μ l.

Os resultados apresentados na Tabela 7.3.2 obtidos para três valores do caudal do fluido transportador e quatro valores do volume de injeção de uma solução 10^{-1} M de ião principal, evidenciam, para um mesmo caudal, um aumento do tempo de retorno à linha de base em função do aumento do volume de injeção. No caso de manter constante este parâmetro, o tempo de retorno à linha de base aumenta com a diminuição do caudal.

Adicionalmente, avaliou-se para cada um dos detectores potenciométricos sensíveis a halogenetos a influência do volume de injeção e da velocidade do fluxo na dispersão, sendo esta calculada a partir da equação $\text{Log } D = (H_0 - H^*)/S$, conforme referido no Capítulo 2. Apresentam-se na Tabela 7.3.3, os resultados da avaliação da dispersão, para três volumes de injeção diferentes e três caudais de solução transportadora.

Os resultados obtidos justificam que, a avaliação das características de funcionamento dos detectores tubulares se tenha feito, excepto quando o contrário é referido expressamente, usando uma montagem com um loop de 200 μL e um caudal de 8,4 mL min^{-1} , o que corresponde a obter simultaneamente sinais de amplitude próxima da correspondente ao estado estacionário sem comprometer os elevados ritmos de amostragem.

7.3.2 - Parâmetros de calibração

Para a determinação das características de resposta dos detectores tubulares sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto, utilizou-se a montagem FIA, representada na Fig. 2.8.1 (Capítulo 2). Usando as condições experimentais cuja selecção se refere na alínea anterior, determinaram-se as mesmas características de funcionamento que para os eléctrodos de configuração convencional, exceptuou-se a determinação do L.P.D. e da velocidade de resposta.

Tabela 7.3.2 - Tempo de retorno à linha de base dos detectores potenciométricos tubulares construídos, sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto^{a)}

Caudal da solução transportadora (ml/min)	Volume de injeção (μ l)	Tempo de retorno à linha de base (seg.)		
		Cloreto	Brometo	Iodeto
8,4	100	11,4	9,0	7,5
8,4	150	12,0	12,0	8,4
8,4	200	15,0	13,5	9,0
8,4	500	18,0	16,5	12,0
6,0	100	12,0	12,0	10,5
6,0	150	13,5	15,0	11,4
6,0	200	17,0	18,0	12,0
6,0	500	21,0	21,5	16,5
3,0	100	18,0	21,0	21,0
3,0	150	22,5	24,0	22,5
3,0	200	24,0	27,0	25,5
3,0	500	30,0	33,0	27,0

a) Para uma concentração de ião principal de 1×10^{-1} M; b) Tempo de retorno à linha de base, considerou-se o tempo que medeia entre o instante de rotação da válvula e o instante em que o sinal analítico, depois de passar pelo valor máximo, atinge 5% desse valor.

Tabela 7.3.3 - Avaliação da influência do caudal da solução transportadora e do volume de injeção sobre a dispersão, para os detectores potenciométricos sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto.

Caudal da solução transportadora (ml/min)	Volume de injeção (µl)	Dispersão ^{a)}		
		Cloreto	Brometo	Iodeto
8,0	100	1,28	1,30	1,20
8,0	150	1,10	1,23	1,14
8,0	200	1,03	1,08	1,02
6,0	100	1,31	1,40	1,35
6,0	150	1,17	1,25	1,28
6,0	200	1,04	1,13	1,07
3,3	100	1,36	1,46	1,33
3,3	150	1,28	1,32	1,20
3,3	200	1,09	1,17	1,10

a) os valores de dispersão foram calculados a partir da equação $\text{Log } D = (H_o - H^*)/S$, onde S é o valor experimental do declive da recta de calibração, H_o é o valor da deflexão do registador, em mV quando se bombeia no transportador o ião principal na concentração que se está a ensaiar e o ajustador de força iónica e H^* é o valor da deflexão do registador quando se injecta a solução padrão a ensaiar.

O traçado das curvas de calibração efectuou-se por injeções sucessivas de soluções de ião principal com diferentes concentrações e contendo força iónica ajustada. Determinou-se, posteriormente e a partir delas, os parâmetros de calibração que se resumem nas Tabelas 7.3.4 a 7.3.6. Em cada uma das tabelas, indica-se, também, para efeitos de comparação, as características de resposta dos correspondentes eléctrodos convencionais.

As características de funcionamento (Tabelas 7.3.4 a 7.3.6) dos três tipos de detectores potenciométricos tubulares, são muito semelhantes às dos eléctrodos de configuração convencional sensíveis à mesma espécie.

Os resultados obtidos mostram que quando os eléctrodos tubulares sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto são avaliados em sistemas de fluxo que mimetizam condições experimentais, utilizadas nos ensaios com eléctrodos de configuração convencional, as suas características são semelhantes, nomeadamente no que se refere ao valor da parcela "Const" da equação de Nernst modificada [16], quando para eléctrodos tubulares é calculada a partir das curvas de calibração, obtidas à custa dos valores do potencial do pico registado e referido relativamente ao E.N.H., conforme os cálculos indicados no Capítulo 2. As ligeiras diferenças obtidas, para alguns dos parâmetros (Tabelas 7.3.4 a 7.3.6), não são significativas, permitindo afirmar que os detectores tubulares construídos, quando avaliados num sistema FIA de baixa dispersão é semelhante ao comportamento apresentado pelo ESIs.

Também foi feita uma comparação com os parâmetros de calibração descritos na literatura para detectores potenciométricos tubulares sensíveis a cloreto, brometo e iodeto, incluindo além dos detectores tubulares de membrana cristalina homogénea [3, 5] também os detectores tubulares de membrana cristalina heterogénea [2] e de segunda espécie [6, 7, 10]. Conforme se pode concluir a partir da análise da Tabela 7.3.7, de um modo geral verificaram-se melhorias nos valores de L.I.R.L. e no ritmo de amostragem para os detectores tubulares construídos.

Tabela 7.3.4 - Características de funcionamento dos detectores tubulares sensíveis a anião cloreto e dos eléctrodos de configuração convencional^{a)}.

	Tubular	Convencional
	_____	_____
Declive (mV/década) ^{b)}	-56,1±0,2	-57,1±0,6
L.I.R.L. (<u>M</u>)	5,0x10 ⁻⁵	1,0x10 ⁻⁴
"Const" ^{b)}	225,2±0,9	223,8±0,3
Estabilidade de resposta (mV/dia)	±0,5	±0,4

a) Valores obtidos a partir das rectas de calibração, realizadas com força iónica ajustada a 0,1 M (KNO₃); b) Média de 12 valores obtidos por dois detectores tubulares e média dos valores obtidos com dois ESIs em 28 ensaios

Tabela 7.3.5 - Características de funcionamento dos detectores tubulares sensíveis a anião brometo e dos eléctrodos de configuração convencional^{a)}.

	Tubular	Convencional
	_____	_____
Declive (mV/década)	-56,0±0,1	-58,1±0,8
L.I.R.L. (M)	6,0x10 ⁻⁶	1,0x10 ⁻⁵
"Const"	80±2	79,0±0,4
Estabilidade de resposta (mV/dia)	±0,2	±0,8

a) Valores obtidos a partir das rectas de calibração, realizadas com força iónica ajustada a 0,1 M (KNO₃); b) Média de 12 valores obtidos com dois detectores tubulares e média dos valores obtidos com dois ESIs em 24 ensaios

Tabela 7.3.6 - Características de funcionamento dos detectores tubulares sensíveis a anião iodeto e dos eléctrodos de configuração convencional^{a)}.

	Tubular	Convencional
	_____	_____
Declive (mV/década) ^{b)}	-54,3±0,2	-62,4±1,4
L.I.R.L. (<u>M</u>)	2,0x10 ⁻⁵	1,0x10 ⁻⁶
"Const" ^{b)}	-144,7±0,6	-151,7±2
Estabilidade de resposta (mV/dia)	±0,6	±0,9

a) Valores obtidos a partir das rectas de calibração, realizadas com força iónica ajustada a 0,1 M (KNO₃); b) Média de 12 valores obtidos com dois detectores tubulares e média dos valores obtidos com dois ESIs em 28 ensaios

Tabela 7.3.7 - Parâmetros de calibração dos detectores potenciométricos anteriormente descritos na literatura sensíveis aos halogenetos cloreto, brometo e iodeto^{a)}.

Detectores Tubulares	Parâmetros de Calibração					
	"Const" (E.N.H.)	L.I.R.L. (M)	L.P.D. (M)	D ^{b)} (mV/dec)	Ritmo de amost. ^{c)}	Ref
Cloreto	-	-	5×10^{-5}	-56 ± 1	240	[3]
		10^{-4}		-55	72	[5]
	-	5×10^{-4}	-	$-57,7$	120	[6]
Brometo	+70	5×10^{-5}	-	$-59,0 \pm 1$	60	[2]
		5×10^{-6}		-56	72	[5]
	-	$6,2 \times 10^{-5}$	-	-57 ± 1	80	[10]
Iodeto	$-139,5 \pm 5$	5×10^{-5}	-	$-60,9 \pm 1$	60	[2]
		3×10^{-6}		-54	72	[5]
	-	$3,9 \times 10^{-5}$	-	-58 ± 1	90	[7]

a) Incluindo detectores tubulares de membrana cristalina homogénea [3, 5], membrana cristalina heterogénea [2] e detectores tubulares de segunda espécie [6, 7,10]; b) D, declive da recta de calibração; c) Ritmo de amostragem expresso em amostras por hora.

7.3.3 - Velocidade de resposta do detector tubular

A velocidade de resposta dos detectores foi avaliada no sistema FIA de baixa dispersão, no entanto, como a solução injectada não atinge instantaneamente o detector, a velocidade de resposta que se mede, ao determinar o tempo necessário para que o detector atinja um potencial igual a 63% e 95% do correspondente ao estado estacionário, depende não só da velocidade de resposta do detector tubular mas também do sistema FIA em que este se encontra incorporado. A escolha dos valores de 63% e 95% foi justificada no Capítulo 2.

Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 7.3.8, para dois valores diferentes de concentração e três caudais. Estes resultados evidenciam a elevada velocidade de resposta dos três tipos de detectores tubulares construídos que diferem muito ligeiramente entre si e sugerem que as montagens FIA que incorporam este tipo de eléctrodos poderão apresentar ritmos de amostragem muito elevados.

Efectuaram-se ensaios visando determinar aproximadamente o ritmo de amostragem que era possível atingir com os detectores tubulares. Assim como avaliar a influência da concentração do ião primário no ritmo de amostragem (Tabela 7.3.8). Usando um caudal de $8,4 \text{ ml min}^{-1}$ obtiveram-se valores que variavam entre 340 e 200 amostras por hora para o detector sensível a cloreto, 360 e 210 amostras por hora para o detector sensível a brometo e 340 a 210 amostras por hora para o detector de iodeto, quando se intercalavam soluções respectivamente de concentração 10^{-4} e $1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Comparando os resultados obtidos com os referidos na literatura para os detectores tubulares de membrana cristalina heterogénea, usando o mesmo sensor de brometo e iodeto [2], verifica-se que o ritmo de amostragem obtido é muito inferior, de 60 amostras por hora, tanto para os detectores potenciométricos de brometo como para os de iodeto. Para os detectores tubulares de membrana cristalina

Tabela 7.3.8 - Tempo de resposta dos detectores potenciométricos tubulares sensíveis a halogenetos

Velocidade do fluxo	Conc. (M)	Cloreto		Brometo		Iodeto	
		65 %	95 %	65 %	95 %	65 %	95 %
8,4	$1,0 \times 10^{-4}$	1,6	5,1	1,2	4,2	1,6	4,2
8,4	$1,3 \times 10^{-2}$	0,6	1,8	0,3	2,4	0,5	1,9
6,0	$1,0 \times 10^{-4}$	2,4	5,4	1,2	5,7	2,1	4,1
6,0	$1,3 \times 10^{-2}$	0,9	2,7	0,6	5,0	0,6	2,5
3,0	$1,0 \times 10^{-4}$	3,6	7,8	3,0	9,6	3,8	8,3
3,0	$1,3 \times 10^{-2}$	1,5	4,5	1,5	6,5	1,3	5,3
Ritmo de amostragem							
8,4	$1,0 \times 10^{-4}$	340		360		340	
8,4	$1,3 \times 10^{-2}$	200		210		210	

homogénea sensíveis a anião cloreto [3], é referido um ritmo de amostragem de 240 amostras por hora semelhante ao que se obteve neste trabalho. Um ritmo de amostragem inferior foi obtido para os detectores tubulares baseados em membranas cristalinas homogéneas referidos em [5], sendo de 72 amostras por hora para detectores tubulares sensíveis a cada um dos halogenetos (Cl, Br e I).

Quando comparados os resultados obtidos com os referidos para os detectores tubulares de segunda espécie, sensíveis a halogenetos, descritos por Van Staden [6, 7, 10] obtêm-se ritmos de amostragem consideravelmente superiores relativamente a estes detectores, que em condições experimentais semelhantes às usadas neste trabalho referem um ritmo de amostragem de 120, 80 e 90 amostras por hora respectivamente para os eléctrodos de cloreto, brometo e iodeto.

7.3.4 - Reprodutibilidade de resposta dos detectores

Avaliou-se a reprodutibilidade do sinal correspondente à introdução repetida (12 vezes) de uma mesma solução com concentração $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ (escolheu-se esta concentração por ser um valor intermédio no intervalo de concentrações em que foram feitas as calibrações) usando as condições experimentais seleccionadas em 7.3.1 e verificou-se que era semelhante para os detectores sensíveis a cloreto, brometo e iodeto, não se observando variações superiores a $\pm 0.2 \text{ mV}$.

A estabilidade de resposta ao longo de um dia de trabalho, foi avaliada analisando o comportamento dos eléctrodos ao longo de um período de cerca de oito horas, a partir do traçado de 6 curvas de calibração, injectando em triplicado 6 padrões de diferentes concentrações no intervalo 10^{-4} a $1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$, retirando entre cada duas calibrações as unidades sensoras do suporte de fixação à montagem FIA e voltando a colocar no mesmo. Fez-se outro conjunto de 6 curvas de calibração ao longo de um período de 8 horas, sem retirar a unidade sensora da montagem. Deste modo conseguiu-se avaliar a influência da fixação do detector ao módulo de

suporte, na reprodutibilidade dos potenciais ao longo de um dia de trabalho. Os valores obtidos encontram-se na Tabelas 7.3.9 a 7.3.11 e foram calculados a partir dos valores absolutos do potencial do pico registado relativamente ao eléctrodo de referência usado, sendo os valores do potencial correspondente à concentração 10^{-3} M (E 10^{-3}), obtidos por interpolação nas curvas de calibração para a concentração de 10^{-3} M, como é referido no Capítulo 2. Os resultados obtidos evidenciam, por um lado a boa reprodutibilidade das unidades ao longo de um dia de trabalho, desde que a unidade não seja retirada do suporte que permite a ligação à montagem FIA. Caso os módulos sejam removidos devem-se esperar maiores diferenças, que podem chegar a ser de cerca de 1,8 mV, 3,0 mV e 2,7 mV respectivamente para cloreto, brometo e iodeto, o que ilustra tal como já havia sido referido no Capítulo 6 a importância da forma de fixação dos módulos sensores à montagem FIA e a necessidade de proceder a calibrações sempre que a unidade sensora seja removida da sua posição.

Como se pode concluir da análise das Tabelas 7.3.9 a 7.3.11 e das Figuras 7.3.1 a 7.3.3, os detectores tubulares apresentam uma reprodutibilidade dos sinais analíticos fornecidos bastante boa, tanto na perspectiva dos potenciais correspondentes a injeções sucessivas como a reprodutibilidade das curvas de calibração. Além disso, valor do potencial da linha de base mantêm-se estável ao longo de um dia de trabalho, o que não acontecia para os detectores tubulares de segunda espécie sensíveis a halogenetos, descritos na literatura [6-15], onde se verificam, como seria de esperar, deslizamentos do potencial da linha de base.

As características apresentadas por estes detectores tubulares permitem concluir que no caso de não serem removidos do módulo de suporte, estes possam ser usados acoplados a sistemas FIA durante períodos de tempo longos, sem necessidade de recorrer a calibrações sistemáticas ou mesmo a determinações em duplicado.

Tabela 7.3.9 - Reprodutibilidade de resposta dos detectores tubulares (DT) sensíveis a anião cloreto.

Calib	Detectores tubulares							
	DT1a)				DT2b)			
	Sc)	Const ^{d)}	Re)	E(10 ⁻³) ^{f)}	Sc)	Const ^{d)}	Re)	E(10 ⁻³) ^{f)}
1	-58,0	224,9	0,99995	164,2	-57,9	226,6	0,99995	165,4
2	-57,5	226,2	0,99994	163,6	-57,9	226,3	0,99995	165,2
3	-57,0	229,2	0,99992	165,4	-58,1	226,3	0,99994	165,7
4	-57,7	227,6	0,99991	165,7	-57,9	226,9	0,99992	165,6
5	-57,2	227,8	0,99992	164,3	-57,8	226,2	0,99991	164,9
6	-57,5	227,1	0,99992	164,8	-57,9	226,0	0,99991	164,8

a) Ensaio efectuado com remoção do detector tubular do módulo de suporte entre cada duas calibrações sucessivas; b) Ensaio efectuado sem remoção do detector tubular do módulo de suporte durante todo o tempo em que decorreu o ensaio; c) Declive (mV/dec. concentração); d) Valor de "Const" da Equação de Nernst modificada relativamente ao E.N.H., expresso em mV; e) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; f) Potencial do eléctrodo selectivo, relativamente ao eléctrodo de referência, para uma concentração de cloreto de 10⁻³ M, obtido a partir da curva de calibração correspondente à zona de resposta linear.

Tabela 7.3.11 - Reprodutibilidade de resposta dos detectores tubulares (DT) sensíveis a anião iodeto.

Calib	Detectores tubulares							
	DT1a)				DT2b)			
	Sc)	Const ^{d)}	Re)	E(10 ⁻³) ^{f)}	Sc)	Const ^{d)}	Re)	E(10 ⁻³) ^{f)}
1	-54,2	-146,0	0,99986	-205,5	-54,6	-146,7	0,99990	-205,1
2	-54,4	-143,4	0,99983	-207,4	-55,1	-147,5	0,99988	-205,1
3	-54,1	-143,1	0,99974	-207,7	-53,8	-146,5	0,99987	-204,8
4	-54,0	-144,1	0,99976	-206,5	-54,4	-146,4	0,99979	-205,6
5	-54,4	-145,4	0,99984	-207,8	-54,2	-146,0	0,99987	-205,1
6	-54,8	-144,2	0,99983	-208,2	-54,0	-146,0	0,99988	-205,9

a) Ensaios efectuados com remoção do detector tubular do módulo de suporte entre cada duas calibrações sucessivas; b) Ensaios efectuados sem remoção do detector tubular do módulo de suporte durante todo o tempo em que decorreu o ensaio; c) Declive (mV/dec. concentração); d) Valor de "Const" da Equação de Nernst modificada relativamente ao E.N.H., expresso em mV; e) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; f) Potencial do eléctrodo selectivo, relativamente ao eléctrodo de referência, para uma concentração de iodeto de 10^{-3} M, obtido a partir da recta correspondente à zona de resposta linear.

Tabela 7.3.10 - Reprodutibilidade de resposta dos detectores tubulares (DT) sensíveis a anião brometo.

Calib.	Detectores tubulares							
	DT1a)				DT2b)			
	Sc)	Const ^{d)}	Re)	E(10 ⁻³)f)	Sc)	Const ^{d)}	Re)	E(10 ⁻³)f)
1	-57,6	73,2	0,99993	10,9	-57,9	74,9	0,99993	13,6
2	-57,9	72,3	0,99996	11,2	-57,7	75,2	0,99994	13,5
3	-57,6	73,7	0,99991	11,7	-57,5	76,0	0,99992	13,6
4	-57,1	73,5	0,99990	11,6	-57,7	75,0	0,99990	13,7
5	-58,0	73,0	0,99992	12,3	-58,0	74,8	0,99992	13,9
6	-58,4	73,6	0,99994	13,9	-57,7	75,5	0,99994	13,8

a) Ensaios efectuados com remoção do detector tubular do módulo de suporte entre cada duas calibrações sucessivas; b) Ensaios efectuados sem remoção do detector tubular do módulo de suporte durante todo o tempo em que decorreu o ensaio; c) Declive (mV/dec. concentração); d) Valor de "Const" da Equação de Nernst modificada relativamente ao E.N.H., expresso em mV; e) Coeficiente de correlação das rectas de calibração; f) Potencial do eléctrodo selectivo, relativamente ao eléctrodo de referência, para uma concentração de brometo de 10^{-3} M, obtido a partir da curva de calibração correspondente à zona de resposta linear.

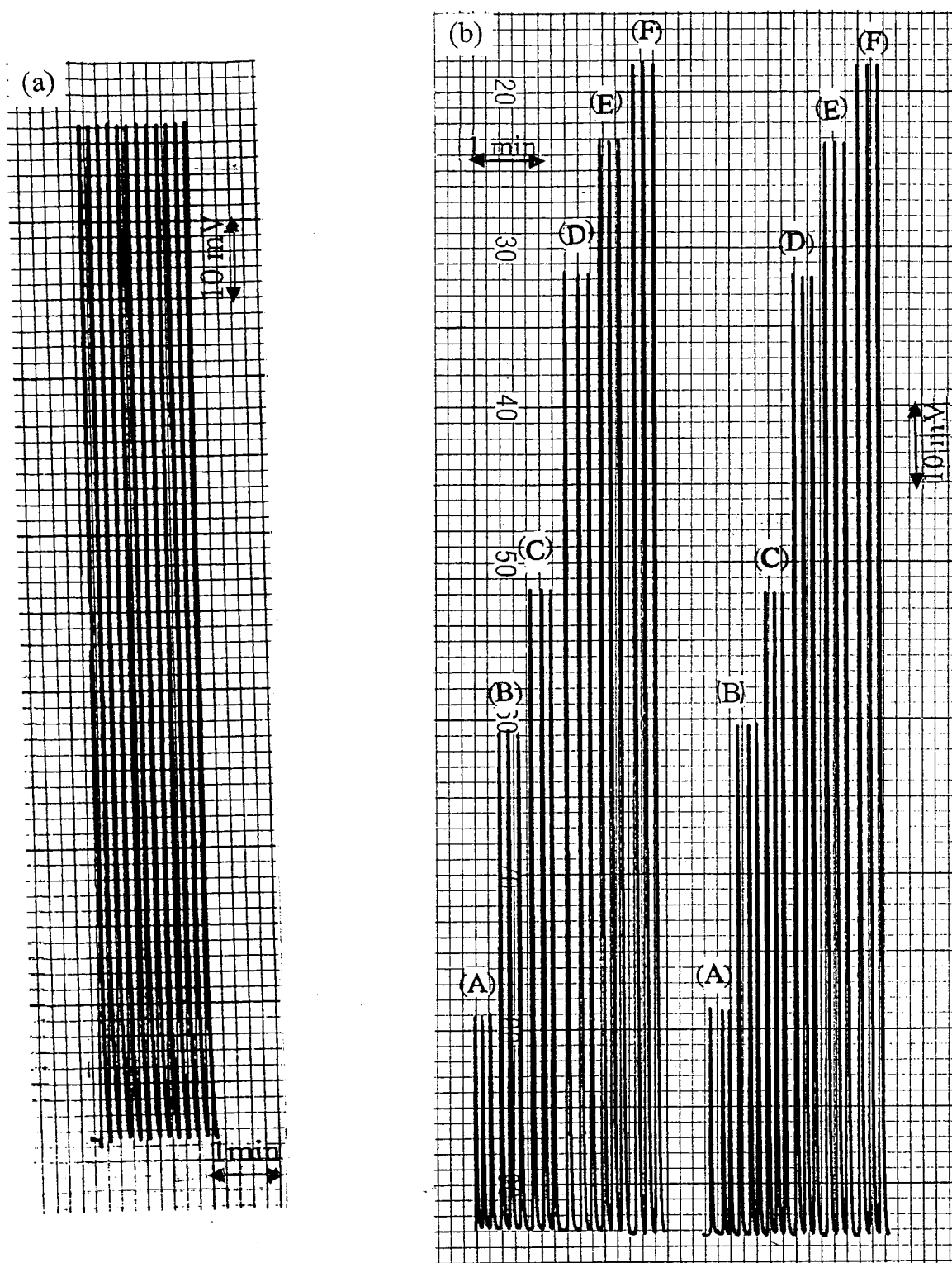


Fig 7.3.1 - (a) Avaliação da reprodutibilidade dos sinais analíticos fornecidos por um detector tubular sensível anião cloreto, para uma concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. (b) Curvas de calibração realizadas com intervalo de cerca de duas horas (A) $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, (B) $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, (C) $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, (D) $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, (E) $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, (F) $1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$.

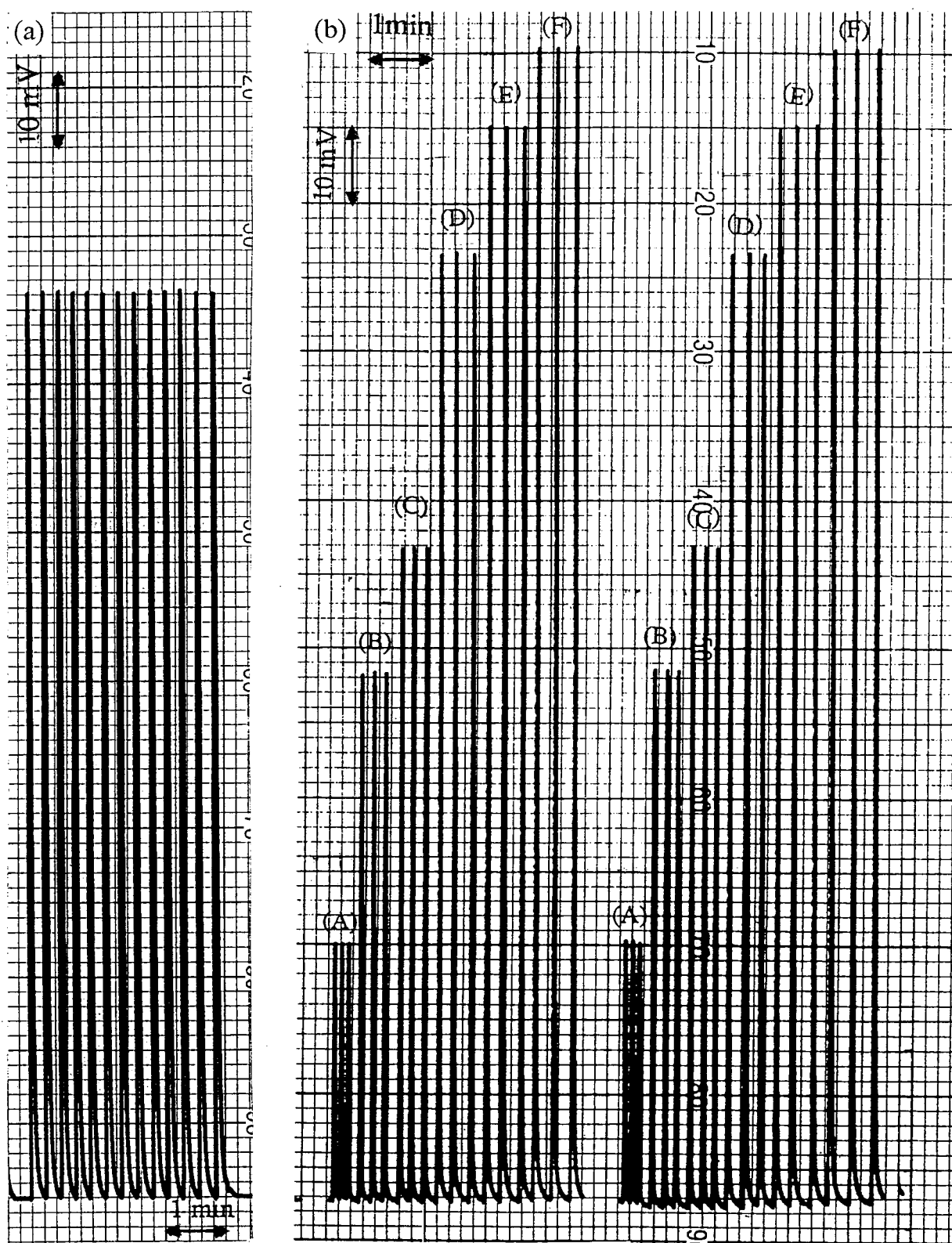


Fig 7.3.2 - (a) Avaliação da reprodutibilidade dos sinais analíticos fornecidos por um detector tubular sensível anião brometo, para uma concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$. (b) Curvas de calibração realizadas com intervalo de cerca de duas horas (A) $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, (B) $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, (C) $1 \times 10^{-3} \text{ M}$, (D) $5 \times 10^{-3} \text{ M}$, (E) $1 \times 10^{-2} \text{ M}$, (F) $1,3 \times 10^{-2} \text{ M}$.

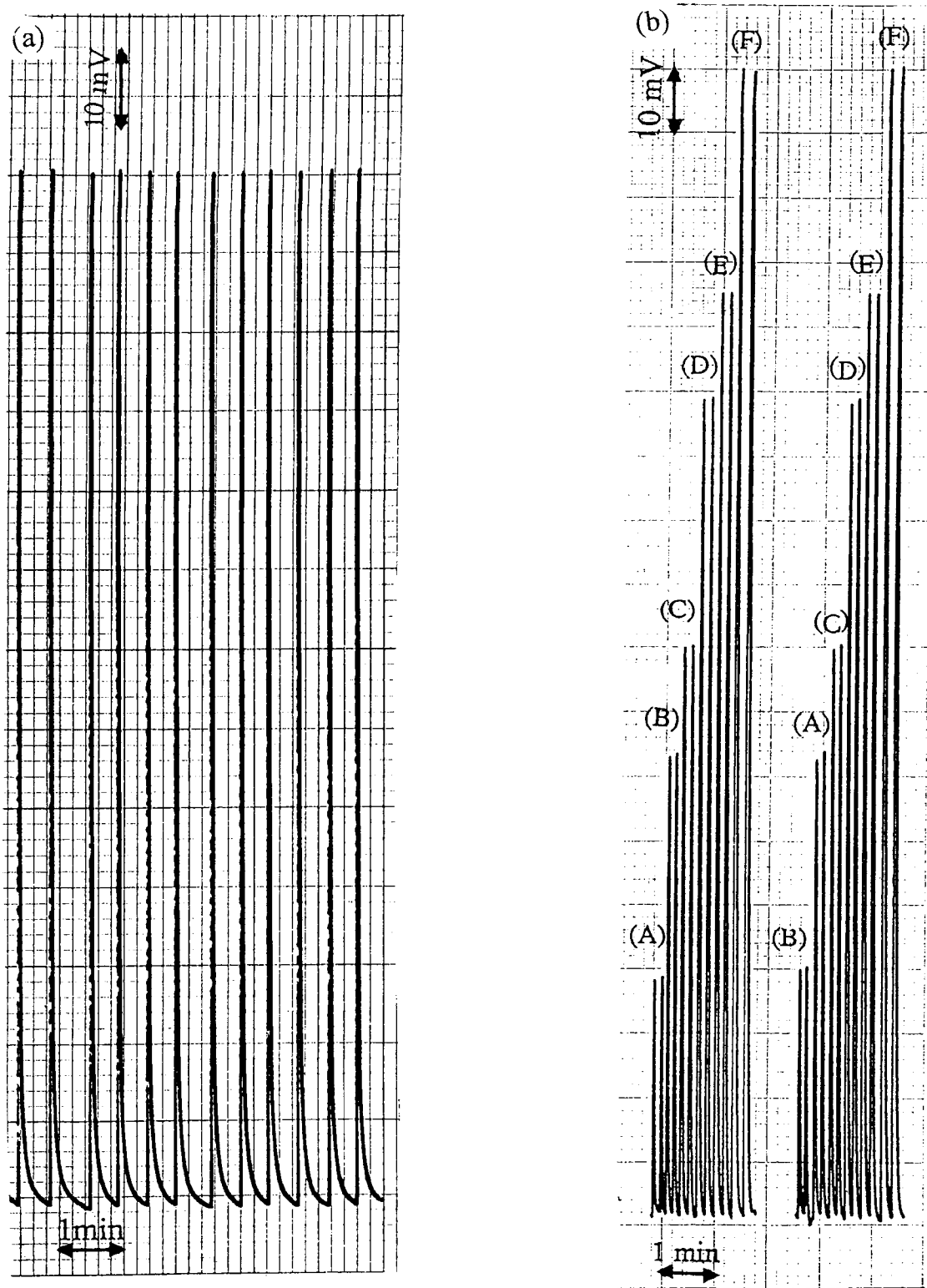


Fig 7.3.3 - (a) Avaliação da reprodutibilidade dos sinais analíticos fornecidos por um detector tubular sensível anião iodeto, para uma concentração de 5×10^{-3} M. (b) Curvas de calibração realizadas com intervalo de cerca de duas horas (A) 1×10^{-4} M, (B) 5×10^{-4} M, (C) 1×10^{-3} M, (D) 5×10^{-3} M, (E) 1×10^{-2} M, (F) $1,3 \times 10^{-2}$ M.

7.3.5 - Tempo de vida dos detectores tubulares

Sempre que os detectores eram colocados fora de uso por períodos longos ou evidenciavam perda das suas características de funcionamento, nomeadamente diminuição do declive das rectas de calibração e da velocidade de resposta, realizava-se um polimento da membrana e condicionamento da forma anteriormente referida. Era necessário realizar este polimento com maior frequência nos detectores tubulares sensíveis a anião iodeto. Deste modo, mantiveram-se em funcionamento sem registar alterações significativas no seu comportamento durante pelo menos 7 meses.

Para realizar ensaios onde se pretendia manter constantes as características hidrodinâmicas do fluxo (no caso de se colocar outro detector a seguir ao detector tubular), as unidades eram rejeitadas quando devido ao polimento o orifício central apresentavam dimensões superiores ao diâmetro interno dos tubos de teflon usados nas montagens FIA. No entanto, podiam continuar a ser usados como detectores em fim de linha.

7.3.6 - Efeito do pH nos valores de potencial dos detectores

Para conhecer o intervalo em que o valor do sinal analítico dos detectores potenciométricos se mantinha inalterado quando variava o pH das soluções injectadas, efectuou-se o traçado dos diagramas de Reilley (variação do potencial do detector em função do pH da solução), injectando sucessivamente uma solução de concentração constante de ião principal, cuja força iónica era ajustada a 0,2 M com KNO_3 e HNO_3 , de forma a que o pH inicial desta solução fosse próximo de 2, variava-se o pH adicionando pequenas gotas de uma solução altamente concentrada de hidróxido de sódio (para mais detalhes ver Capítulo 2).

A determinação do intervalo em que os detectores tubulares não são afectados pela variação de pH foi efectuada com a mesma montagem FIA que se usou para as determinações dos restantes parâmetros com pequenas modificações, conforme vem referido no Capítulo 2 (Fig. 2.8.2). Na avaliação deste parâmetro, usaram-se dois detectores tubulares sensíveis a cada um dos halogenetos, depois de efectuar cada ensaio, a membrana foi polida e deixada a condicionar em solução 10^{-3} M, para recuperar o mais possível as características anteriores. Antes de se determinar o diagrama de Reilley seguinte, foi feita uma curva de calibração para avaliar o estado da membrana dos detectores potenciométricos tubulares.

Realizou-se esta avaliação para duas concentrações diferentes de ião principal, 10^{-3} e 10^{-1} M. Obtendo-se diagramas como os que se apresentam nas Figuras 7.3.4 a 7.3.6. A partir dos diagramas, calculou-se a diferença de potencial correspondente ao máximo de cada pico obtido e representou-se graficamente a variação da diferença de potencial em função do pH da solução injectada. Os resultados da avaliação deste parâmetro apresentam-se na Tabela 7.3.12, encontrando-se igualmente resumidos os valores obtidos anteriormente para os ESIs construídos com o mesmo tipo de membrana.

O comportamento dos detectores tubulares era semelhante aos dos correspondentes eléctrodos de configuração convencional, mas a amplitude do intervalo é cerca de uma unidade inferior. Este resultado é semelhante ao referido para outros eléctrodos de configuração tubular [17, 18] e que foi observado igualmente no Capítulo 6 para os detectores tubulares sensíveis a catião prata (I), podendo ser uma consequência da maior mobilidade do protão e do hidróxido relativamente aos iões principais. Resulta assim na interface eléctrodo-solução uma maior relação de concentrações entre o protão (ou o hidróxido) e o ião principal, que a existente no troço de amostra no instante em que é intercalado, pois o valor de pH que se considera para o traçado dos diagramas de Reilley é o da solução no acto da injeção e não o que entre em contacto com a superfície da membrana.

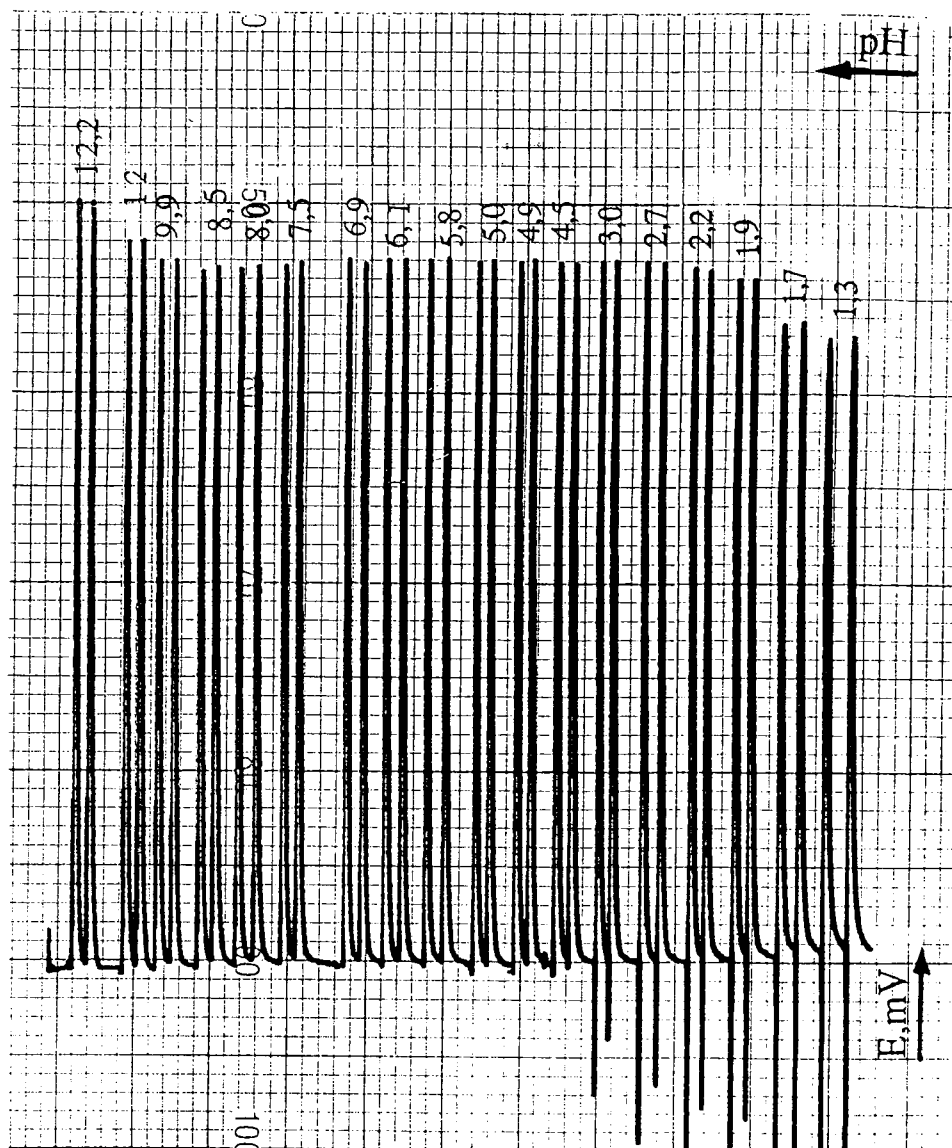


Fig. 7.3.4 - Diagrama obtido na avaliação da influência do pH na resposta dos detectores tubulares sensíveis a anião cloreto, para uma concentração deste anião de $1 \times 10^{-1} \text{ M}$, para cada valor de pH foram efectuadas duas injeções.



Fig. 7.3.5 -Fiagrama obtido na avaliação da influência do pH na resposta dos detectores tubulares sensíveis a anião brometo, para uma concentração deste anião de 1×10^{-1} M, para cada valor de pH foram efectuadas duas injecções

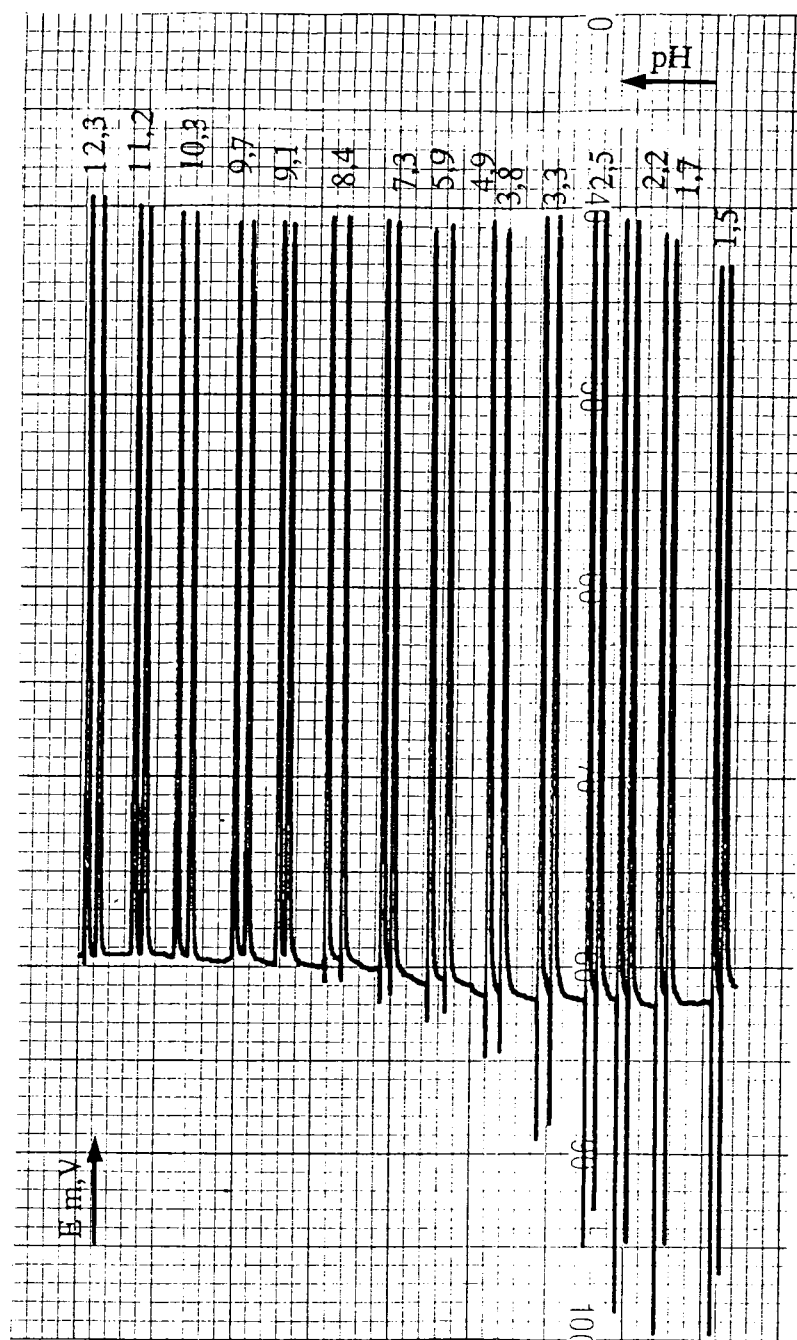


Fig. 7.3.6 - Diagrama obtido na avaliação da influência do pH na resposta dos detectores tubulares sensíveis a anião iodeto, para uma concentração deste anião de $1 \times 10^{-1} \text{ M}$, para cada valor de pH foram efectuadas duas injeções

Tabela 7.3.12 - Amplitude e localização dos patamares operacionais dos diagramas de Reilley para os detectores tubulares construídos e eléctrodos de configuração convencional, quando ensaiados em soluções com concentrações indicadas para o íão principal a)

Concentração de íão principal	Cloreto		Brometo		Iodeto	
	Tubulares	ESIs	Tubulares	ESIs	Tubulares	ESIs
$1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$	2,2-9,8	2,1-12,0	2,2-11,0	2,0-12,5	2,5-11,0	2,0-12,0
$1,0 \times 10^{-1} \text{ M}$	2,0-11,8	2,1-12,4	2,0-11,5	2,0-12,5	2,0-11,0	2,0-13,3

a) Média dos valores obtidos em duplicado para dois detectores tubulares ou dois ESIs sensíveis a cada halogeneto.

7.3.7 - Coefficientes de selectividade potenciométricos

Este parâmetro foi determinado seguindo um processo que se procurou que fosse tão semelhante quanto possível, ao método das soluções misturadas, usado na determinação das interferências nos eléctrodos de configuração convencional (Capítulo 2). Os valores obtidos para os detectores tubulares, encontram-se referidos na Tabela 7.3.13, e para efeitos de comparação, também se apresentam os valores fornecidos pelos eléctrodos convencionais.

A análise dos valores contidos na Tabela 7.3.13 justifica os mesmos comentários que anteriormente se apresentaram para os ESIs com o mesmo tipo de membranas (Capítulo 4). Os valores experimentais obtidos para os coeficientes de selectividade potenciométricos são semelhantes aos previsíveis a partir da razão dos produtos de solubilidade dos halogenetos de prata efectuados pelo processo de calculo descrito no Capítulo 2 e usando os valores de produto solubilidade referidos em [19], isto no caso do halogeneto de prata do ião interferente ser mais solúvel que o presente na membrana [20, 21]. Caso contrário, os valores experimentais dos coeficientes de selectividade potenciométricos, são muito inferiores aos previsíveis a partir da razão dos produtos de solubilidade, devido à forma como o sensor se aglutina à superfície da membrana, deixando espaços livres onde esta contacta com a solução [22]. Para os detectores tubulares é ainda mais nítida a tendência para apresentarem, para os coeficientes de selectividade potenciométricos, valores ainda mais baixos que os previsíveis a partir da razão dos produtos de solubilidade. Como exemplo é de sublinhar que o valor para a interferência de iodeto no detector tubular de cloreto obtido experimentalmente é cerca de 106 vezes menor e que o previsível a partir da razão dos produtos de solubilidade, sendo possível utilizar o detector em presença de quantidades razoáveis de iodeto sem resultarem alterações significativas das sua características de funcionamento.

Tabela 7.3.13 - Coeficientes de selectividade potenciométricos $K_{X,Y}^{POT}$ dos detectores tubulares (DT) e dos ESIs.

Interferente	Cloreto			Brometo			Iodeto		
	D.T ^{a)}	ESI ^{b)}	Calcu. ^{c)}	D.T ^{a)}	ESI ^{b)}	Calcu. ^{c)}	D.T ^{a)}	ESI ^{b)}	Calcu. ^{c)}
Cloreto				2x10 ⁻²	5x10 ⁻³	3x10 ⁻³	<10 ⁻⁴	6x10 ⁻⁶	5x10 ⁻⁷
Brometo	4	21	3x10 ²				1x10 ⁻³	2x10 ⁻⁴	2x10 ⁻⁴
Iodeto	5	25	2x10 ⁶	<u>2</u>	7	6x10 ³			

a) Média dos valores obtidos em duplicado para dois detectores tubulares sensíveis a cada halogeneto; b) Média dos valores obtidos em duplicado para dois ESIs sensíveis a cada halogeneto; c) Calculado por $K_{X,Y}^{POT} = K_{so} (AgX) / K_{so} (AgY)$, usando os valores de K_{so} referidos em [19].

O ligeiro aumento de selectividade registada para os detectores tubulares, quando incorporados no sistema FIA, deve-se provavelmente ao facto de, com esta técnica, o tempo de contacto da membrana sensora do detector tubular com o interferente, ser pequeno, resultando numa menor deposição de halogeneto do ião interferente à superfície da membrana. Consequentemente, a recuperação do eléctrodo tubular, após presença de interferentes, é mais rápida do que a dos eléctrodos de configuração convencional.

7.4 - Conclusões

Os detectores tubulares sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto, quando incorporados em montagens FIA de baixa dispersão, apresentam genericamente características de funcionamento semelhantes às dos correspondentes eléctrodos de configuração convencional.

Por tudo o que ficou indicado ao longo deste capítulo, pode-se concluir que foi possível melhorar as características gerais de funcionamento dos detectores potenciométricos tubulares relativamente aos detectores tubulares de membrana cristalina homogénea descritos anteriormente na literatura, sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto.

O processo de construção proposto permite fixar os detectores tubulares de uma forma rígida e estável às montagens FIA, viabilizando o seu uso em determinações de rotina. Adicionalmente, é de destacar a forma simples como a membrana sensora pode ser retirada da montagem e renovada ou substituída por outra sem ser necessário actuar sobre outros componentes do detector ou da montagem, o que é vantajoso relativamente aos detectores tubulares referidos em [3, 5].

Relativamente aos detectores tubulares de membrana cristalina heterogénea, verificaram-se melhorias notórias no ritmo de amostragem e no L.I.R.L., contribuiu para essa melhoria a forte aglutinação do sensor, que é obtido por prensagem a pressões elevadas. O uso das referidas membranas forneceu detectores tubulares com zona de resposta linear mais ampla, maior ritmo de amostragem devido à elevada velocidade de resposta e vantagens relativamente à estabilidade ao longo do tempo, reprodutibilidade dos potenciais e durabilidade dos detectores.

Apesar do maior número de referências que se encontram na literatura relativamente à construção e aplicação de detectores tubulares de parede recoberta, estes apresentam inconvenientes típicos dos eléctrodos de segunda espécie que em alguns casos limitam o seu uso, como por exemplo, na determinação de brometo [10] ou impõem o uso de membrana de diálise para evitar o contacto directo das amostras com a superfície sensora [9].

Considerando o grande número de situações analíticas para as quais se reconhece ser vantajosa a utilização de ESIs sensíveis a halogenetos, é fácil concluir da utilidade e vasta gama de aplicações de detectores com as características referidas, usando-os como detectores de montagens FIA destinadas à automatização dessas determinações.

O canal por onde flui a solução e que contém a membrana sensora, apresenta o mesmo diâmetro que o interior da tubagem FIA, que estabelece as ligações entre os diferentes componentes. Deste modo, não vai ocorrer alteração das características hidrodinâmicas do fluxo, o que permite colocar depois do detector tubular outros detectores potenciométricos ou de outro tipo, viabilizando inúmeras determinações sequenciais.

7.5 - Referências Bibliográficas

- [1] W.E. Van der Linden e R. Oostervink, *Anal. Chim. Acta*, **101**, 419 (1978).
- [2] S. Alegret, A. Florido, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Talanta*, **36**, 825 (1989).
- [3] J.L.F.C. Lima e L.S.M. Rocha, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 127(1990).
- [4] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. Garcia-Raurich e E. Martinez- Fábregas, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **6**, 749 (1988).
- [5] F.M. Najib e S. Othman, *Talanta*, **39**, 1259 (1992).
- [6] J.F. Van Staden, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 407 (1986).
- [7] J.F. Van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **325**, 247 (1986).
- [8] J.F. Van Staden, *Analyst*, **111**, 1231(1986).
- [9] J.F. Van Staden, *Anal. Lett.*, **19**, 1407 (1986).
- [10] J.F. Van Staden, *Analyst*. **112**, 595 (1987).
- [11] J.F. Van Staden, *Anal. Proc.*, **24**: 331 (1987).
- [12] J.F. Van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **328**, 68 (1987).
- [13] J.F. Van Staden, *Anal. Chim. Acta*, **219**, 55 (1989).
- [14] W. Frenzel, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335**, 931 (1989).
- [15] J.F. Van Staden, *Analyst*, **117**, 51 (1992).
- [16] Analytical Chemistry Division, Commission on Analytical Nomenclature, *Pure Appl.Chem.*, **48**, 129 (1976).
- [17] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado e J.M. Paulis, *Anal. Lett.*, **18**, 2291 (1985).
- [18] S. Alegret, A. Florido, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Talanta*, **36**, 825 (1989).

- [19] J. Lurie, *Handbook of Analytical Chemistry*, MIR, Moscow, (1975) pag. 105-106.
- [20] E. Pungor e K. Toth, *Anal. Chim. Acta* **47**, 291 (1969).
- [21] W.E. Morf, G. Kahr e W. Simon, *Anal. Chem.* **46**, 1538 (1974).
- [22] H.A. Klasens e J. Goossen, *Anal. Chim. Acta* **88**, 41 (1977).

CAPÍTULO 8

DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS TUBULARES SENSÍVEIS AOS CÁTIONS COBRE (II), CHUMBO (II) E CÁDMIO (II)

8 - DETECTORES POTENCIOMÉTRICOS TUBULARES SENSÍVEIS AOS CÁTIONS COBRE (II), CHUMBO (II) E CÁDMIO (II)

8.1 - Introdução

São muito reduzidas as referências que é possível encontrar na literatura a detectores potenciométricos tubulares para FIA, sensíveis aos cátions cobre (II), cádmio (II) e chumbo (II).

No que respeita a detectores potenciométricos tubulares baseados em membranas cristalinas homogêneas, sensíveis a cátion cobre (II), foram construídos por Van der Linden e Oostervink [1] detectores sensíveis a esta espécie, incorporando membranas prensadas, com 13 mm de diâmetro e que eram envolvidas num polímero (Polypol PS 230), sendo talhado um canal, que atravessava o corpo do detector e a membrana sensora, através deste canal passava o fluxo. No entanto, os resultados apresentados pelos autores relativamente às características de funcionamento deste detector tubular, são muito pouco detalhados.

Outro tipo de detectores tubulares para FIA, sensíveis a cátion cobre (II), foram descritos por Van Staden e Wagener [2], estes autores referem a construção e avaliação de detectores tubulares de segunda espécie, preparados pela deposição de uma fina camada de sulfureto de cobre na parede interior de um tubo de cobre, sendo esta obtida por circulação de uma solução $0,001 \text{ mol dm}^{-3}$ de sulfureto de

amónio com um caudal de $2,00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, durante 120 minutos. O detector era depois tratado com $0,02 \text{ mol dm}^{-3}$ de ácido ascórbico igualmente durante 120 minutos e com o mesmo caudal.

Para os detectores potenciométricos tubulares sensíveis aos catiões chumbo (II) e cádmio (II), não se encontram na literatura quaisquer referências a detectores deste tipo, incorporando membranas cristalinas, registando-se para situações em que o seu uso poderia ser útil, o recurso a detectores tubulares de segunda espécie. Como é o caso dos detectores tubulares de parede recoberta sensíveis a catião chumbo (II) [3], construídos a partir de um tubo de chumbo, no interior do qual se efectuava a deposição de sulfureto de chumbo. Também se encontra referida a preparação por um processo paralelo de detectores tubulares de segunda espécie sensíveis a catião cádmio (II) [4], onde era realizada a deposição de sulfureto de cádmio no interior de um tubo de cádmio. Em ambos os casos o condutor interno de um cabo eléctrico blindado era colocado à volta do tubo para assegurar o contacto eléctrico com o instrumento de medida e a unidade é posteriormente isolada com resina epoxídica não condutora.

Neste capítulo descreve-se o processo de construção de detectores potenciométricos tubulares para FIA, sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II), incorporando as mesmas membranas sensoras que os ESIs sensíveis aos mesmos catiões referidos no Capítulo 5. Tendo sido feita a avaliação das respectivas características de funcionamento e comparadas com as apresentadas pelos eléctrodos de configuração convencional. Atendendo a que somente para o catião cobre (II) se encontra referido na literatura um detector tubular de membrana cristalina homogénea, a comparação dos resultados obtidos com as características de funcionamento descritas por outros autores, é feita na maioria dos casos com detectores tubulares de segunda espécie.

8.2 - Parte Experimental

A avaliação dos detectores potenciométricos tubulares foi realizada usando o equipamento referido no Capítulo 2.

Os reagentes usados foram os mesmos que tinham sido anteriormente referidos na avaliação dos eléctrodos de configuração convencional (Capítulo 5). Na preparação das membranas usaram-se os sensores que foram referidos no capítulo referente à construção dos eléctrodos de configuração convencional. Sendo as membranas sensoras obtidas por prensagem a $19.000 \text{ kg cm}^{-2}$ de cerca de 0,25 g de sensor, para os detectores tubulares sensíveis aos catiões cobre (II) e chumbo (II). No caso dos detectores tubulares sensíveis a catião cádmio (II), usou-se cerca de 0,4 g de sensor na preparação das membranas, porque se verificou que usando uma quantidade inferior de precipitado as membranas ficavam muito finas e fracturavam-se facilmente.

O processo de construção dos detectores potenciométricos tubulares sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II), foi anteriormente descrito no Capítulo 2. Terminada a construção, a superfície cilíndrica das membranas era polida introduzindo no canal papel de polimento (Ultralap, Moyco Industries) enrolado sobre uma broca com 0,5 mm de diâmetro. Finalmente, a superfície sensora era colocada em contacto com uma solução de condicionamento 10^{-3} M no ião principal. Verificou-se experimentalmente que deste modo, se obtinham melhores resultados, que realizando o polimento da superfície das membranas com o fio de algodão e pó de alumina, como tinha sido usado no polimento dos detectores tubulares referidos nos Capítulos 6 e 7, talvez porque a membrana necessitasse de um polimento mais profundo.

8.3 - Resultados e Sua Discussão

8.3.1 - Montagens FIA utilizadas

Na medida em que se pretendiam reproduzir condições que se assemelhassem, o mais possível, às que foram utilizadas na avaliação de forma discreta dos eléctrodos de configuração convencional e deste modo avaliar até que ponto a configuração atribuída às membranas e sua a incorporação num sistema de fluxo influía nas suas características de funcionamento, a avaliação dos detectores tubulares sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) foi feita usando o sistema FIA de baixa dispersão, constituído por um único canal, esquematizado na Fig. 2.5.1 (Capítulo 2).

Com o objectivo de escolher as melhores condições para efectuar a avaliação dos detectores tubulares em condições de baixa dispersão, realizaram-se ensaios para otimizar os parâmetros do sistema FIA, de modo a que os resultados obtidos dependam fundamentalmente das características intrínsecas de funcionamento dos detectores tubulares. Deste modo, será legítimo admitir que a composição do troço de amostra quando em contacto com a membrana é semelhante à que apresentava no instante de intercalação.

Tal como foi referido para os detectores tubulares descritos nos Capítulos 6 e 7, também para os detectores sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II), a solução transportadora continha além do ajustador de força iónica uma concentração de fixa do ião principal. Como ajustador de força iónica, nos ensaios com os detectores potenciométricos tubulares sensíveis aos catiões cobre (II) e cádmio (II), usou-se uma solução 0,1 M em nitrato de potássio, enquanto que

nas determinações com os detectores tubulares sensíveis a catião chumbo (II) foi usada uma solução da mesma concentração em perclorato de sódio.

Experimentalmente, verificou-se que o valor mais adequado para a concentração do ião principal na solução transportadora era de 2×10^{-5} M, na medida em que contribuía para um bom ritmo de amostragem e uma boa estabilização dos potenciais da linha de base, na medida em que a membrana do eléctrodo estava continuamente em contacto com o ião principal, reduzía-se a extensão da solubilização do sensor.

Considerando que a concentração de ião principal no transportador limitava o intervalo de resposta linear dos detectores tubulares, para a determinação do L.I.R.L., a concentração do ião principal no transportador foi de 5×10^{-6} M para o catião cobre (II) e 1×10^{-6} M no caso do catião chumbo (II). Valores para os quais se mantinham também estáveis os potenciais da linha de base fornecidos pelos detectores tubulares, verificando-se somente diminuição do ritmo de amostragem, devido ao retorno à linha de base ser mais lento. Para concentrações de ião principal inferiores a estes valores, os detectores não forneciam valores de potencial da linha de base estáveis. Na avaliação do L.I.R.L. dos detectores tubulares sensíveis ao catião cádmio (II), manteve-se a concentração de fundo no ião principal de 2×10^{-5} M, pois para concentrações inferiores, estes detectores não forneciam valores estáveis para o potencial da linha de base.

Na medida em que se pretendia garantir que na interface amostra/transportador não ocorra variações de força iónica, as soluções padrão injectadas no sistema FIA tinham força iónica ajustada, com o mesmo electrólito da solução transportadora.

No que respeita ao comprimento da tubagem entre a válvula de injeção e o detector, usou-se o comprimento mínimo imposto pelo estabelecimento das ligações entre os diferentes componentes do sistema FIA, de modo a garantir o menor valor de dispersão do troço de amostra no interior da montagem.

Os restantes parâmetros foram determinados otimizando um parâmetro mantendo fixos os restantes, deste modo foi avaliada a influência do caudal e do volume de injeção.

A amplitude do sinal fornecido pelo detector, quando a solução a ensaiar era introduzida de forma contínua pelo canal principal, verificou-se ser semelhante à obtida quando a solução era intercalada no transportador através da válvula de injeção, com um "loop" de 1000 μL , tendo por isso este volume de injeção sido considerado como originando um potencial correspondente ao estado estacionário.

Realizou-se a avaliação da influência do caudal e do volume de injeção na amplitude do sinal FIA obtido (altura de pico), pela determinação da percentagem relativamente à resposta no estado estacionário, a que correspondia a altura de pico medida. Pela análise dos resultados apresentados na Tabela 8.3.1, pode-se concluir que, para o detector tubular sensível ao catião cobre (II) era muito pequena a influência do caudal e do volume de injeção no sinal analítico. Efectivamente para os diversos valores do caudal (8,0, 5,5, e 3,0 mL min^{-1}) e para os diferentes volumes de injeção (150, 200 e 500 μL) a altura de pico não diferia mais de 95% a 98% da correspondente ao estado estacionário. O mesmo não acontecia para os detectores tubulares sensíveis aos catiões chumbo (II) e cádmio (II) que apresentavam menor velocidade de resposta e para se obter uma altura de pico no intervalo de 95 a 98 % do estado estacionário era necessário usar maiores volumes de injeção. Estes resultados são concordantes com os obtidos ao avaliar a velocidade de resposta dos eléctrodos de configuração convencional sensíveis a estes catiões (ver Capítulo 5), onde se verificou que os eléctrodos sensíveis a catião cobre (II) apresentavam maior velocidade de resposta que os eléctrodos sensíveis aos catiões chumbo (II) e cádmio (II), pois o tempo necessário para adquirirem um potencial estável ($\pm 0,2 \text{ mV}$) era de cerca de 20 segundos quando se variava a concentração do ião principal no intervalo de resposta linear. Enquanto que para os

Tabela 8.3.1 - Resposta dos detectores potenciométricos tubulares construídos, sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II), expressa como percentagem, relativamente à resposta correspondente ao estado estacionário.

Caudal da solução transportadora (ml/min)	Volume de injeção (μ l)	% da resposta do detector em relação ao estado estacionário ^{a)}		
		Cobre	Chumbo	Cádmio
8,0	150	94,8	88,2	88,1
8,0	200	97,2	91,5	93,0
8,0	500	97,7	95,2	96,2
5,5	150	94,6	90,1	89,1
5,5	200	96,0	92,8	92,7
5,5	500	97,7	96,0	96,8
3,3	150	93,2	93,8	93,3
3,3	200	94,4	94,1	93,5
3,3	500	97,7	97,1	97,0

a) Tomou-se como resposta em estado estacionário o sinal analítico obtido quando o volume injectado era de 1000 μ l.

ESIs sensíveis aos cátions chumbo (II) e cádmio (II) era necessário cerca de 30 segundos, usando o mesmo critério de estabilidade.

Também se avaliou a dependência do volume de injeção e do caudal, no tempo de retorno do sinal analítico à linha de base. Considerou-se este, como o tempo que decorre entre o instante de rotação da válvula e o instante em que o sinal analítico, depois de passar pelo valor máximo, atingia 5% deste valor. Os resultados obtidos injectando uma concentração de ião principal de 10^{-1} M apresentam-se na Tabela 8.3.2.

O caudal e o volume de injeção apresentam, como seria de esperar, uma influência significativa no tempo de retorno à linha de base e conseqüentemente no ritmo de amostragem. Tal como foi referido nos Capítulos 6 e 7, este tempo não depende somente das características do detector, mas também da qualidade das ligações da unidade sensora ao módulo de suporte que permite a ligação à montagem FIA. Verificou-se experimentalmente, que em detectores tubulares onde o canal não tinha sido talhado devidamente centrado, originava um ajuste deficiente entre o detector tubular e o módulo sensor, implicava um aumento notório do tempo de retorno do sinal analítico à linha de base, devido ao volume morto que se criava. Na medida em que os detectores sensíveis aos cátions cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) apresentam respostas mais lentas comparativamente com os detectores tubulares anteriormente descritos, sensíveis aos aniões cloreto, brometo e iodeto e catião prata (I) (Capítulos 6 e 7), nestes detectores, este efeito torna-se ainda mais evidente.

Adicionalmente realizou-se a avaliação da influência do caudal da solução transportadora e do volume de injeção no valor de dispersão do sistema. Os resultados obtidos, para três volumes de injeção e três caudais de solução transportadora, apresentam-se na Tabela 8.3.3, os valores de dispersão foram calculados a partir da equação $\log D = H_0 - H^*/S$, como foi referido no Capítulo 2.

Tabela 8.3.2 - Tempo de retorno à linha de base dos detectores potenciométricos tubulares construídos, sensíveis aos cátions cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II), para uma concentração de íão principal de 1×10^{-1} M:

Caudal da solução transportadora (ml/min)	Volume de injeção (μ l)	Tempo de retorno à linha de base ^{a)} (s)		
		Cobre	Chumbo	Cádmio
8,0	150	12,0	36,0	48,0
8,0	200	13,5	54,0	60,0
8,0	500	16,0	65,5	78,5
8,0	1000	21,0	87,5	96,5
5,5	150	18,0	48,1	54,0
5,5	200	19,5	60,0	72,0
5,5	500	21,0	75,0	98,0
5,5	1000	30,0	88,7	135,5
3,0	150	33,0	54,1	60,0
3,0	200	36,0	66,2	102,5
3,0	500	37,5	108,4	123,0
3,0	1000	45,0	122,0	151,0

a) Como tempo de retorno à linha de base, considerou-se o tempo que medeia entre o instante de rotação da válvula e o instante em que o sinal analítico, depois de passar pelo valor máximo, atinge 5% deste valor.

Tabela 8.3.3 - Avaliação da influência do caudal da solução transportadora e do volume de injeção sobre a dispersão D, para os detectores potenciométricos sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II).

Caudal da solução transportadora (ml/min)	Volume de injeção (µl)	Dispersão a)		
		Cobre	Chumbo	Cádmio
8,0	150	1,98	2,30	2,28
8,0	200	1,30	2,10	1,64
8,0	500	1,12	1,98	1,37
5,5	150	1,88	2,21	2,11
5,5	200	1,22	1,71	1,60
5,5	500	1,09	1,39	1,17
3,3	150	1,36	1,53	1,73
3,3	200	1,18	1,48	1,44
3,3	500	1,07	1,39	1,08

a) os valores de dispersão foram calculados a partir da equação $\log D = (H_0 - H^*)/S$, onde S é o valor experimental do declive da recta de calibração, H_0 é o valor da deflexão do registador (em mV), quando se bombeia no transportador o ião principal na concentração que se está a ensaiar e o ajustador de força iónica e H^* é o valor da deflexão do registador quando se injecta a solução padrão a ensaiar.

Considerando, por um lado, a obtenção de um sinal analítico próximo do estado estacionário e por outro ritmos de amostragem elevados usou-se na avaliação das características de funcionamento dos detectores tubulares sensíveis a catião cobre (II) uma montagem com um volume de injeção de 200 μL e um caudal de cerca 8 mL min^{-1} . A menor velocidade de resposta apresentada pelos detectores tubulares sensíveis aos catiões cádmio (II) e chumbo (II) relativamente aos de catião cobre (II), implica que se tenham seleccionado volumes de injeção mais elevados (500 μL) e caudais de 8 mL min^{-1} para o cádmio e 5,5 mL min^{-1} para o chumbo.

8.3.2 - Parâmetros de calibração

Usando montagens FIA com os parâmetros referidos no subtítulo anterior, fez-se a avaliação dos parâmetros de calibração dos detectores tubulares sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II). Os resultados obtidos foram resumidos nas Tabelas 8.3.4 a 8.3.6. Para mais fácil comparação foram resumidos nas mesmas Tabelas os valores fornecidos pelos correspondentes ESIs, avaliados por processos convencionais, referidos detalhadamente no Capítulo 5.

Na generalidade as características de funcionamento dos detectores tubulares são semelhantes às dos ESIs, observando-se apenas ligeiras diferenças para alguns parâmetros que no entanto não são muito significativas. Os detectores tubulares sensíveis a catião cobre (II), apresentam características de funcionamento semelhantes aos ESIs baseados nas mesmas membranas sensoras, excepto no que respeita ao L.I.R.L., que é cerca de uma década superior, o que é compreensível atendendo a que a concentração de ião principal no transportador era de $5 \times 10^{-6} \text{ M}$, ou seja, superior ao L.I.R.L. dos eléctrodos de configuração convencional, que era de $2 \times 10^{-6} \text{ M}$. Esta concentração elevada de ião principal no transportador é responsável por os detectores tubulares apresentarem um L.I.R.L de $5 \times 10^{-6} \text{ M}$.

Tabela 8.3.4 - Características de funcionamento dos detectores tubulares sensíveis a catião cobre (II) e dos eléctrodos de configuração convencional.

	Tubular ^{b)}	Convencional ^{c)}
	_____	_____
Declive (mV/década) ^{a)}	29,6±0,2	30,0±0,3
L.I.R.L. (M) ^{a)}	5,0x10 ⁻⁵	2,0x10 ⁻⁶
Estabilidade de resposta ^{a)} (mV/dia)	±0,4	±0,3

a) Valores obtidos a partir das rectas de calibração traçadas e estabelecidas com força iónica ajustada a 0,1 M (nitrato de potássio); b) Valor médio fornecido por dois detectores tubulares num total de 12 ensaios; c) Média dos valores obtidos em 36 ensaios com dois eléctrodos diferentes.

Tabela 8.3.5 - Características de funcionamento dos detectores tubulares sensíveis a catião chumbo (II) e dos eléctrodos de configuração convencional.

	Tubular ^{b)}	Convencional ^{c)}
	—————	—————
Declive (mV/década) ^{a)}	24,3±0,4	28,2±0,3
L.I.R.L. (M) ^{a)}	2,0x10 ⁻⁴	5,0x10 ⁻⁶
Estabilidade de resposta ^{a)} (mV/dia)	±2,0	±0,5

a) Valores obtidos a partir das rectas de calibração traçadas e estabelecidas com força iónica ajustada a 0,1 M (perclorato de sódio); b) Valor médio fornecido por dois detectores tubulares num total de 12 ensaios; c) Média dos valores obtidos em 36 ensaios com dois eléctrodos diferentes.

Tabela 8.3.6 - Características de funcionamento dos detectores tubulares sensíveis a catião cádmio (II) e dos eléctrodos de configuração convencional.

	Tubular ^{b)}	Convencional ^{c)}
	—————	—————
Declive (mV/década) ^{a)}	25,7±0,3	30,2±0,9
L.I.R.L. (M) ^{a)}	2,0x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻⁶
Estabilidade de resposta ^{a)} (mV/dia)	±1,3	±0,4

a) Valores obtidos a partir das rectas de calibração traçadas e estabelecidas com força iónica ajustada a 0,1 M (nitrato de potássio); b) Valor médio fornecido por dois detectores tubulares num total de 12 ensaios; c) Média dos valores obtidos em 36 ensaios com dois eléctrodos diferentes.

No que respeita aos detectores tubulares sensíveis aos cátions chumbo (II) e cádmio (II), verificam-se igualmente diferenças nos valores de L.I.R.L. relativamente aos obtidos para os ESIs. Além disso, também se observa para os dois tipos de detectores tubulares, uma diminuição do declive da recta de calibração, o que se deve a estes detectores apresentarem uma velocidade de resposta mais lenta. Era possível obter para os detectores tubulares um declive da recta de calibração semelhante ao obtido com os ESIs, no caso de usar volumes de injeção superiores. No entanto, o ritmo de amostragem diminuía consideravelmente, o que não apresentava vantagens.

Pelo facto de serem escassas e pouco detalhadas as referências que se encontram na literatura a detectores tubulares para FIA sensíveis aos cátions cobre (II), cádmio (II) e chumbo (II), fez-se a comparação dos parâmetros de calibração apresentados pelos detectores construídos com os descritos na literatura, para detectores potenciométricos tubulares de segunda espécie sensíveis aos mesmos cátions. Verificaram-se melhorias notórias no L.I.R.L., já que se encontram referidos valores de $1,6 \times 10^{-4} \text{ M}$, $1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $2,2 \times 10^{-3} \text{ M}$, respectivamente para os detectores sensíveis a catião cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II). No que respeita aos valores do declive da recta de calibração, também se verificam algumas diferenças, pois os valores referidos era de 29 ± 1 para os detectores tubulares de cobre (II), de 33 ± 1 para os detectores tubulares sensíveis ao catião chumbo (II). Com respeito aos detectores tubulares sensíveis a cádmio (II) é descrito um declive e entre 21 ± 5 e 29 ± 2 , dependendo das condições experimentais usadas.

8.3.3 - Velocidade de resposta dos detectores tubulares

Usando o mesmo sistema FIA de baixa dispersão que foi referido anteriormente, avaliou-se a velocidade de resposta dos detectores tubulares, medindo o tempo necessário para que o detector atinja um potencial igual a 63 % e 95% do correspondente ao estado estacionário. A escolha destes valores foi justificada no Capítulo 2. Conforme foi referido anteriormente a velocidade de resposta do detector, avaliada deste modo, depende também do sistema FIA em que este se encontra inserido.

Os resultados obtidos (Tabela 8.3.7), evidenciam a melhor qualidade da resposta fornecida pelos detectores tubulares sensíveis ao catião cobre (II), relativamente aos restantes, o que suporta a opção de usar volumes de injeção mais elevados nas montagens que incorporam detectores tubulares sensíveis aos catiões cádmio (II) e chumbo (II).

Ao comparar os resultados obtidos com os que se encontram descritos na literatura para os detectores tubulares de membrana cristalina homogénea sensíveis a catião cobre (II) [1], verificou-se uma melhoria na velocidade de resposta, na medida em que é referido um tempo de cerca de 50 segundos, para atingir 90% do potencial correspondente ao estado estacionário, o que implica ritmos de amostragem muito baixos.

Também foram efectuados ensaios visando determinar o ritmo de amostragem, este depende de factores como o caudal, o volume de injeção e a concentração da solução injectada. No caso, de se formar um volume morto devido a uma adaptação deficiente do eléctrodo tubular à montagem FIA também se verificam alterações no ritmo de amostragem. Efectuando injeções sucessivas de soluções de ião principal com concentrações de $1,0 \times 10^{-4}$ M e de $1,5 \times 10^{-2}$ M, obtiveram-se para os detectores tubulares sensíveis a catião cobre (II) ritmos de amostragem respectivamente de 300 e 100 amostras por hora. Para os mesmos

Tabela 8.3.7 - Tempo de resposta dos detectores potenciométricos tubulares sensíveis aos cátions cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II)

Velocidade do fluxo	Conc. (M)	Cobre		Chumbo		Cádmio	
		65 %	95 %	65 %	95 %	65 %	95 %
		8,0	$1,0 \times 10^{-4}$	1,5	4,2	1,6	4,6
8,0	$1,5 \times 10^{-2}$	0,4	1,5	1,2	3,0	0,6	3,6
5,5	$1,0 \times 10^{-4}$	2,0	6,4	2,1	4,8	1,4	6,3
5,5	$1,5 \times 10^{-2}$	0,9	2,0	1,2	3,0	1,0	3,9
Ritmo de amostragem							
8,0	$1,0 \times 10^{-4}$	300		120		100	
8,0	$1,5 \times 10^{-2}$	100		45		35	

valores de concentração os detectores tubulares sensíveis ao catião chumbo (II) apresentaram ritmos de amostragem de 120 e 45 amostras por hora enquanto que os detectores tubulares sensíveis a catião cádmio (II) forneciam ritmos de amostragem de 100 e 35 amostras por hora.

Para os detectores tubulares de segunda espécie que se encontram referidos na literatura [2-4], os ritmos de amostragem que permitem obter são de cerca de 80, 40 e 60 amostras por hora respectivamente para os detectores sensíveis aos catiões cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II).

8.3.4 - Reprodutibilidade de resposta dos detectores

Com a finalidade de avaliar a estabilidade de resposta apresentada pelos detectores tubulares ao longo de um dia de trabalho, efectuou-se periodicamente o traçado de três pares de curvas de calibração, injectando em triplicado 6 soluções padrão de diferentes concentrações no intervalo $1,0 \times 10^{-4}$ a $1,5 \times 10^{-2}$ M, retirando entre cada duas calibrações os módulos sensores do suporte de fixação à montagem FIA e sem retirar a unidade sensora da montagem. Deste modo, foi possível avaliar a influência na reprodutibilidade da resposta, da fixação do detector tubular ao módulo de suporte. Os valores obtidos (Tabela 8.3.8), resultaram das rectas de calibração traçadas a partir dos valores do potencial do pico registado. Os valores do potencial para a concentração 10^{-3} M foram obtidos por interpolação nas curvas de calibração, conforme vem referido no Capítulo 2.

Para os três tipos de detectores tubulares, calculou-se também o desvio padrão para o sinal analítico, efectuando doze injecções consecutivas, de uma solução com concentração conhecida de ião principal e força iónica ajustada a 0,1 M, visando avaliar a reprodutibilidade do sinal analítico.

Os ensaios de calibração diários (Tabela 8.3.8) foram realizados de modo a determinar a periodicidade recomendável para a calibração das montagens. Os

resultados obtidos, ao longo de um período de 7 a 8 horas, revelaram uma boa estabilidade dos detectores tubulares sensíveis a catião cobre (II) (Tabela 8.3.8) para os quais não se detectam oscilações superiores a $\pm 0,4$ mV ao longo do referido período. Para os dois restantes as diferenças são superiores, sendo de $\pm 2,0$ mV para os detectores tubulares de chumbo e de $\pm 1,3$ mV para os de cádmio (Tabela 8.3.8), apresentando ao longo de cada calibração ligeiros deslizamentos da linha de base, o que não aconteceu para o detector tubular sensível a catião cobre (II), como se pode observar pelos respectivos registos (Fig. 8.3.1 a 8.3.3). No entanto estes deslizamentos de potencial, são muito menos acentuados que os descritos por Van Staden para os detectores tubulares de parede recoberta [2-4], onde ocorrem para os detectores sensíveis aos três cátions notórios deslizamentos do potencial da linha de base.

Em relação à reprodutibilidade do sinal analítico, injectando uma solução com concentração de, por exemplo, 5×10^{-3} M de ião principal, registaram-se desvios padrão relativos do sinal analítico de 0,4%, 0,9% e 1%, respectivamente para os detectores sensíveis a cobre (II) (Fig. 8.3.1), chumbo (II) (Fig. 8.3.2) e cádmio (II) (Fig. 8.3.3).

Tal como se verificou para os ESIs sensíveis aos cátions cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II), também para os correspondentes detectores tubulares a renovação da superfície da membrana por polimento tem um papel importante no seu bom funcionamento, sendo necessário realizar periodicamente o polimento das membranas e o seu condicionamento (ver 8.2).

Tabela 8.3.8 - Valores obtidos a partir das curvas de calibração realizadas no intervalo de 10^{-4} a 10^{-1} M (6 soluções padrão), para os detectores tubulares durante um dia de trabalho.

Calib.	Cobre		Chumbo		Cádmio	
	sa)	E(10 ⁻³)b)	sa)	E(10 ⁻³)b)	sa)	E(10 ⁻³)b)
1	30,2	228,3	26,1	-78,1	24,0	88,0
2	30,1	228,1	25,4	-75,6	24,0	87,1
3	29,8	228,2	25,4	-76,7	25,0	84,1
4	29,8	228,0	25,5	-77,2	24,3	85,9
5	30,0	228,0	26,0	-77,2	24,4	85,3
6	30,4	228,7	25,6	-76,8	24,0	86,8
tempo entre						
a calib. 1 e 6		7 horas		8 horas		7 horas

a) S, declive da recta de calibração expresso em mV/dec; b) Potencial do eléctrodo selectivo, relativamente ao eléctrodo de referência, para uma concentração de ião principal de 10^{-3} M, obtido a partir da recta de calibração obtida na à zona de resposta linear.

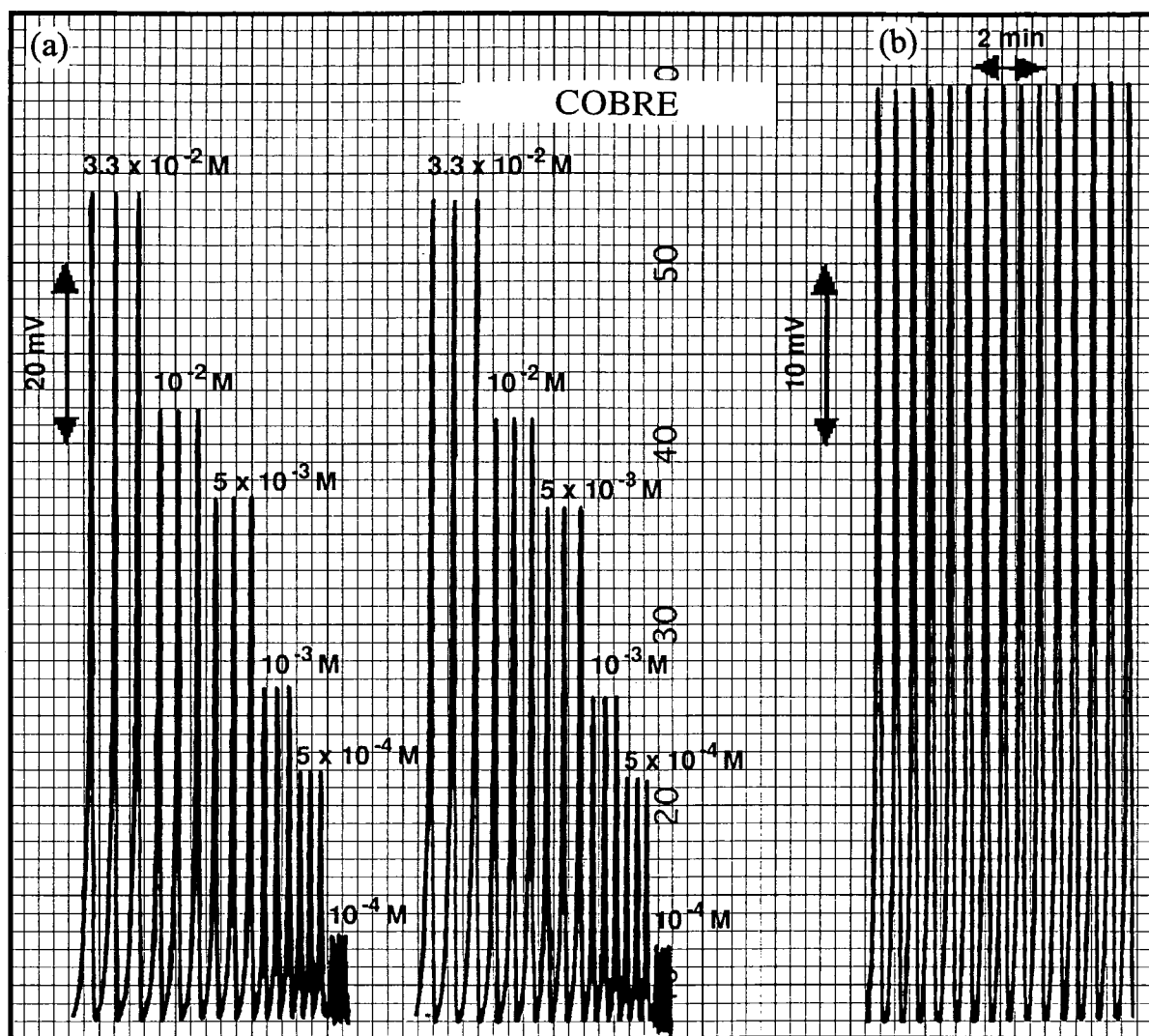


Fig 8.3.1 - (a) Curvas de calibração realizadas com intervalo de cerca de duas horas, (b) avaliação da reprodutibilidade dos sinais analíticos fornecidos por um detector tubular sensível catião cobre (II), para uma concentração de $5 \times 10^{-3} M$.

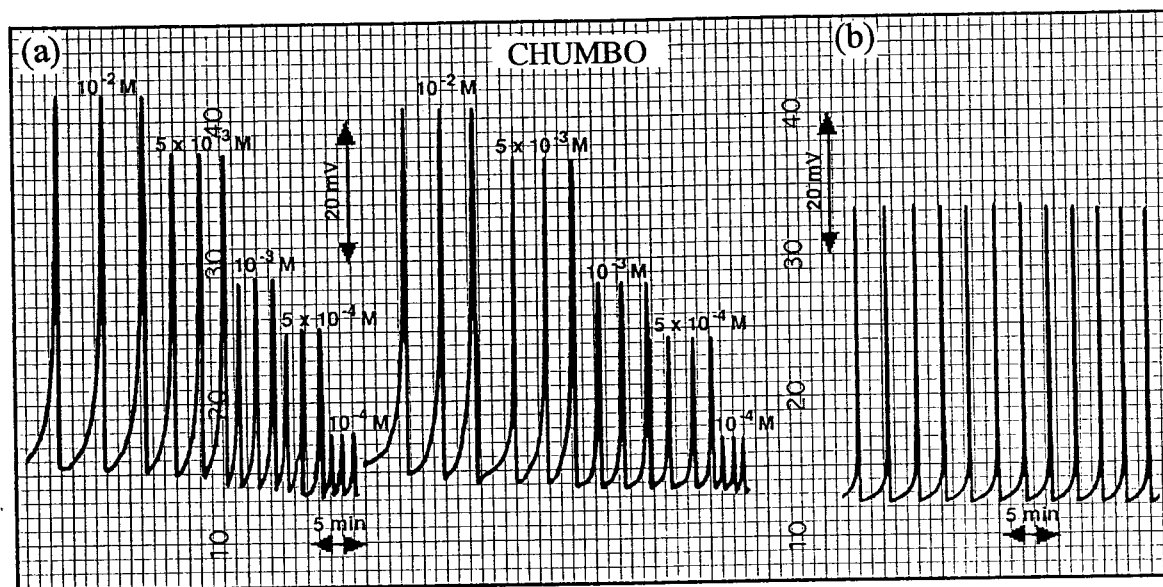


Fig 8.3.2 - (a) Curvas de calibração realizadas com intervalo de cerca de duas horas, (b) avaliação da reprodutibilidade dos sinais analíticos fornecidos por um detector tubular sensível cation chumbo (II), para uma concentração de $5 \times 10^{-3} M$.

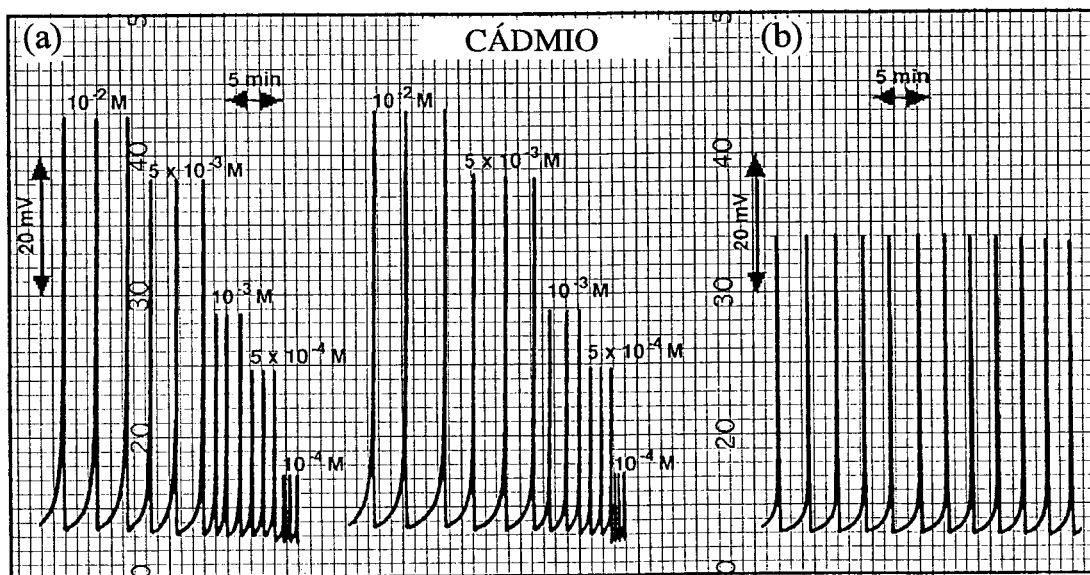


Fig 8.3.3 - (a) Curvas de calibração realizadas com intervalo de cerca de duas horas, (b) avaliação da reprodutibilidade dos sinais analíticos fornecidos por um detector tubular sensível catião cádmio (II), para uma concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ M}$.

8.3.5 - Tempo de vida dos detectores tubulares

Estes detectores tubulares foram avaliados durante cerca de quatro meses, não se tendo registado alterações significativas nas suas características de funcionamento durante este período, desde que efectuando o polimento da membrana com regularidade.

8.3.6 - Efeito do pH nos valores de potencial dos detectores

A avaliação da variação do potencial dos detectores tubulares, em função do pH das soluções intercaladas no sistema, foi efectuada injectando sucessivamente uma solução com concentração fixa de ião principal e em que se variava o valor de pH (descrito detalhadamente no Capítulo 2).

Este estudo foi realizado na montagem de canal único, representada anteriormente na Fig. 2.8.2 (Capítulo 2), utilizando-se para alcalinizar as soluções de ião primário, uma solução saturada de hidróxido de sódio.

Os registos FIA da variação do potencial dos detectores tubulares com o pH, obtidos para uma concentração de ião principal de 10^{-3} M, apresentam-se nas Figuras 8.3.4 a 8.3.6.

Os resultados obtidos (Tabela 8.3.9) evidenciam que a amplitude do patamar operacional dos diagramas de Reilley para as concentrações de 10^{-3} M e 10^{-1} M eram semelhantes aos apresentada pelos correspondentes ESIs, embora para alguns casos se note uma diminuição da extensão dos patamares. Este facto já foi detectado e justificado para os detectores tubulares sensíveis aos iões prata (I) e halogenetos (Capítulos 6 e 7). Devendo-se provavelmente a uma maior mobilidade dos iões H^+ e OH^- , o que origina na zona de pH ácido, que nas interfaces do troço de amostra com a superfície da membrana sensora do detector tubular uma maior relação entre a concentração de catião H^+ e o ião principal que a sugerida pelo pH

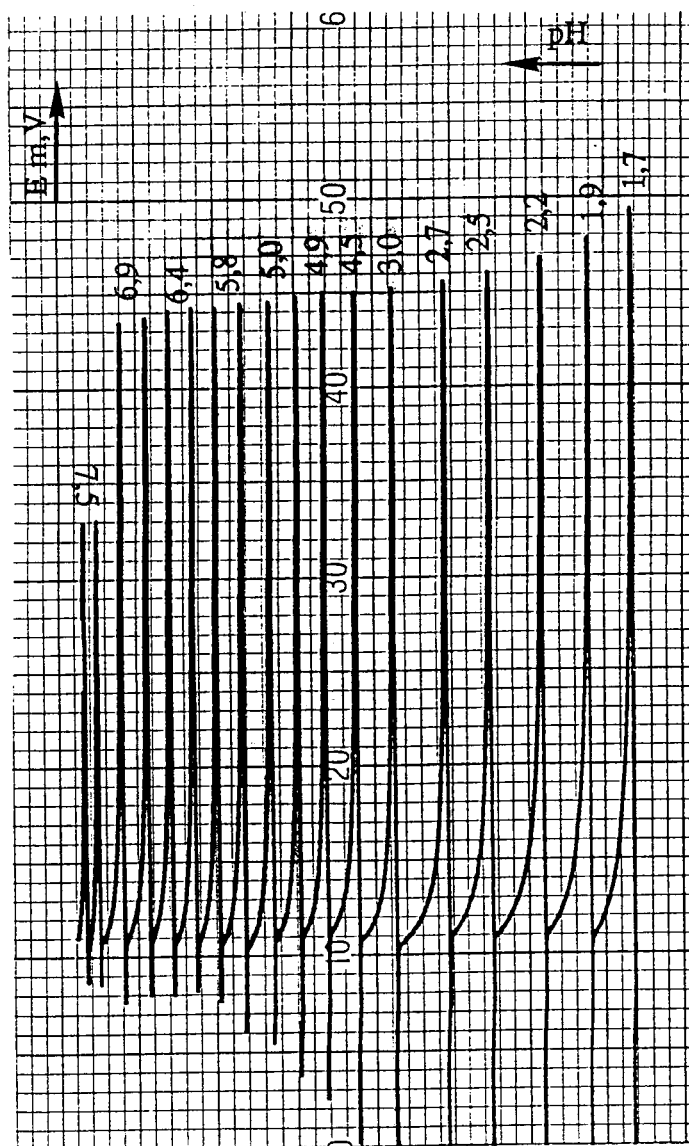


Fig. 8.3.4 - Avaliação da influência do pH na resposta dos detectores tubulares sensíveis a catião cobre (II), para a concentração de 10^{-3} M.

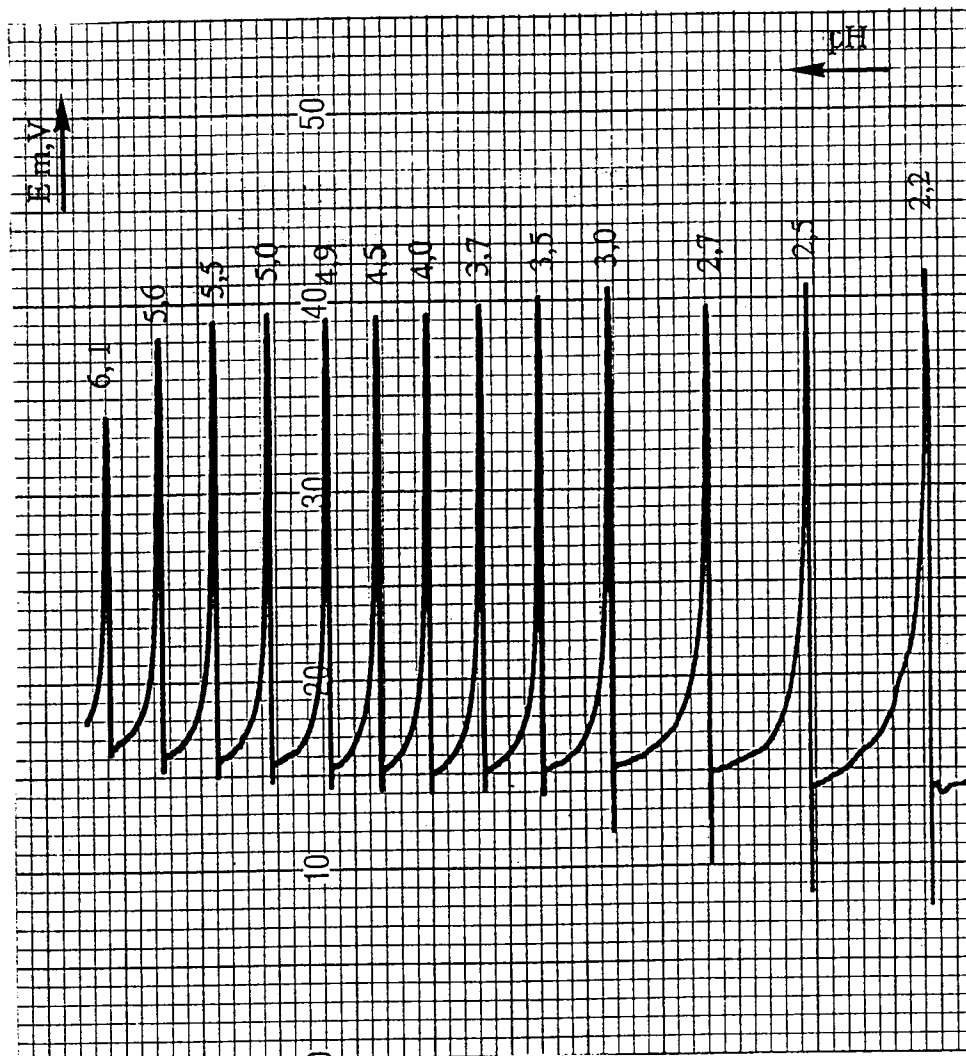


Fig. 8.3.5 - Avaliação da influência do pH na resposta dos detectores tubulares sensíveis a catião chumbo (II), para a concentração de 10^{-3} M.

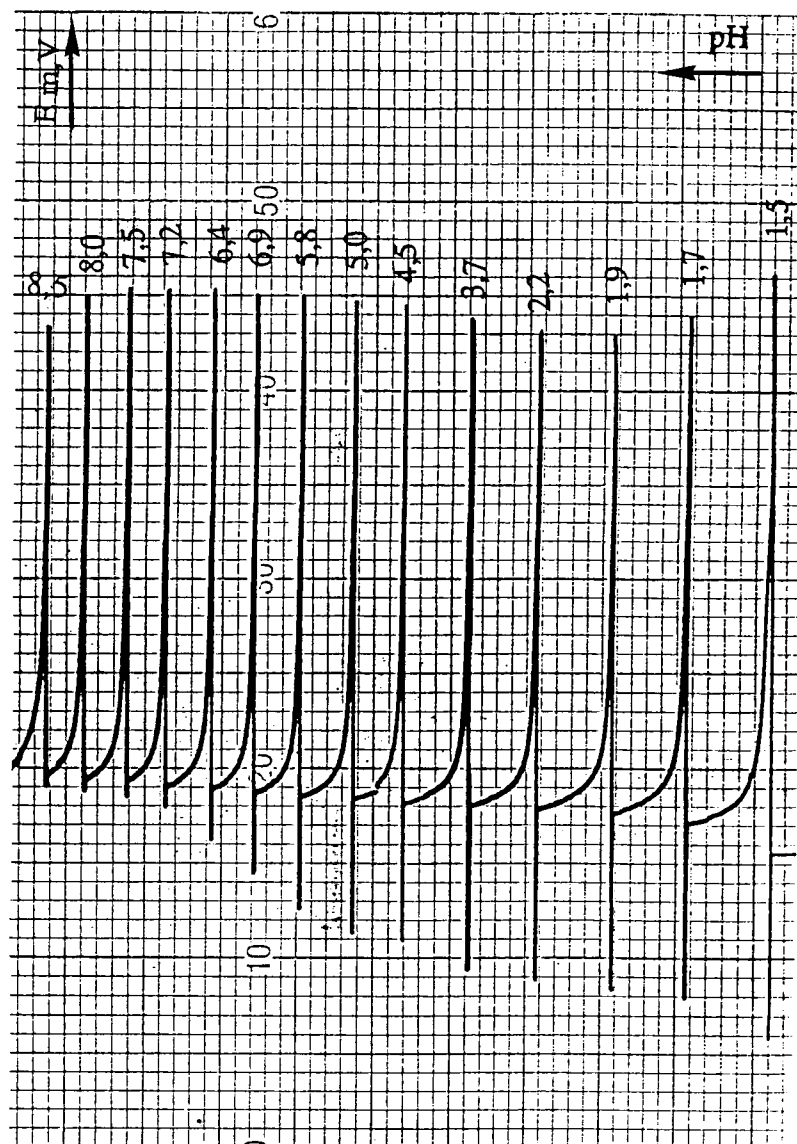


Fig. 8.3.6 - Avaliação da influência do pH na resposta dos detectores tubulares sensíveis a catião cádmio (II), para a concentração de 10^{-3} M.

Tabela 8.3.9 - Amplitude e localização dos patamares operacionais dos diagramas de Reilley para os detectores tubulares construídos e eléctrodos de configuração convencional, quando ensaiados em soluções com concentrações indicadas para o ião principal a)

Concentração de ião principal	Cobre		Chumbo		Cádmio	
	Tubulares	ESIs	Tubulares	ESIs	Tubulares	ESIs
$1,0 \times 10^{-3}$ M	2,5-6,9	2,0-6,9	2,5-5,6	2,0-6,5	1,6-8,0	1,5-8,2
$1,0 \times 10^{-1}$ M	2,0-5,1	2,0-5,5	1,9-5,4	1,0-6,0	1,5-7,5	1,7-7,5

a) Média dos valores obtidos em duplicado para cada tipo de detectores tubulares e de eléctrodos convencionais.

da solução antes da introdução na montagem FIA, o mesmo acontecendo na zona de pH alcalino entre a concentração de OH^- e a de ião principal.

Só é possível estabelecer comparações entre os resultados obtidos com os descritos na literatura, para dos detectores tubulares de parede recoberta [2-4], onde também foi examinado o efeito do pH. Estando referido que o pH da amostra tem pequena ou nenhuma influência no intervalo de cerca de 1-7 unidades, para os detectores sensíveis a catião cobre [2], o que é semelhante ao intervalo obtido para os detectores tubulares de membrana cristalina construídos. Para os detectores tubulares sensíveis a catião chumbo (II), construídos pelo mesmo autor [3] é referido um intervalo de pH entre 1-6 unidades e para os detectores sensíveis a catião cádmio (II) [4] o intervalo é entre 1-8 unidades. Sendo também semelhantes aos obtidos para os detectores tubulares de membrana cristalina construídos.

8.3.7 - Coeficientes de selectividade potenciométricos

Foi avaliada a extensão das interferências das mesmas espécies catiónicas que foram avaliadas anteriormente para os correspondentes ESIs determinando os respectivos coeficientes potenciométricos de selectividade em condições experimentais semelhantes às do método das soluções misturadas, em que se variou a concentração do ião interferente, mantendo fixa a concentração do ião principal.

Na Tabela 8.3.10 apresentam-se os valores dos coeficientes potenciométricos de selectividade, obtidos para os detectores construídos, para efeitos de comparação também se apresentam os valores anteriormente referidos para os correspondentes ESIs (Capítulos 5) e os valores previsíveis a partir das razões dos produtos de solubilidade dos sulfuretos do ião principal e dos interferentes referidos em [5], conforme foi descrito detalhadamente no Capítulo 2.

Os ensaios foram realizados em duplicado para dois detectores tubulares sensíveis a cada espécie.

Tabela 8.3.10 - Coeficientes de selectividade potenciométricos $K_{X,Y}^{POT}$ dos detectores tubulares e dos ESIs a)

Interferente	Cobre			Chumbo			Cádmio		
	D.T	ESI	Calcu.	D.T	ESI	Calcu.	D.T	ESI	Calcu.
Cádmio	2×10^{-4}	1×10^{-4}	8×10^{-10}	7×10^{-2}	7	0,3			
Chumbo	8×10^{-4}	3×10^{-4}	3×10^{-9}				1	16	3
Prata	3	65	1×10^{14}	2x10	8×10^2	4×10^{22}	2x10	3×10^2	1×10^{23}
Cobre				3x10	7×10^2	4×10^8	1×10^2	3×10^2	3×10^9

a) Média dos valores obtidos em duplicado para dois detectores tubulares (DT) sensíveis a cada catião.

Os resultados obtidos para cada um dos cátions (Tabela 8.3.10) confirmam não ocorrer interferência significativa dos cátions cujos sulfuretos têm produtos de solubilidade superiores aos do sulfureto do ião principal [5, 6], como é o caso da interferência dos cátions chumbo (II) e cádmio (II) no detector tubular sensível a catião cobre (II) (produto de solubilidade $2,5 \times 10^{-27}$ para PbS, $7,9 \times 10^{-27}$ para CdS e $6,3 \times 10^{-36}$ para CuS [7]).

No caso contrário, da interferência de cátions que formam com o sulfureto um precipitado mais insolúvel que o sulfureto do ião principal, verifica-se que interferem no funcionamento dos detectores tubulares, na medida em que alteram a composição da membrana. No entanto os valores obtidos eram significativamente inferiores aos previsíveis a partir das razões dos produtos de solubilidade dos sulfuretos do ião principal e dos interferentes. Tudo indica que se deve à forma como o precipitado do interferente se aglutina à superfície da membrana sensora, deixando entre os cristais zonas em que esta fica em contacto com a amostra.

Um fenómeno semelhante ao que se encontra descrito por Klassens e Goossen para a interferência de iodeto nos eléctrodos sensíveis a anião cloreto [8], deve ocorrer para os detectores tubulares sensíveis aos cátions cobre (II), cádmio (II) e chumbo (II), para interferências devidas à formação de compostos mais insolúveis que os existentes na membrana, como é o caso da interferência dos cátions cobre (II) e prata (II) nos detectores sensíveis a chumbo (II) e a cádmio (II).

Só se obteriam valores de coeficientes potenciométricos de selectividade semelhantes aos valores previsíveis a partir das razões dos produtos de solubilidade dos sulfuretos do ião principal e dos interferentes, se a membrana sensora estivesse totalmente recoberta pelo precipitado do ião interferente e em equilíbrio com a concentração deste em solução, o que nas condições experimentais habitualmente usadas, não se verifica.

Pela análise da Tabela 8.3.10, também se pode verificar que para os detectores tubulares os valores de K^{POT} ainda são mais baixos que os valores

obtidos para os ESIs, o que se deve provavelmente ao menor tempo de contacto do interferente com a membrana sensora.

Os resultados dos coeficientes potenciométricos de selectividade, obtidos com os detectores tubulares construídos são concordantes com os que se encontram descritos na literatura. Para os detectores tubulares de membrana cristalina homogénea sensíveis a catião cobre (II) [1], é referido que a presença de uma concentração 10^{-4} M em catião chumbo (II) ou em catião cádmio (II), não afecta a determinação de uma solução 10^{-5} M em catião cobre (II).

Os resultados obtidos também estão concordantes com os apresentados para os detectores tubulares de segunda espécie, pois é referido por Van Staden, que o catião prata (I) é um forte interferente no detector tubular sensível a catião cobre (II), enquanto que o catião chumbo interfere pouco. Para os detectores tubulares sensíveis a catião chumbo (II), os catiões prata (I) e cobre (II) constituem uma interferência severa, mesmo quando estão presentes em baixas concentrações (1 mg L^{-1}). No caso dos detectores tubulares sensíveis a catião cádmio (II), é referida a forte interferência dos catiões prata (I) e cobre (II), mesmo para concentrações de 1 mg L^{-1} , enquanto que o catião chumbo apresenta uma interferência menor (para concentrações superiores a 100 mg L^{-1}).

8.4 - Conclusões

Considerando o grande número de situações analíticas para as quais se reconhece ser vantajosa a utilização de ESIs sensíveis aos cátions cobre (II), cádmio (II) e chumbo (II) pode-se prever que o uso em montagens FIA dos detectores tubulares de membrana cristalina construídos, perspectivam numerosas aplicações.

Os detectores tubulares sensíveis ao catião cobre (II), apresentam características de funcionamento superiores aos que se encontram descritos por Van der Linden e Oostervink [1], incorporando igualmente membranas prensadas, nomeadamente a velocidade de resposta que é muito superior. Outra vantagem significativa que apresentam os detectores tubulares construídos, é a facilidade com que o módulo sensor que contém a membrana pode ser retirado da montagem e renovado ou substituído por outro sem ser necessário actuar sobre outros componentes da montagem, podendo-se retomar rapidamente as determinações de rotina, sendo necessário somente realizar nova calibração do sistema.

Comparando as características dos detectores tubulares construídos sensíveis aos três cátions, com os correspondentes detectores tubulares de parede recoberta descritos por Van Staden [2-4], verificam-se melhorias significativas no L.I.R.L., no ritmo de amostragem e no deslizamento de potenciais da linha de base durante as calibrações. O que se deve ao facto de os detectores construídos, possuírem membranas cristalinas e apresentarem por isso um funcionamento diferente, sem os inconvenientes típicos dos eléctrodos de segunda espécie. Sendo notório que o uso das referidas membranas permitiu construir detectores tubulares com maior estabilidade ao longo do tempo, reprodutibilidade dos potenciais e durabilidade.

Tal como foi referido para os detectores tubulares anteriormente descritos nos Capítulos 6 e 7 a configuração dos detectores e as suas características de

funcionamento tornam evidente a sua utilidade no desenvolvimento de sistemas FIA multiparamétricos, pois não distorcem as características hidrodinâmicas do fluxo viabilizando a localização subsequente de outros detectores (potenciométricos ou não).

8.5 - Referência Bibliográficas

- [1] M.E. Van der Linden e R.Oostervink, *Anal. Chim. Acta*, **101**, 419 (1978).
- [2] V.F. Van Staden e C.C.P. Wagener, *Anal. Chim. Acta*, **197**, 217 (1987).
- [3] V.F. Van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **333**, 226 (1989).
- [4] V.F. Van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **331**, 594 (1988).
- [5] E. Pungor e K. Toth, *Anal. Chim. Acta* **47**, 291 (1969).
- [6] W.E. Morf, G. Kahr e W. Simon, *Anal. Chem.* **46**, 1538 (1974).
- [7] Lurie, J., *Handbook of Analytical Chemistry* MIR, Moscow, 1975, pp105-106.
- [8] H.A. Klasens e J. Goossen, *Anal. Chim. Acta*, **88**, 41 (1977).

CAPÍTULO 9

PSEUDO-TITULAÇÃO FIA DE ANIÃO CLORETO EM PRODUTOS ALIMENTARES USANDO O DETECTOR TUBULAR SENSÍVEL A CATION PRATA (I)

9 - PSEUDO-TITULAÇÃO FIA DE ANIÃO CLORETO EM PRODUTOS ALIMENTARES USANDO O DETECTOR TUBULAR SENSÍVEL A CATIÃO PRATA (I)

9.1 - Introdução

A presença do anião cloreto em produtos alimentares, tais como o vinho, o leite, a cerveja ou o vinagre, pode ter as mais diversas origens. No controlo de qualidade destes alimentos é realizado o seu doseamento, geralmente por titulação com catião prata (I).

O conteúdo em anião cloreto no vinho, resulta essencialmente da sua presença natural nas uvas. No entanto, pode ser aumentado no decorrer de algumas operações, como a utilização de trocadores aniónicos para a estabilização do tartarato ou de serem usados aditivos com cloreto. O intervalo de concentrações em que este anião se encontra nos vinhos é muito amplo, sendo também condicionado pelos solos, apresentando teores mais elevados nos vinhos provenientes de vinhas plantadas próximo do mar.

O teor em cloreto dos Vinhos de Mesa está normalmente compreendido entre os 30 e os 150 mg L⁻¹ [1], podendo, no entanto atingir valores bastante mais elevados. Existem limites legais para os teores em anião cloreto, nos países da Comunidade Europeia [1].

Atendendo a que a maioria dos vinagres é obtida a partir do vinho e o seu conteúdo em anião cloreto é atribuído ao teor deste anião encontrado nos vinhos de

origem, este geralmente não excede 300 mg L^{-1} [1]. Concentrações superiores a 500 mg L^{-1} indicam que ocorreu alguma forma de contaminação.

Em produtos alimentares como a cerveja, o ião cloreto é um dos principais iões que caracteriza o seu sabor, daí que a sua determinação na cerveja e nas matérias primas utilizadas na sua fabricação constitua uma das análises comuns quando se pretende efectuar o seu controlo de qualidade [3-5].

Outro produto alimentar em que apresenta interesse a determinação da concentração de anião cloreto é o leite de vaca, na medida em que a concentração deste ião sobe, quando as vacas estão atacadas por mastite, mesmo numa fase subclínica. Deste modo o doseamento de cloreto no leite é um processo simples de detecção deste tipo de infecção. Os níveis de anião cloreto no leite, proveniente de vacas saudáveis variam normalmente de $800\text{-}1200 \text{ mg L}^{-1}$ [2], podendo aumentar para valores muito superiores em leites provenientes de vacas com mastite. O valor de 1400 mg L^{-1} é um valor de fronteira usado para estabelecer a divisão entre leite normal e anormal.

A automatização destas determinações, desenvolvendo uma montagem de titulação em FIA, é descrita neste capítulo usando como sistema de detecção para a titulação em fluxo, o detector potenciométrico tubular de membrana cristalina homogénea, sensível a catião prata (I), cuja construção e avaliação foi referida no Capítulo 6.

Na técnica de titulação em FIA apresentada por Ruzicka e Hansen [6], tira-se partido do perfil de dispersão altamente reprodutível e controlável do segmento de amostra (titulado) inserido num fluxo contínuo de líquido (titulante). No entanto, Pardue e Fields [7, 8] que desenvolveram as bases teóricas para estes sistemas fizeram notar que a designação de "titulação", não era a mais adequada, atendendo a que titulação é um termo reservado para sistemas analíticos nos quais se obtém uma equivalência de quantidades (número de moles equivalentes) de titulante e espécie a determinar, e nas titulações FIA, são as concentrações do titulante e da espécie a

analisar que são equivalentes e não as quantidades. Mais recentemente, Stewart [9] propôs o termo "pseudo-titulações", para designar esta metodologia.

Nas pseudo-titulações FIA [10 - 14] a dispersão da amostra é manipulada de modo a fornecer um aumento exponencial na concentração, seguindo de uma diminuição também exponencial de concentração. Verificando-se para cada troço de amostra, duas variações abruptas do sinal monitorizado, à medida que as duas zonas fronteira do conjunto transportador-amostra passam através do detector.

Neste tipo de sistemas o tempo é a variável medida para determinar a concentração da espécie a analisar, resultando que se efectua a medição da largura de pico (intervalo de tempo), que corresponde à distância entre dois pontos com o mesmo valor da intensidade de sinal analítico.

A amostra é intercalada no fluxo do sistema titulante, sendo misturada parcialmente com este de modo a criar um gradiente exponencial de concentração e a concentração de um dos reagentes ou do produto é monitorizada num detector adequado. Para proporcionar uma distribuição exponencial de concentrações no troço de amostra, são incorporados nas montagens reactores como câmaras de mistura com agitação magnética ou um tubo com comprimento e diâmetro apropriados [15]. Nestas condições, verifica-se uma dependência linear entre o intervalo de tempo (largura de pico a um nível de sinal pré-estabelecido) e o logaritmo da concentração da espécie a analisar. A largura de pico medida sempre ao mesmo valor da intensidade do sinal analítico, previamente fixado, aumenta com o aumento da concentração de solução injectada (titulado) e diminui com o aumento da concentração do reagente titulante.

Grande variedade de sistemas de detecção têm sido usados nas pseudo-titulações FIA, incluindo a espectrofotometria, potenciometria e condutimetria [16].

O uso de eléctrodos tubulares, como detectores para a titulação de cloretos em algumas matrizes, usando sistemas de injeção em fluxo, envolvendo reacções de precipitação, encontra-se igualmente referido na literatura. Como é o caso da

titulação de cloreto em soro sanguíneo [17], usando detectores tubulares sensíveis a catião prata (I), baseados em membranas cristalinas heterogéneas e a determinação de cloreto em vinhos usando detectores tubulares de segunda espécie de Ag/Ag₂S [18].

A escolha dos detectores tubulares em vez da incorporação dos eléctrodos de configuração convencional é vantajosa, como foi detalhadamente descrito no Capítulo 1, na medida em que se eliminam problemas que resultam de intercalar no sistema FIA eléctrodos convencionais, como é o caso da instabilidade mecânica devido à dificuldade de fixar os eléctrodos de uma forma estável.

Neste capítulo é descrito a determinação de cloreto em produtos alimentares, por pseudo-titulação FIA, sendo a amostra com anião cloreto, injectada no sistema transportador contendo catião prata (I) e a diminuição da concentração deste, monitorizada usando o detector tubular de membrana cristalina homogénea, sensível a catião prata (I).

Os detectores tubulares construídos baseados em membranas homogéneas, apresentam uma dependência menor da composição da matriz que os detectores tubulares que incorporam membranas heterogéneas e apresentam uma resposta mais rápida [19, 20].

No caso, dos detectores tubulares de segunda espécie, a sua membrana é mais facilmente afectada pela composição da amostra que os detectores tubulares de membrana cristalina resultando que o seu uso é mais limitado, sendo por vezes, necessário realizar uma operação prévia de diálise antes da medição, para evitar o contacto directo com a matriz [2].

Usando o detector tubular com membrana cristalina homogénea, obtida por prensagem de sulfureto de prata (I) (ver Capítulo 6), desenvolveu-se um sistema de injeção em fluxo para a determinação dos teores de anião cloreto em vinho, leite, cerveja e vinagre.

9.2 - Parte Experimental

9.2.1 - Aparelhagem e eléctrodos

As titulações FIA foram realizadas usando o equipamento referido anteriormente no capítulo 2.

Dos dois sistemas para titulações potenciométricas discretas, referidos no Capítulo 2, usou-se para realizar o método de referência e a determinação da concentração das soluções de catião prata (I) usadas como titulante o sistema constituído pela bureta Crison Model Micro Bur 2031 controlada pelo computador Hyundai Model Super 16, igualmente referido no mesmo capítulo. Como eléctrodo indicador foi usado um eléctrodo sensível a catião prata (I), de membrana cristalina homogénea [21].

Para desgazeificar as amostras de cerveja usou-se um banho de ultra-sons marca Selecta.

A câmara de mistura com agitação magnética usada como reactor [14], era basicamente constituída por um bloco de perspex, onde se perfurou uma cavidade cilíndrica com 10 mm de diâmetro. Na base do cilindro, e em oposição a este, foram talhados dois canais e respectivas roscas para permitir a entrada de dois fluxos. Para que fosse possível regular o volume da câmara, o topo era constituído por uma peça roscada de teflon, cuja posição era regulável. A base desta peça tinha a forma de um cone e era perfurada no centro, o canal resultante, constituía a saída do fluxo da câmara de mistura. No interior da cavidade era introduzida uma barra magnética e a peça colocada em cima de um agitador magnético. A barra magnética, cujo comprimento era de 6 mm, movia-se a cerca de 320 rotações por minuto.

Este dispositivo pode funcionar como confluência ou como câmara de mistura, como foi usado neste trabalho. Deste modo, um dos canais da base foi obstruído com um círculo de borracha, assim, a solução entrava pelo outro canal e saía pelo topo. Escolheu-se a posição da peça roscada de teflon, de modo que o volume interno fosse o menor volume que permitia a rotação da barra magnética no seu interior.

Para realizar a determinação do volume da câmara de mistura, encheu-se esta com uma solução de HCl cuja concentração era rigorosamente conhecida. Depois de esvaziar o conteúdo para um vaso de titulação e lavar o interior com água desionizada, deitando as soluções de lavagem para o mesmo vaso, foi titulado com solução de NaOH de título conhecido. Repetiu-se esta determinação três vezes, tendo-se verificado que o volume interno era de 226 μl .

9.2.2 - Reagentes e soluções

As soluções padrão de cloreto ($10,0 \text{ g L}^{-1}$) foram preparadas a partir de cloreto de sódio, previamente seco a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ até peso constante, sendo as soluções padrão usadas nas curvas de calibração, obtidas por diluição rigorosa destas.

As soluções de catião prata (I) foram preparadas a partir de nitrato de prata (I) sólido e tituladas com solução padrão de anião cloreto, por titulação potenciométrica discreta.

9.2.3 - Processos de referência

Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos pela metodologia FIA desenvolvida, fez-se a determinação dos teores em cloreto nas amostras pelo método de referência. Procurou-se usar um método de referência que fosse aconselhado para

a determinação dos teores de anião cloreto em vinhos, leites, cervejas e vinagres e vulgarmente usado no controlo de qualidade destes alimentos.

Para a determinação de anião cloreto em vinhos a Office International de la Vign et du Vin [22] recomenda a sua titulação potenciométrica, em meio ácido, com catião prata (I) e usando como indicador um eléctrodo de AgCl/Ag.

Para a avaliação do teor em iões cloreto no leite, as Normas Portuguesas [23] referem o método volumétrico de argentometria, segundo o processo de Charpentier-Volhard. Este método de referência apresenta a desvantagem de consumir muito tempo. No entanto, encontra-se descrito na literatura o doseamento do anião cloreto no leite por titulação potenciométrica [24]. Os resultados referidos, comprovam que esta técnica constitui uma alternativa relativamente ao processo usado nas Normas Oficiais Portuguesas.

No caso da determinação dos teores de anião cloreto em cervejas, caso seja usado o método de titulação em que o ponto final é detectado por mudança de cor do indicador, verificam-se problemas de visualização do ponto final, sendo por isso recomendada a titulação potenciométrica [3-5].

Um dos métodos oficiais recomendados para a determinação da concentração de anião cloreto em vinagres [27], consiste na determinação deste anião por potenciometria, usando um eléctrodo de AgCl/Ag.

De um modo geral a AOAC recomenda para a determinação dos teores de cloreto em produtos alimentares, tais como o vinho, leite, cerveja ou vinagre, métodos gravimétricos ou volumétricos com eléctrodos de AgCl/Ag de segunda espécie [25].

Deste modo, escolheu-se como processo de referência na determinação da concentração de anião cloreto em vinhos, leites, cervejas e vinagre, a titulação potenciométrica, usando um eléctrodo selectivo de membrana cristalina homogénea, sensível a catião prata [21].

9.3 - Resultados e Sua Discussão

9.3.1. - Montagem FIA usada

Para realizar as pseudo-titulações usou-se uma montagem FIA de canal único, esquematizado na Fig. 9.3.1.

Os padrões e amostras contendo o anião cloreto (o titulado, no sentido usado nas volumetrias clássicas) são intercalados no fluxo transportador contendo catião prata (I) (titulante). Nesta montagem ocorre no reactor a dispersão do segmento de amostra no transportador, conjuntamente com a reacção de precipitação do anião cloreto com o catião prata (I). O perfil de concentração gerado pela diminuição da concentração de catião prata (I) no sistema transportador é monitorizado pela variação de potencial entre o detector tubular e o eléctrodo de referência. A diminuição da concentração de catião prata (I) obtida é dependente dos parâmetros do sistema FIA.

A escolha do reactor é importante ao realizar pseudo-titulações FIA, para obter um perfil exponencial de concentração e adicionalmente garantir condições experimentais em que o perfil de dispersão registado pelo detector não fosse dependente da matriz do produto a analisar.

Encontram-se referidos na literatura estudos sobre o efeito da viscosidade na determinação de cloretos em diversos tipos de vinhos [18]. Foram ensaiados vários dispositivos para criar o gradiente de concentração e examinados os perfies de concentração, resultantes dos diferentes mecanismos de mistura do troço de amostra no transportador. Sendo referido que, quando o dispositivo usado para criar o gradiente de concentração era um tubo de teflon esticado, a largura de pico era fortemente influenciada pela composição da amostra. No caso de ser usado um tubo

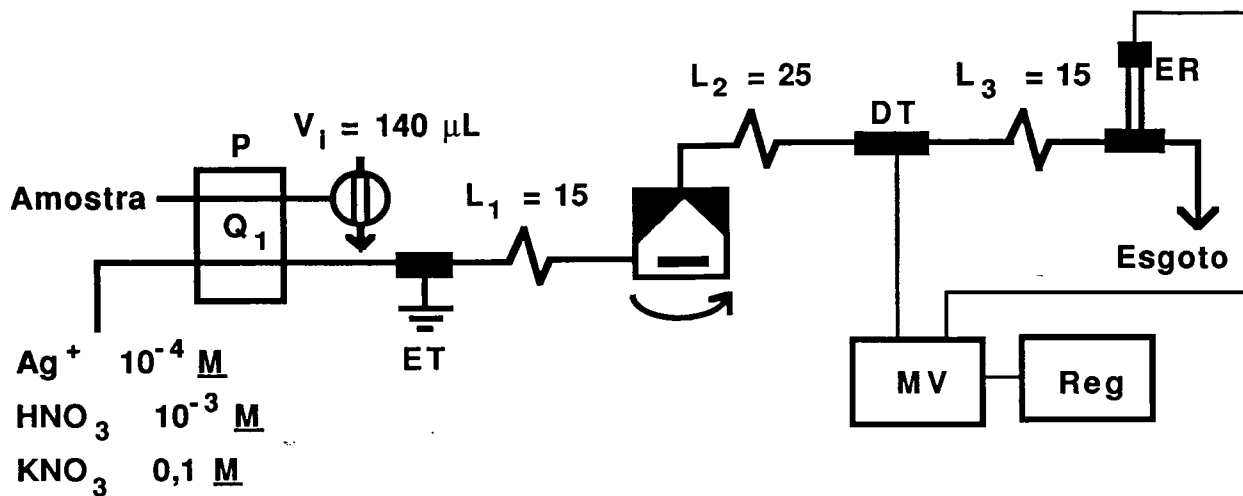


Fig. 9.3.1 - Montagem FIA usada no sistema de titulação. (BP)- Bomba peristáltica; (VI) válvula de injeção; (ET) contacto de ligação á terra; (DT) detector tubular; (ER) eléctrodo de referência; (D) descarga; (M) milivoltímetro; (Reg) registador; (Li) comprimento do tubo/cm; (Q_1) caudal = $8,1 \text{ ml min}^{-1}$; (C) câmara de mistura com agitação magnética.

enrolado ou um sistema em que o reactor estava cheio de esferas de vidro (SBSR), foi possível diminuir o efeito da viscosidade, sem no entanto o eliminar completamente. Somente o uso de uma câmara de mistura com agitação magnética, eliminou o efeito da composição da amostra na largura de pico, o que resultou de a solução ser homogeneizada numa direcção perpendicular ao fluxo. Este aspecto é relevante quando se usam detectores tubulares, atendendo a que apenas a concentração da solução na camada em contacto com a membrana vai ser medida.

Estes dados da literatura, conduziram à opção de usar uma câmara de mistura com agitação magnética, atendendo a que, a mistura forçada imposta pela barra magnética, provou ser muito eficiente a diminuir a influência das propriedades físicas das amostras [18]. O que é importante neste trabalho, na medida em que os produtos alimentares a serem analisados (vinho, leite, cerveja e vinagre) apresentam matrizes com características físicas diferentes. Até dentro do mesmo produto alimentar, como por exemplo o vinho, este apresenta diferentes viscosidades, dependendo do tipo de vinho, o que implicaria alterar a composição dos padrões, no caso de ser necessário estes apresentarem composição semelhante às amostras.

Era conveniente que o volume interno da câmara de mistura fosse pequeno, atendendo a que o uso de grandes volumes apresenta inconvenientes devido à grande dispersão do troço de amostra. Adicionalmente, o uso de volumes mais baixos na câmara de mistura implicam uma melhoria do ritmo de amostragem. O que levou a que se tenha escolhido o volume mínimo da câmara de mistura, que permitia que o agitador magnético se movesse livremente no interior.

Uma vez estabelecido o reactor a utilizar, efectuaram-se diversos estudos com a finalidade de seleccionar os valores dos diferentes parâmetros do sistema, nomeadamente a concentração de catião prata (I) na solução transportadora, o volume de injeção e o caudal. O primeiro objectivo foi obter uma dependência linear entre a largura de pico (intervalo de tempo medido a um valor fixo de

intensidade do sinal) e o logaritmo da concentração de anião cloreto, nos intervalos de concentração esperados para cada produto alimentar.

Para efectuar a optimização do sistema FIA, avaliou-se a influência de diferentes parâmetros (como o volume de injeção, o caudal e diferentes concentrações de catião prata (I) na solução transportadora) nos valores obtidos para o ritmo de amostragem e declive da recta de calibração, que foram os critérios usados para efeitos de comparação, sendo os resultados obtidos na optimização do sistema FIA, referidos na Tabela 9.3.1.

O sistema transportador continha além do catião prata (I) (agente precipitante), nitrato de potássio, usado com a finalidade de ajustar a força iónica de padrões e amostras e aumentar a condutividade da solução que atravessa os eléctrodos, juntamente com ácido nítrico para prevenir a precipitação de óxidos e hidróxidos de prata (I). A concentração de AgNO_3 no transportador, claramente determina a sensibilidade e o limite de detecção da metodologia, tendo sido testadas três concentrações de catião prata (I) (10^{-5} , 10^{-4} , 10^{-3} M).

Verificou-se que usando concentrações em catião prata (I) de 10^{-5} M, se obtinha para a recta de calibração valores mais altos de declive, o que implica maior sensibilidade, no entanto, o ritmo de amostragem era significativamente mais baixo, na medida em que os picos se tornavam consideravelmente mais largos. Por outro lado a concentração de 10^{-3} M, verificou-se que para valores inferiores de concentração, a altura de pico era muito pequena, impossibilitando as medições de largura de pico ao valor de potencial seleccionado, deste modo, não permitia a determinação das concentrações mais baixas em que o cloreto pode aparecer nos produtos alimentares considerados e nas concentrações em que podia ser usada a sensibilidade era muito menor que a obtida com a concentração de catião prata (I) de 10^{-4} M.

A diminuição do caudal causava uma melhoria pouco significativa na sensibilidade, na medida em que se verifica um ligeiro aumento dos valores de

Tabela 9.3.1 - Resultados obtidos nos ensaios de optimização da montagem FIA, ensaiando três concentrações de catião prata no transportador, três volumes de injeção e três velocidades de fluxo a,b).

Conc. de AgNO ₃ no transportador	Vol. inj. (μ l)	Caudal ml min ⁻¹	Declive	Ritmo de amost amost/hora c)	r d)
10 ⁻⁵ <u>M</u>	25	8,0	9,77	84	0,9998
10 ⁻⁵ <u>M</u>	50	8,0	9,81	80	0,9998
10 ⁻⁵ <u>M</u>	75	8,0	9,99	79	0,9997
10 ⁻⁵ <u>M</u>	25	6,0	10,21	68	0,9998
10 ⁻⁵ <u>M</u>	50	6,0	10,33	63	0,9998
10 ⁻⁵ <u>M</u>	75	6,0	10,42	62	0,9997
10 ⁻⁴ <u>M</u>	25	8,0	6,69	170	0,9998
10 ⁻⁴ <u>M</u>	50	8,0	7,01	165	0,9998
10 ⁻⁴ <u>M</u>	75	8,0	7,18	163	0,9996
10 ⁻⁴ <u>M</u>	25	6,0	7,37	148	0,9996
10 ⁻⁴ <u>M</u>	50	6,0	7,52	145	0,9996
10 ⁻⁴ <u>M</u>	75	6,0	7,66	141	0,9995
10 ⁻⁴ <u>M</u>	25	3,0	9,43	128	0,9997
10 ⁻⁴ <u>M</u>	50	3,0	9,56	124	0,9998
10 ⁻⁴ <u>M</u>	75	3,0	9,67	119	0,9996
10 ⁻³ <u>M</u>	25	8,0	4,33	197	0,9988
10 ⁻³ <u>M</u>	50	8,0	4,57	195	0,9990
10 ⁻³ <u>M</u>	75	8,0	4,68	193	0,9992
10 ⁻³ <u>M</u>	25	6,0	4,91	188	0,9989
10 ⁻³ <u>M</u>	50	6,0	5,01	184	0,9991
10 ⁻³ <u>M</u>	75	6,0	5,21	175	0,9993
10 ⁻³ <u>M</u>	25	3,0	5,91	162	0,9990
10 ⁻³ <u>M</u>	50	3,0	6,01	160	0,9990
10 ⁻³ <u>M</u>	75	3,0	6,23	158	0,9991

a) Não se efectuaram ensaios para o caudal de 3,0 ml min⁻¹, para a concentração de 10⁻⁵ M, porque o retorno à linha de base era demasiado lento. b) Para a concentração de 10⁻³ M nitrato de prata (I) no transportador, não era possível efectuar a medição para os padrões inferiores a 100 mg L⁻¹. c) Ritmo de amostragem para uma concentração de 200 mg L⁻¹. d) Coeficiente de correlação da recta de calibração.

declive da recta de calibração, sendo no entanto acompanhada de uma diminuição acentuada dos ritmos de amostragem. Procurando um compromisso entre uma sensibilidade aceitável com os melhores ritmos de amostragem, escolheu-se o caudal de $8,1 \text{ ml min}^{-1}$.

Em resumo, pode-se concluir que se verifica um aumento de sensibilidade à medida que diminui a concentração de catião prata (I), na solução transportadora, o mesmo acontecendo, à medida que diminui o caudal e que o ritmo de amostragem melhora de forma inversa à melhoria de sensibilidade, estando os resultados obtidos, concordantes com as considerações teóricas apresentadas por Ruzicka e Hansen [6].

Os mesmos autores, referem que para melhorar a sensibilidade, é conveniente que o quociente entre o volume de amostra injectada e o volume da câmara seja elevado, no entanto para aumentar o intervalo de resposta linear é conveniente que o volume de amostra injectada seja pequeno relativamente ao volume da câmara de mistura [6].

Dos três volumes de injeção, usados verificou-se experimentalmente, que com $50 \mu\text{l}$ se obtinha uma sensibilidade aceitável e um ritmo de amostragem elevado (Tab. 9.3.1). Volumes de injeção inferiores, implicavam diminuição da reprodutibilidade.

Em resumo, procurou-se obter um compromisso entre os melhores coeficientes de correlação e ritmos de amostragem mais elevados, com a maior sensibilidade, tendo sido escolhido para a realização das determinações a concentração de catião prata (I) 10^{-4} M , o volume de injeção de $50 \mu\text{l}$ e um caudal de $8,1 \text{ ml min}^{-1}$.

O sistema FIA, com as características seleccionadas permitiu a determinação de anião cloreto no intervalo de concentração entre 10 e 1800 mg L^{-1} em condições de dependência linear entre a largura de pico e o logaritmo da concentração, com uma boa sensibilidade. Deste modo obtiveram-se registos FIA semelhantes ao que se encontra na Fig. 9.3.2.

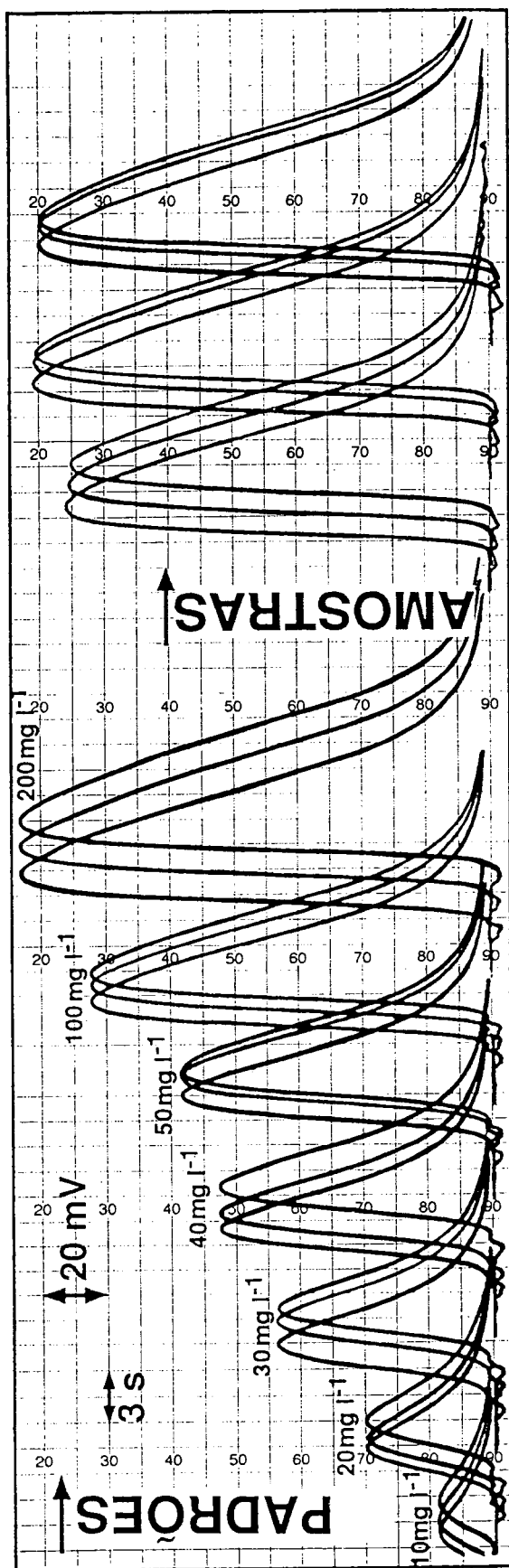


Fig. 9.3.2 - Sinais obtidos na pseudo-titulação FIA correspondentes à injeção de um conjunto de padrões e amostras.

Para a realização dos ensaios, a velocidade do papel no registador era de 400 mm min⁻¹, sendo a velocidade máxima permitida pelo registador, deste modo, diminuía o erro relativo das determinações. Teve-se o cuidado de verificar se esta velocidade do papel no registador correspondia aos valores reais.

Para um conjunto de padrões injectados, a altura a que se mede a largura de pico, vai condicionar o declive da recta de calibração, sendo o valor máximo do declive, obtido a uma largura de pico medida a um nível o mais próximo possível da linha de base. No entanto, convém salientar, que por vezes nesta zona se verifica ruído, o que dificulta as medições.

No traçado das curvas de calibração, representa-se o intervalo de tempo (ΔT) medido a um valor de potencial pré-seleccionado, para cada solução padrão, em função do logaritmo da concentração das soluções. A concentração das amostras é obtida medindo o respectivo valor de largura de pico (medido ao mesmo valor de potencial usado para os padrões) e interpolado na curva de calibração correspondente.

9.3.2 - Determinação de cloreto em vinhos

Para a determinação dos teores de anião cloreto em diversos tipos de vinho, injectaram-se padrões no intervalo de concentração entre 5 a 500 mg L⁻¹, sendo depois injectadas as amostras, sem realizar qualquer tratamento prévio, o que foi possível, tal como referido atrás, devido ao uso da câmara de mistura [18]. A largura de pico, que corresponde a um intervalo de tempo (Δt), foi medida a um valor arbitrário de potencial (sempre o mesmo em cada conjunto de padrões e amostras) e que no caso das determinações realizadas em amostras de vinho foi de 10 mV acima do potencial da linha de base, para permitir um limite inferior de detecção o mais baixo possível.

A aplicabilidade do sistema FIA descrito foi testada analisando 11 amostras de vários tipos de vinhos portugueses, incluindo Vinhos de Mesa brancos e tintos e Vinhos do Porto. A qualidade dos resultados obtidos na análise das 11 amostras de vinho foi avaliada comparando-os com os fornecidos pelo método de referência (Tabela 9.3.2), verificando-se que os desvios mais significativos foram de 0,4%.

Encontram-se resumidos, na Tabela 9.3.2, os resultados referentes às determinações efectuadas nas amostras de vinho, indicam-se igualmente os resultados obtidos na análise das mesmas amostras, quando se efectuaram os ensaios recorrendo ao método de referência. As amostras que apresentam teores mais baixos de cloreto correspondem às amostras de Vinho do Porto.

O ritmo de amostragem é dependente da zona de concentração onde são efectuadas as determinações, no intervalo de concentração de 5 a 500 mg L⁻¹, os ritmos de amostragem oscilaram entre 300 a 150 amostras por hora. É de assinalar o curto espaço de tempo em que é possível efectuar um número elevado de doseamentos por pseudo-titulação FIA, contrariamente ao que sucede com o método de referência, onde era necessário cerca de 10 min para efectuar cada titulação.

A recta de regressão $C_f = C_o + S C_r$, foi estabelecida entre os resultados obtidos pelos dois métodos, titulação FIA (C_f) e método de referência (C_r) (Fig. 9.3.3). Obtiveram-se valores de 0,04 mg L⁻¹ para C_o e 1,00 para S , com um coeficiente de correlação de 0,9998, o que revela o bom acordo entre os resultados obtidos pelas duas metodologias.

Efectuaram-se ensaios de reprodutibilidade, efectuando 10 determinações sucessivas determinações do teor em anião cloreto de uma amostra de vinho, tanto pelo método de referência como pelo método FIA e avaliou-se o desvio padrão relativo das determinações sendo os valores obtidos de $60,5 \pm 0,9$ mg L⁻¹ para o método de referência e $60,8 \pm 0,9$ mg L⁻¹ para o método FIA.

Tabela 9.3.2 - Doseamento de anião cloreto, em 11 amostras de vinho por pseudo-titulação FIA e pelo método de referência a).

Amostra	Met. FIA ^{b)}	Mét. de ref. ^{c)}	Desvio Absoluto	Desvio Relativo (%)
1	60,4	63,3	-2,9	-4,6
2	32,3	31,4	0,9	2,9
3	27,6	29,5	-1,9	-6,4
4	41,9	40,1	1,8	4,5
5	264,2	265,4	-1,2	-0,5
6	60,4	62,8	-2,4	-3,8
7	39,8	38,6	1,2	3,1
8	29,1	27,5	1,6	5,8
9	121,6	122,5	-0,9	-0,7
10	181,3	180,6	0,7	0,4
11	177,3	177,9	-0,6	-0,3

a) Resultados expressos em mg de cloreto por litro.

b) Valores correspondentes à média de seis determinações efectuadas com dois detectores tubulares.

c) Valores correspondentes à média de quatro determinações.

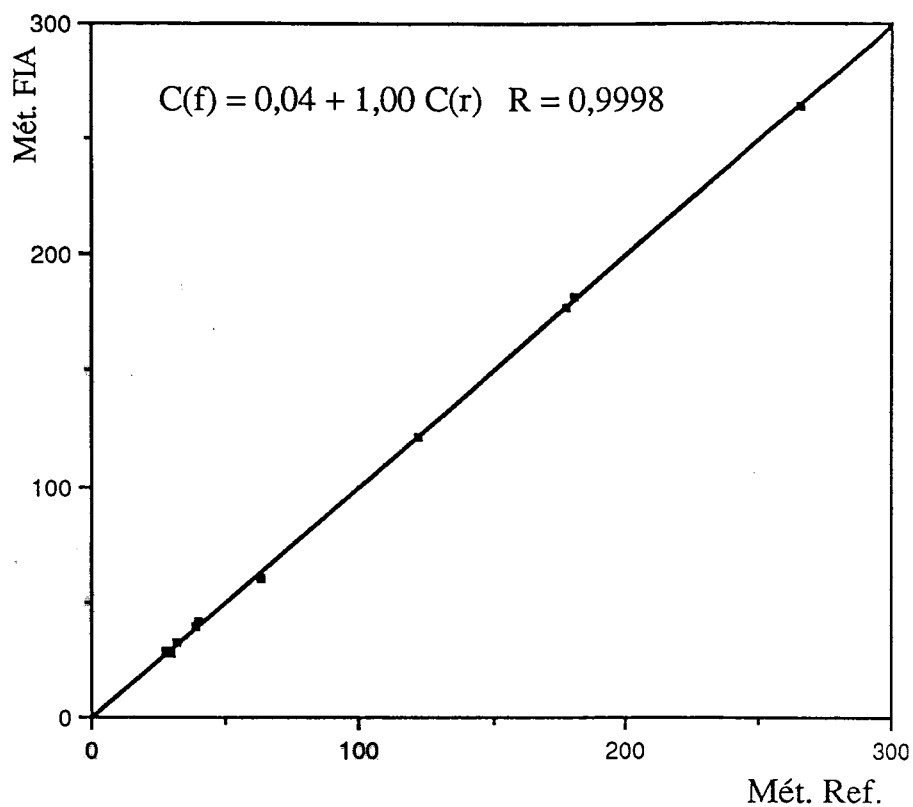


Fig. 9.3.3 - Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento do anião cloreto em vinhos pela metodologia FIA e pelo processo de referência.

9.3.3 - Determinação de cloretos em leites

Usou-se igualmente o sistema FIA esquematizado na Fig. 9.3.1, na análise de 9 amostras de vários tipos de leite, incluindo leite ultra-pasteurizado, leite pasteurizado e leite cru. Realizaram-se curvas de calibração na gama de concentrações de anião cloreto de 100-1800 mg L⁻¹ e as amostras de leite foram injectadas sem realizar qualquer tratamento prévio da amostra. Atendendo, a que ao contrário do que acontecia para a determinação dos teores em anião cloreto nos vinhos, no caso da determinação no leite, não era necessário um limite inferior de detecção tão baixo, assim a largura de pico foi medida a um valor de potencial de 25 mV acima do potencial da linha de base.

Incluem-se na Tabela 9.3.3 os resultados obtidos no doseamento de anião cloreto em leite, por pseudo-titulação FIA, comparados com os obtidos pelo método de referência, exprimindo-se a concentração dos mesmos em mg L⁻¹.

A qualidade dos resultados obtidos com a metodologia FIA (Cf) foi avaliada comparando-os com os resultados fornecidos pelo método de referência (Cr), conforme se pode observar da análise da Fig. 9.3.4, obtiveram-se valores de -152 mg L⁻¹ para Co e 1,14 para S com um coeficiente de correlação de 0,998, ao estabelecer a recta de regressão. O alto valor de Co obtido é irrelevante devido aos elevados níveis de concentração medidos. De facto, os máximos desvios observados foram de 6%.

O ritmo de amostragem das determinações foi de 180 a 100 amostras por hora para concentração de 100 a 1800 mg L⁻¹ respectivamente. A diminuição do ritmo de amostragem, que se verifica relativamente ao que foi indicado no caso das determinações efectuadas no vinho, tem a ver somente com o intervalo de concentração em que se realizam as medidas, atendendo a que a montagem FIA e os parâmetros usados são os mesmos.

Tabela 9.3.3 - Doseamento de anião cloreto, em 9 amostras de leites por pseudo-titulação FIA e pelo método de referência a).

Amostra	Met. FIA ^{b)}	Mét. de ref. ^{c)}	Desvio Absoluto	Desvio Relativo (%)
1	1060	1064	-4	-0,4
2	1113	1103	10	0,9
3	986	993	-7	-0,7
4	1081	1074	7	0,7
5	971	978	-7	-0,7
6	939	943	-4	-0,4
7	709	755	-46	-6,1
8	1117	1103	14	1,3
9	1056	1064	-8	-0,8

a) Resultados expressos em mg de cloreto por litro.

b) Valores correspondentes à média de seis determinações efectuadas com dois detectores tubulares.

c) Valores correspondentes à média de quatro determinações.

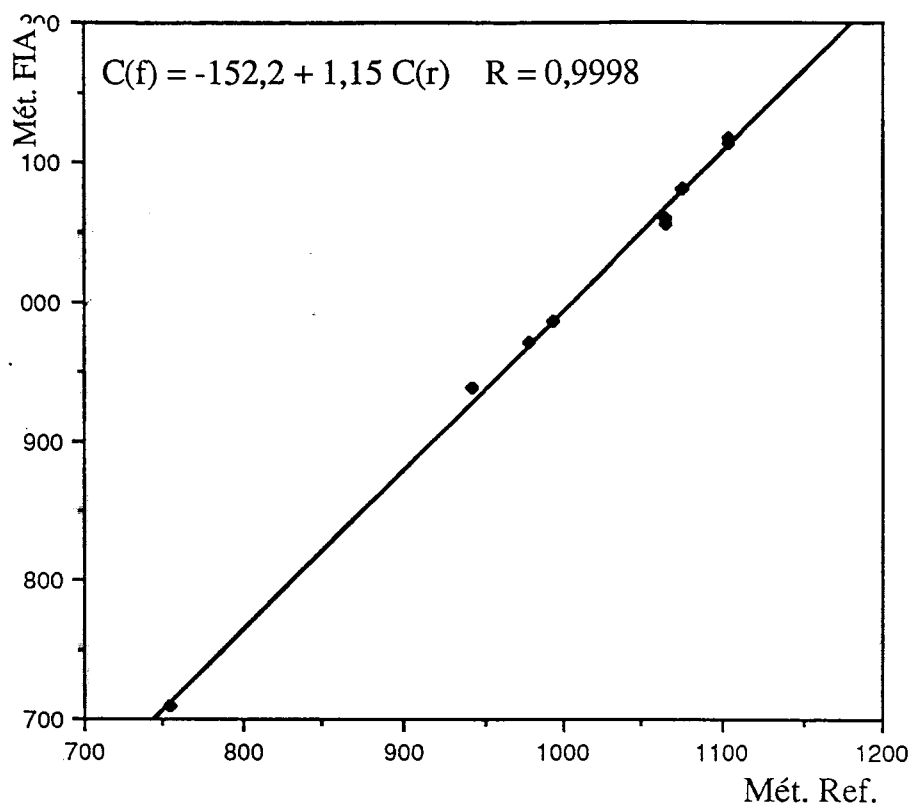


Fig. 9.3.4 - Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento do anião cloreto em leites pela metodologia FIA e pelo processo de referência.

Os ensaios de precisão efectuados a partir de 10 determinações sucessivas de uma amostra de leite com uma concentração intermédia, quando analisada pelo método de FIA e pelo método de referência, forneceu os seguintes desvios padrão relativos, Pelo método FIA $1139 \pm 23 \text{ mg l}^{-1}$ e pelo método de referência $1136 \pm 21 \text{ mg L}^{-1}$.

9.3.4 - Determinação de cloretos em cervejas

Para a determinação do teor em cloreto das cervejas, as calibrações foram efectuadas na gama de concentrações de 40 a 500 mg L^{-1} , que abrange a gama de concentrações em que o anião cloreto geralmente aparece nas cervejas [3-5].

Neste caso, foi necessário realizar um tratamento de desgazeificação das amostras antes de realizar a análise, pois quando as amostras eram injectadas directamente o volume injectado não era sempre o mesmo devido ao gás que continham, além disso este quando intercalado no sistema FIA, acumulava-se no interior da câmara de mistura e quando por acção da agitação atingia o sistema de detecção, causava interferências no sinal analítico, porque interrompia a ligação eléctrica entre o eléctrodo de referência e o eléctrodo indicador. Para evitar estes inconvenientes, colocaram-se as amostras de cerveja durante alguns minutos num banho de ultra-sons.

No caso de realizar a análise das amostras de cerveja pelo método de referência, também havia necessidade de proceder à desgazeificação das amostras, para medir um volume rigoroso de amostra a titular. Este tratamento prévio simples, era importante para a reprodutibilidade dos resultados obtidos.

As medições de largura de pico foram feitas a um potencial de 40 mV acima do potencial da linha de base. A este valor de potencial, as medições incluíam todos os padrões usados. Os resultados obtidos no doseamento por pseudo-titulação FIA

do anião cloreto em 7 amostras de cerveja comercializadas em Portugal, encontram-se na Tabela 9.3.4, bem como a sua determinação pelo método de referência

Tal como foi realizado para as amostras de vinho e de leite, também para os resultados obtidos com as amostras de cerveja se estabeleceu uma recta de regressão (Fig. 9.3.5), obtendo-se valores de $0,6 \text{ mg L}^{-1}$ para Co e 0,99 para S com um coeficiente de correlação de 0,9990. De onde se pode concluir que os ensaios efectuados pelo processo de pseudo-titulação FIA estão em bom acordo com os obtidos pelo processo de referência realizados sobre as mesmas amostras.

O ritmo de amostragem foi de 190 a 150 determinações por hora, respectivamente para concentrações dos padrões de 40 a 500 mg L^{-1} , estes valores são inferiores aos obtidos na determinação de anião cloreto em vinhos e superiores aos obtidos ao realizar a mesma determinação em leites, o que está concordante com os intervalos de concentração em que se efectuaram as determinações.

Do mesmo modo que foi referido para as amostras de vinho e leite, também se efectuaram ensaios de precisão, a partir de 10 determinações sucessivas de uma amostra de cerveja. Na medida em que, as cervejas analisadas apresentavam teores semelhantes em anião cloreto, não houve qualquer critério ao escolher a amostra para realizar este ensaio pelo método FIA e pelo método de referência. Os resultados obtidos foram de $277 \pm 2,1$ para o método FIA e $2767 \pm 2,1$ para o método de referência.

9.3.5 - Determinação de cloretos em vinagres

As calibrações realizadas para a determinação do teor de cloretos em amostras de vinagre, foram realizadas no intervalo de 50 a 500 mg L^{-1} . Não houve necessidade de realizar qualquer tratamento prévio das 7 amostras analisadas. A medição da largura de pico foi efectuada, tal como para a análise das cervejas a um valor de potencial de 40 mV a partir do potencial da linha de base.

Tabela 9.3.4 - Doseamento de anião cloreto, em 7 amostras de cerveja por pseudo-titulação FIA e pelo método de referência ^{a)}.

Amostra	Met. FIA ^{b)}	Mét. de ref. ^{c)}	Desvio Absoluto	Desvio Relativo (%)
1	294,9	294,7	0,2	0,1
2	296,0	296,1	-0,1	-0,03
3	287,2	286,9	0,3	0,1
4	276,3	276,6	-0,3	-0,1
5	292,4	291,8	0,6	0,2
6	289,7	289,4	0,3	0,1
7	269,4	268,9	0,5	0,2

a) Resultados expressos em mg de cloreto por litro.

b) Valores correspondentes à média de seis determinações efectuadas com dois detectores tubulares.

c) Valores correspondentes à média de quatro determinações.

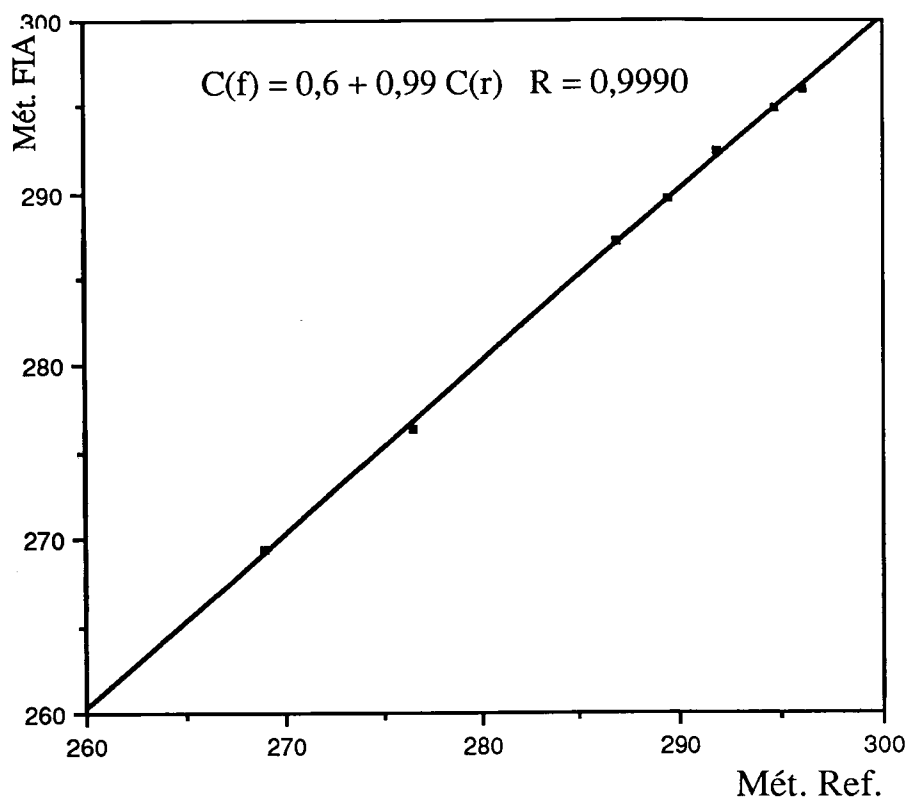


Fig. 9.3.5 - Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento do anião cloreto em cervejas pela metodologia FIA e pelo processo de referência.

Do mesmo modo que foi realizado para os produtos alimentares analisados anteriormente, também a qualidade das determinações efectuadas em vinagres, foi avaliada, comparando os valores obtidos por FIA com os fornecidos pelo método de referência, os resultados obtidos para os dois métodos encontram-se na Tabela 9.3.5.

Os resultados do doseamento de cloreto por pseudo-titulação FIA, estão em bom acordo com os fornecidos pelo método de referência, na medida em que conforme se pode observar na Fig. 9.3.6 se obtiveram valores de $-0,7 \text{ mg L}^{-1}$ para Co e $1,01$ para S, com um coeficiente de correlação de $0,9998$ quando se estabeleceu uma relação do tipo $C_f = C_o + S C_r$. Com um ritmo de amostragem entre 190 a 150 determinações por hora, para concentrações de cloreto entre 50 a 500 mg L^{-1} , sendo o mesmo ritmo de amostragem que foi anteriormente referido para a análise das cervejas.

Na avaliação da reprodutibilidade efectuaram-se ensaios tanto pelo método FIA como pelo método de referência, realizando 10 determinações sucessivas de uma amostra de vinagre, com uma concentração intermédia no conjunto de amostras analisadas, obtendo-se os seguintes resultados $277 \pm 3,5 \text{ mg L}^{-1}$ e $276 \pm 3,4 \text{ mg L}^{-1}$ respectivamente para o método FIA e para o método de referência.

Tabela 9.3.5 - Doseamento de anião cloreto, em 7 amostras de vinagre por pseudo-titulação FIA e pelo método de referência a).

Amostra	Met. FIA ^{b)}	Mét. de ref. ^{c)}	Desvio Absoluto	Desvio Relativo (%)
1	392,9	390,6	2,3	0,6
2	155,8	154,7	1,1	0,7
3	282,6	282,1	0,5	0,2
4	316,0	315,8	0,2	0,1
5	229,0	230,6	-1,6	-0,7
6	301,8	299,9	1,9	0,6
7	236,4	234,5	1,9	0,8

a) Resultados expressos em mg de cloreto por litro.

b) Valores correspondentes à média de seis determinações efectuadas com dois detectores tubulares.

c) Valores correspondentes à média de quatro determinações.

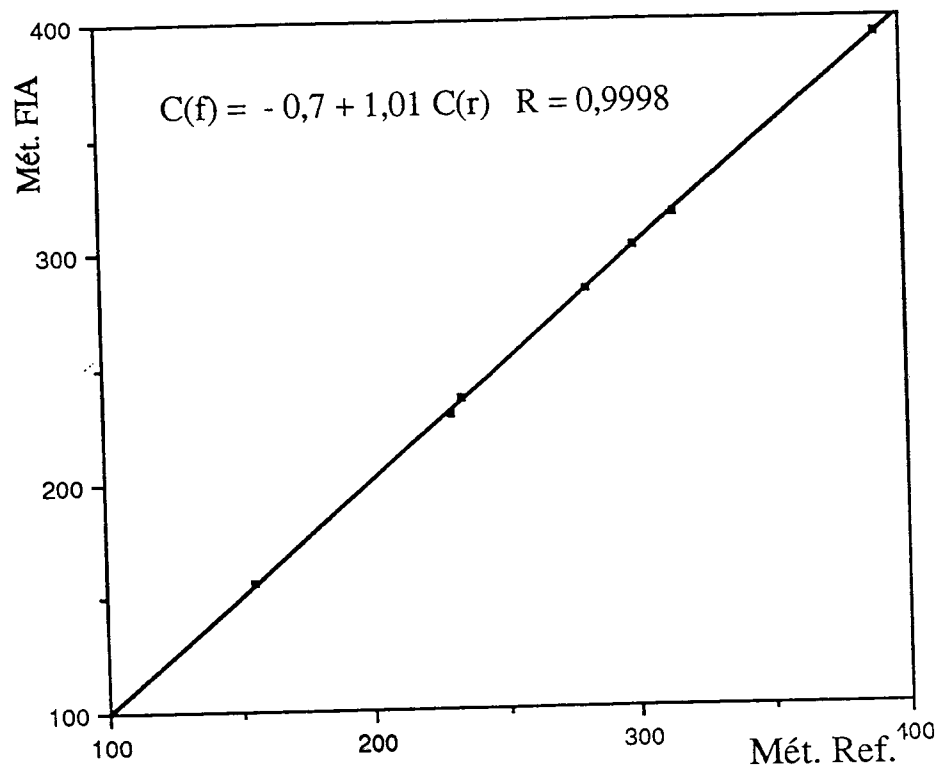


Fig. 9.3.6 - Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento do anião cloreto em vinagres pela metodologia FIA e pelo processo de referência.

9.4 - Conclusões

O trabalho realizado permitiu concluir que o método de pseudo-titulação FIA, desenvolvido para a determinação do teor de cloretos em vários produtos alimentares, constitui uma boa alternativa aos processos de referência, na medida em que fornece resultados comparáveis a estes e com um ritmo de amostragem muito superior (entre 360 a 100 amostras por hora), para um intervalo de concentrações entre 10 e 1800 mg L⁻¹. Para todos os tipos de matrizes ensaiadas, que apresentam naturalmente diferentes viscosidades, foi usada a mesma montagem FIA, o que permite implementar este método nas análises de rotina em laboratórios que correntemente realizam estas determinações, sendo fácil a manutenção do equipamento.

Não houve necessidade de realizar qualquer tratamento prévio das amostras, no caso do vinho, leite e vinagre. As amostras de cerveja necessitavam de um tratamento prévio de degazeificação, antes de realizar as determinações, devido aos problemas causados pelo gás contido nas amostras. No entanto, convém salientar que este tratamento prévio também era necessário, ao efectuar a determinação dos teores de cloreto pelo método de referência, para medir volumes reprodutíveis de amostra.

O sistema reconstitui as condições necessárias para realizar nova determinação alguns segundos após cada injeção, pois o detector está continuamente a ser lavado pelo titulante, depois de completo um ciclo de titulação (retorno do sinal à linha de base) o sistema está pronto para receber novo troço de amostra e iniciar nova titulação.

Os resultados obtidos com os produtos testados e as boas características de funcionamento dos detectores tubulares, permitem-nos prever que a metodologia

desenvolvida, se pode estender à determinação dos teores em anião cloreto noutros produtos alimentares, cuja avaliação é correntemente realizada por titulação potenciométrica com catião prata (I).

9.5 - Referências Bibliográficas

- [1] M.A. Amerine e C.S. Ough, *Methods for Analysis of Musts and Wines*, (1981) Wiley, New York.
- [2] J.F. Van Staden, *Anal. Lett.*, **19** (13 & 14), 1407 (1986).
- [3] M.A. Preen e J.D. Woodward, *J. Inst. Brew.*, **81**, 307 (1975).
- [4] J. Grigsby, *J. Am. Soc. Brew. Chem.*, **38**, 96 (1980).
- [5] R. Perez-Olmos e J.L.F.C. Lima, *Alimentaria*, **57** (1989).
- [6] J. Ruzicka, E.H. Hansen e H. Mosbaek, *Anal. Chim. Acta*, **92**, 235 (1977).
- [7] H.L. Pardue e B. Fields, *Anal. Chim. Acta*, **124**, 39 (1981).
- [8] H.L. Pardue e B. Fields, *Anal. Chim. Acta*, **124**, 65 (1981).
- [9] K.K. Stewart e A.G. Rosenfeld, *Anal. Chem.*, **54**, 2368 (1982).
- [10] J.S. Rhee e P.K. Dasgupta, *Mikrochim. Acta*, **3**, 49 (1985).
- [11] J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Flow Injection Analysis*, Wiley, New York.
- [12] K.K. Stewart, *Anal. Chem.*, **55**, 931A (1983).
- [13] K.K. Stewart, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 59 (1986).
- [14] M. Valcace e M.D. Luque de Castro, *Flow-Injection Analysis: Principles e Applications*. (1987) Ellis Horwood Limited, Chichester.
- [15] A.U. Ramsing, J. Ruzicka e E.H. Hansen, *Anal. Chim. Acta* **129**, 1, (1981).
- [16] J.S. Rhee e P.K. Dasgupta, *Mikrochim. Acta*, **3**, 107 (1985).
- [17] S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. García-Raurich e E. Martines-Fàbregas, *Pharm. Biomed. Anal.*, **6**, 749 (1988).
- [18] J.L.F.C. Lima e A.O.S.S. Rangel, *J. Food Comp. Anal.*, **2**, 356 (1989).
- [19] S. Alegret, J.L.F.C. Lima, A.A.S.C. Machado, E. Martines-Fàbregas e J.M. Paulis, *Quim. Anal.*, **6**, 278 (1987).

[20] S. Alegret, A. Florido, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Talanta*, **36**, 825 (1989).

[21] J.L.F.C. Lima e L.S.M. Rocha, *Int. J. Env. Anal. Chem.*, **38**, 127 (1989).

[22] Office International de la Vigne et du Vin (OIV) Recueil des méthodes internationales d'analyse des vins et des moûts, 243, (1990).

[23] Leite, Determinação do teor em cloretos, NP-471 (1983).

[24] C.L.V.A. Fernandes, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, **24**, 213 (1982).

[25] Association of Official Analytical Chemists, AOAC. *Official Methods of Analysis* (14th ed.). (1984) Association of Official Analytical Chemists Inc., Alington.

[26] K.K. Stewart e A.G. Rosenfeld, *J. Autom. Chem.*, **3**, 30 (1981).

[27] Analisis de Alimentos, Ministério de Sanidad e Consumo, Secretaria General Técnica, Servicio de Publicaciones, (1985).

CAPÍTULO 10

DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA POR FIA DE ANIÃO CLORETO E DE CATIÃO SÓDIO EM SOPAS INSTANTÂNEAS USANDO DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICA E EMISSÃO DE CHAMA

10 - DETERMINAÇÃO SIMULTÂNEA POR FIA DE ANIÃO CLORETO E DE CATIÃO SÓDIO EM SOPAS INSTANTÂNEAS USANDO DETECÇÃO POTENCIOMÉTRICA E EMISSÃO DE CHAMA

10.1 - Introdução

O sal comum tem sido adicionado aos alimentos com o intuito de melhorar o sabor e contribuir para a sua conservação. No entanto, desde que se descobriu existir uma correlação entre a ingestão de sal e a hipertensão arterial, tornou-se necessário um maior controlo dos níveis de sal nos produtos alimentares. O que determinou a necessidade de implementar métodos simples e rápidos para medições de rotina da concentração de sal, durante as sucessivas fases de produção e controlo do produto, constituindo as sopas instantâneas um exemplo dos alimentos em que apresenta interesse este tipo de determinação.

A concentração em catião sódio nas sopas instantâneas é usualmente mais alta que a de anião cloreto devido à adição de glutamato de sódio, usado como intensificador de sabor.

Geralmente a determinação da concentração de anião cloreto em produtos alimentares tem sido realizada por titulação com solução de catião prata (I) enquanto que o sódio é usualmente determinado por fotometria de emissão de chama [1]. Alternativamente, é possível encontrar na literatura referências a

determinações potenciométricas usando ESIs e aplicadas a diferentes alimentos, incluindo sopas instantâneas. Chapman e colaboradores [2] referem a determinação do teor em sal recorrendo a eléctrodos selectivos de iões de origem comercial, e usando um método incremental, baseado na adição de quantidades de alimento sólido a uma solução contendo o ião a ser medido. Balulescu [3] descreve um método automático incorporando eléctrodos selectivos de iões para efectuar a determinação do teor em sal em vários alimentos, incluindo sopas instantâneas.

Neste Capítulo descreve-se um sistema multiparamétrico para realizar de forma automática a determinação dos teores de anião cloreto e de catião sódio em sopas instantâneas. Para atingir este objectivo, colocou-se sequencialmente na montagem FIA um detector tubular sensível a anião cloreto e um fotómetro de emissão de chama que devido às suas características de funcionamento foi colocado em fim de linha.

10.2 - Parte Experimental

As montagens FIA utilizadas para a determinação quantitativa do anião cloreto e do catião sódio em sopas e cremes instantâneos, foram estabelecidas usando o equipamento modular referido no Capítulo 2.

Como detectores foram utilizados, o detector tubular de membrana cristalina homogénea sensível a anião cloreto cuja construção e avaliação se encontra descrita detalhadamente no Capítulo 7, e o fotómetro de chama referido no Capítulo 2, aos quais foi acoplado um registador de duplo canal Kipp & Zonen modelo BD 112.

Para realizar as titulações potenciométricas, o método de referência na determinação do teor em anião cloreto, usou-se o sistema de titulação constituído pela bureta de marca Crison, modelo MicroBUR, comandada pelo

microprocessador de marca Hyundai referido no Capítulo 2 e um eléctrodo com membrana cristalina sensível a catião prata (I) [4].

Para triturar e homogeneizar as amostras das sopas instantâneas, usou-se um almofariz de porcelana.

Tal como foi referido no Capítulo 9, as soluções padrão de cloreto usadas nas determinações, foram preparadas por diluição de soluções padrão, obtidas por pesagem rigorosa do cloreto de sódio previamente seco na estufa a 110° C e a solução de catião prata (I) usada na titulação potenciométrica das amostras pelo método de referência, foi padronizada por titulação potenciométrica, com uma solução de cloreto de sódio padrão.

10.3 - Métodos de Referência

Os valores obtidos pela metodologia FIA foram comparados com os obtidos pelos processos de referência. Os métodos oficiais da AOAC, para a determinação de sódio em alimentos [1], são baseados em determinações por fotometria de chama. Efectuando-se a diluição das amostras em balões volumétricos, de modo a que a concentração do catião sódio se situe na zona de resposta linear do detector. Posteriormente, as soluções são aspiradas para o nebulizador e o sinal analítico medido em condições de estado estacionário.

A concentração das amostras é calculada pelo método da curva de calibração estabelecida previamente com soluções aquosas de concentração conhecida.

Para a determinação dos teores de anião cloreto em alimentos, são recomendados métodos gravimétricos ou volumétricos usando solução de catião prata como titulante e em meio ácido (com detecção visual ou potenciométrica com um eléctrodo de AgCl/Ag). Neste trabalho usou-se como método de referência para

a determinação dos teores em anião cloreto nas amostras de sopas instantâneas, a titulação potenciométrica igualmente em meio ácido, usando um eléctrodo de membrana cristalina homogénea [4] em alternativa à utilização do eléctrodo de segunda espécie.

10.4 - Preparação das Amostras

As amostras de sopas instantâneas, cujos teores em anião cloreto e catião sódio se pretendia determinar, foram preparadas, pesando rigorosamente cerca de 0,4 g de amostra previamente homogeneizada em almofariz, sendo depois dissolvida em 500 ml de água desionizada. Deixou-se ferver esta mistura durante aproximadamente 5 minutos, finalmente completou-se o volume até 1000 ml num balão volumétrico.

No caso de a amostra de sopa instantânea apresentar partículas de grandes dimensões, procedia-se à sua trituração e homogeneização em almofariz, só depois se realizando a pesagem da toma.

A quantidade de amostra tomada era a adequada, para não haver necessidade de realizar grandes diluições no interior da montagem FIA. Por razões de homogeneidade e conseqüente reprodutibilidade dos resultados obtidos ao repetir a análise da mesma amostra, partindo de nova toma de amostra, não era vantajoso partir de uma quantidade inferior de amostra.

Depois de preparar as amostras pelo processo referido atrás, verificou-se que eram pouco abundantes as partículas sólidas em suspensão nas soluções a injectar, e não provocavam obstrução da válvula de injeção e de toda a montagem FIA, o que tornou desnecessária qualquer filtração prévia.

10.5 - Resultados e Sua Discussão

10.5.1 - Montagem FIA usada

As características da montagem FIA foram essencialmente ditadas pela extensão da diluição que se pretendia que a amostra sofresse ao longo do trajecto, de modo a que a concentração ao atingir cada um dos detectores se situasse na zona de resposta linear. Procurou-se também condicionar os parâmetros do sistema de modo a obter os melhores ritmos de amostragem e com uma adequada reprodutibilidade.

Preparando as amostras pelo processo referido em 10.4, estas apresentavam um teor em cloreto e sódio no intervalo de concentrações entre 5×10^{-4} M e 3×10^{-3} M. Para a determinação dos teores em anião cloreto este intervalo de concentrações situa-se dentro do intervalo de resposta linear apresentado pelos detectores potenciométricos tubulares (ver Capítulo 7), sendo, para a detecção potenciométrica, necessário realizar somente o ajuste de força iónica, recorrendo ao uso de uma confluência e de um canal lateral na montagem FIA.

O intervalo de concentrações de catião sódio em que o sistema está a ser optimizado, é manifestamente superior às concentrações em que se obtém uma resposta linear entre o sinal analítico fornecido pelo fotómetro e a concentração em catião sódio das amostras, pois, para valores superiores a cerca de 10^{-4} M deixa de se verificar linearidade, sendo necessário efectuar diluições muito drásticas do troço de amostra injectado, dentro do sistema FIA.

Para situações em que havia necessidade de realizar grandes diluições, encontra-se na literatura referência ao uso de confluências associado a caudais de

entrada no nebulizador, muito superiores, aos previstos pelos fabricantes, para o regime óptimo de funcionamento do fotómetro [5-9].

O aumento significativo do caudal à entrada do nebulizador do fotómetro de chama constitui uma forma de diminuir consideravelmente o sinal analítico e deste modo permite evitar a necessidade de realizar uma diluição mais extensa da amostra no interior do sistema.

Um dos primeiros aspectos a atender na determinação potenciométrica que foi igualmente referido na avaliação dos detectores tubulares (ver Capítulos 6, 7 e 8), prende-se com a composição da solução transportadora que atravessa o detector tubular, a qual não dispensa um electrólito, isto porque é fundamental que se mantenha o contacto entre o eléctrodo indicador e o de referência. Por outro lado, as amostras injectadas no sistema FIA podem apresentar força iónica diferente, daí que seja importante fazer o ajuste de força iónica, o que permite obter os resultados não em actividade mas em concentração, como foi referido detalhadamente no Capítulo 2.

Como ajustador de força iónica, não foi possível usar o nitrato de potássio, que tinha sido anteriormente usado na avaliação das características de funcionamento dos detectores tubulares sensíveis a anião cloreto, porque nas concentrações em que este era usado, interferia na medição do catião sódio, por fotometria. Para ajustar a força iónica usou-se uma solução de nitrato de amónio 0,1 M, atendendo a que os processos de funcionamento sugerem, que os seus iões não interferem na determinação do anião cloreto, por potenciométrica nem do catião sódio, por fotometria. Esta solução transportadora era introduzida no sistema FIA através de uma confluência.

Além do nitrato de amónio esta solução transportadora, continha na sua composição cloreto de amónio numa concentração igual a 5×10^{-5} M, que se verificou experimentalmente que contribuía para uma boa estabilização da linha de base nas medidas potenciométricas e também para um bom ritmo de amostragem.

A configuração da montagem foi condicionada pelo tratamento que é necessário submeter a amostra para a adequar a sua composição ao sistema de medida. Na primeira confluência da montagem FIA a ser usada com a finalidade de ajustar a força iónica, é conveniente não obter uma diluição muito grande, para que a medição potenciométrica não se realize abaixo do limite inferior de resposta linear do detector potenciométrico tubular, por isso, recorreu-se ao uso de uma segunda confluência, colocada depois do detector tubular, para realizar nova diluição no interior da montagem FIA antes do troço de amostra atingir o fotómetro de chama.

Tendo em atenção as considerações apontadas, construíram-se e testaram-se montagens visando obter os valores aproximados para cada parâmetro do sistema, de modo a permitir efectuar determinações no intervalo de concentrações em que as espécies a determinar se encontravam presentes nas amostras.

A escolha final dos parâmetros da montagem FIA (Fig. 10.5.1), nomeadamente o volume de injeção, comprimento dos tubos L_1 , L_2 , L_3 , dos caudais Q_1 , Q_2 , Q_3 , foi feita optimizando um parâmetro e mantendo fixos os restantes, deste modo escolheram-se as melhores condições para realizar as determinações, atendo às exigências da detecção potenciométrica e à detecção fotométrica.

Os ensaios realizados com vista à optimização da montagem FIA, conduziram aos resultados apresentados na Tabela 10.5.1, podendo-se concluir que para a fotometria se obtiveram os melhores resultados usando volumes de injeção de 50 e 100 μl , pois, volumes de injeção de 200 μl e 300 μl implicavam uma grande complexidade da montagem para a preparação das amostras para fotometria de chama.

Para as determinações potenciométricas não era recomendável usar um volume de injeção de 50 μl devido à falta de reprodutibilidade dos resultados, a partir de 100 μl era possível obter resultados reprodutíveis (variações do sinal analítico inferiores a $\pm 0,5$ mV) e dentro da zona de resposta linear, havendo

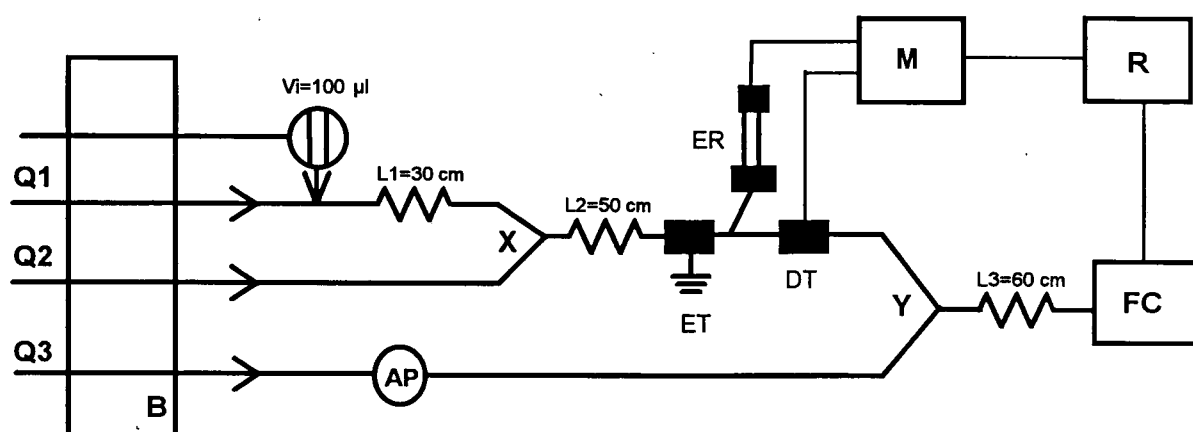


Fig. 10.5.1 - Montagem FIA usada na determinação simultânea de anião cloreto e catião sódio em sopas instantâneas. V_i , volume de injeção; B bomba peristáltica; L_i , comprimento do tubo de teflon (cm); Q_i , caudal (ml min^{-1}), $Q_1 = 2,4$, $Q_2 = 6,6$ e $Q_3 = 17,7$; ER, eléctrodo de referência; DT, detector tubular; M decimilivoltímetro; R, registador de pena dupla; FC, fotómetro de chama; ET, contacto de ligação à terra; X,Y, confluências; AP, amortecedor de pulsos.

Tabela 10.5.1 - Resultados obtidos nos ensaios de optimização da montagem FIA, no intervalo de concentrações de 5×10^{-4} M em NaCl a 3×10^{-3} M.

Vol. inj. (μ l)	Comprimento do tubo de reacção (cm)			Caudais (ml min ⁻¹)			Ritmo de amost. (amostras/hora)	Observações
	L1	L2	L3	Q ₁	Q ₂	Q ₃		
50	30	50	60	3,7	4,7	14,8	150	a)
100	30	50	60	3,7	4,7	14,8	144	b) e c)
200	30	50	60	3,7	4,7	14,8	112	d)
300	30	50	60	3,7	4,7	14,8	108	d)
100	30	50	20	3,7	4,7	14,8	148	e)
100	30	50	125	3,7	4,7	14,8	140	b) e c)
100	30	50	225	3,7	4,7	14,8	132	b) e c)
100	30	90	60	3,7	4,7	14,8	128	b) e c)
100	30	190	60	3,7	4,7	14,8	105	b) e c)
100	5	50	60	3,7	4,7	14,8	147	a)
100	100	50	60	3,7	4,7	14,8	102	b) e c)
100	30	50	60	4,5	5,7	18,0	156	f)
100	30	50	60	3,0	3,8	8,2	128	d)
100	30	50	60	2,3	2,9	8,3	109	b) e c)
100	30	50	60	1,2	1,5	4,9	80	b) e c)
100	30	50	60	2,3	11,5	15,0	138	f)
100	30	50	60	2,0	6,8	17,7	150	f)
100	30	50	60	2,2	6,8	9,9	128	d)
100	30	50	60	2,3	6,6	-	116	d)
100	30	50	60	2,4	6,6	17,7	150	b) e c)
100	30	50	60	2,4	6,6	23,0	152	b) c) e g)

a) não se verifica reprodutibilidade entre injeções para as medições potenciométricas, pois obtêm-se variações no sinal analítico superiores a $\pm 0,5$ mV; b) os sinais analíticos obtidos são reprodutíveis tanto para as medições potenciométricas como fotométricas; c) os sinais analíticos obtidos situam-se dentro do intervalo de resposta linear tanto para as medições potenciométricas como fotométricas; d) os sinais analíticos obtidos não se encontram dentro do intervalo de resposta linear para as medições fotométricas; e) verificam-se oscilações do sinal analítico entre injeções para as medições fotométricas; f) os sinais analíticos obtidos não se situam dentro do intervalo de resposta linear para as medições potenciométricas; g) aumentava o ruído da linha de base.

diminuição do ritmo de amostragem à medida que aumentava o volume de injeção. Em face das experiências realizadas, o volume de injeção escolhido para ensaios posteriores foi de 100 μ l, na medida em que o uso deste volume de injeção satisfazia tanto as medições potenciométricas como fotométricas.

O comprimento dos tubos de reacção, usados como zona de diluição ou de mistura após cada confluência, foi seleccionado em cada caso, de modo a proporcionar uma boa mistura entre os dois fluidos convergentes.

O comprimento do tubo de reacção L_1 , colocado antes da primeira confluência, é importante para a reprodutibilidade do sinal analítico obtido, quando o comprimento de L_1 é de 5 cm verifica-se uma diminuição da reprodutibilidade, enquanto que para o comprimento de 30 cm esta é aceitável. Também foi ensaiado para L_1 o comprimento de 100 cm, o qual implicava uma diminuição acentuada do ritmo de amostragem, no entanto a reprodutibilidade entre injeções era excelente. Resultando que se escolheu para o tubo L_1 um comprimento de 30 cm, na medida em que a sua finalidade era promover a dispersão do segmento de amostra intercalado pelo sistema de injeção no fluxo de água, fazendo aumentar ligeiramente o seu comprimento. Este alargamento do troço de amostra era desejável, pois diminuía as consequências de possíveis irregularidades nos caudais (devido ao uso da bomba peristáltica) que de outro modo se fariam sentir mais significativamente na detecção potenciométrica, resultando numa maior irreprodutibilidade dos sinais analíticos obtidos.

Após a confluência X, havia necessidade de promover uma mistura íntima entre a amostra e a solução adicionada por Q_2 . Obtinha-se assim nesta zona da montagem o ajuste de força iónica e a adição de uma solução de fundo de cloreto de amónio para estabilizar os potenciais de linha de base.

Ao variar o comprimento de L_2 (50, 90, 100 cm), verificou-se maior influência deste parâmetro no ritmo de amostragem do que no intervalo em que se verificava linearidade das rectas de calibração, tanto para a medição por

potenciometria como por fotometria de chama. Atendendo a que o ritmo de amostragem diminui com o aumento do comprimento de L_2 , foi escolhido o comprimento de 50 cm, na medida, em que se verificou que este comprimento era suficiente para promover uma mistura adequada, sem que se verificassem problemas na reprodutibilidade das medições potenciométricas (obtiveram-se variações do sinal analítico inferiores a $\pm 0,5$ mV). Um comprimento maior, levava a tempos de residência mais longos, diminuindo assim o ritmo de amostragem.

Como era previsível, alterações no comprimento de L_3 não influenciavam os resultados das medições potenciométricas, o mesmo não acontecendo para as medições por fotometria. Ao usar um tubo de teflon com 20 cm de comprimento, chegava ao detector um fluido pouco homogêneo, resultando uma oscilação do sinal analítico, que afectava a qualidade das determinações. Essa irreprodutibilidade dos sinais analíticos já não se verificava ao usar um comprimento de L_3 de 60 cm. No caso do comprimento de L_3 ser de 125 e 225 cm observava-se uma ligeira diminuição do ritmo de amostragem. Estabelecendo um compromisso entre a reprodutibilidade do sinal analítico e o ritmo de amostragem mais elevado, o comprimento de L_3 escolhido foi de 60 cm.

Os caudais Q_1 , Q_2 e Q_3 foram seleccionados de modo a condicionar a extensão da diluição e conseqüentemente a concentração de anião cloreto e catião sódio nos respectivos sistemas de detecção. Pela análise da Tabela 10.5.1, pode-se observar que era recomendável que o caudal depois da primeira confluência ($Q_1 + Q_2$) fosse inferior a $9,5 \text{ mL min}^{-1}$, caso contrário verificava-se um aumento no valor do limite inferior de resposta linear para as medições potenciométricas. Por outro lado, a soma dos caudais $Q_1 + Q_2$, também não deveria ser inferior a $6,0 \text{ mL min}^{-1}$ para não ocorrer diminuição do ritmo de amostragem.

Como foi referido anteriormente para a medição do sódio se efectuar dentro da zona de resposta linear do fotómetro era necessário efectuar nova diluição, o que se conseguiu por intermédio de uma segunda confluência, onde era adicionada água

desionizada. Era vantajoso aumentar o caudal de entrada no fotómetro, pois deste modo diminuía a altura dos picos e melhorava o ritmo de amostragem.

O valor da diluição da concentração de anião cloreto após a confluência X, era significativamente alterado pela razão entre o valor do caudal Q_1 e de Q_2 . Para estudar este efeito variou-se a razão Q_2/Q_1 entre 5 e 1,2. Tendo-se verificado, que para valores de razão entre Q_2/Q_1 situados até 3,0 a resposta do detector potenciométrico encontrava-se dentro da zona de resposta linear, o mesmo não acontecendo quando a razão Q_2/Q_1 era superior a 3,4, o que se devia à diluição excessiva que o anião cloreto sofria.

Estudou-se ainda a influência nas determinações fotométricas da variação da razão de caudais $Q_3/(Q_1 + Q_2)$ na confluência Y, que afecta fortemente a extensão da diluição que chega ao fotómetro, tendo-se verificado que dentro do conjunto de condições ensaiadas, valores para esta razão a partir de 1,6 eram suficientes para que a resposta obtida pelo detector fotométrico se situasse dentro da zona de resposta linear.

Em face dos resultados obtidos ao injectar soluções padrão de cloreto de sódio no intervalo de concentração de 5×10^{-4} a 3×10^{-3} M (Tabela 10.5.1), escolheram-se os parâmetros do sistema FIA que permitiam obter uma resposta dentro do intervalo de resposta linear, tanto para as medições potenciométricas como fotométricas, com os melhores ritmos de amostragem e melhor reprodutibilidade entre injeções. Os caudais usados foram $Q_1 = 2,4 \text{ ml min}^{-1}$, $Q_2 = 6,6 \text{ ml min}^{-1}$ e $Q_3 = 17,7 \text{ ml min}^{-1}$.

No canal Q_3 era favorável colocar um amortecedor de pulsos, sendo este formado por um tubo de teflon de 0,8 mm de diâmetro interno e com 2 metros de comprimento e colocado antes da confluência Y, tendo-se verificado que melhorava notoriamente a estabilidade do potencial da linha de base fornecido pelo detector tubular. A utilização de caudais superiores em Q_3 não se tornava viável, na medida em que aumentavam os pulsos do sistema devido à sobrepressão originada na

confluência X devido ao valor elevado dos caudais convergentes, resultando um fluxo pulsante que se mantinha, mesmo com a incorporação do amortecedores de pulsos, e como consequência a linha de base era muito instável, com oscilações superiores a 4 mV.

Em resumo, o sistema FIA desenvolvido para a determinação de anião cloreto e catião sódio em sopas instantâneas (Fig. 10.5.1) era basicamente constituído por um canal onde era injectada a solução padrão ou solução de amostra (com um volume de injeção de 100 μ l) preparadas conforme referido em 10.4, sendo submetida a uma primeira diluição na confluência X, onde era realizado o ajuste de força iónica com nitrato de amónio (0,1 M) e adicionado cloreto de amónio (2×10^{-5} M). A adição de uma concentração de fundo de anião cloreto tinha a finalidade de estabilizar os potenciais de linha de base fornecidos pelo detector tubular. Depois de uma ligeira dispersão no tubo de reacção L₂, efectuava-se a determinação da concentração de anião cloreto, quando o fluxo passava através do detector potenciométrico tubular. O eléctrodo de referência era colocado no módulo de suporte, (ver Capítulo 2) e a sua ligação à restante montagem FIA efectuada por intermédio de um canal lateral próximo do detector tubular, deste modo a ligação do eléctrodo de referência não alterava as características hidrodinâmicas do fluxo. Após sofrer nova diluição na confluência Y, o fluxo era encaminhado para o fotómetro de chama, para se efectuar a medição do teor em catião sódio. Desta forma a amostra era submetida a uma diluição real no interior da montagem devido ao recurso a duas zonas de confluência, e uma diluição aparente devido ao efeito de diminuição da sensibilidade por acção da diminuição do rendimento da nebulização, que viabilizava as medidas de catião sódio na zona de resposta linear do fotómetro de chama.

10.5.2 - Determinação do teor em anião cloreto e catião sódio em sopas instantâneas

A qualidade dos resultados fornecidos pela montagem FIA desenvolvida foi avaliada realizando a determinação dos teores em anião cloreto e catião sódio de 10 amostras de sopas e cremes instantâneos, existentes no mercado português. Os teores dos iões em estudo nas amostras, foram expressos em mg de anião cloreto por grama de sopa e mg de catião sódio por grama de sopa.

Na Fig. 10.5.2 pode-se observar o registo simultâneo da curva de calibração correspondente ao anião cloreto e da curva de calibração correspondente ao catião sódio, juntamente com uma série de amostras.

Os valores obtidos pela metodologia FIA desenvolvida, foram comparados com os fornecidos pelos métodos de referência. Para cada amostra fez-se a média de três determinações realizadas sobre a mesma toma de amostra e repetiu-se segundo ensaio efectuando novamente três determinações, partindo de nova toma de amostra. Constituindo a Tabela 10.5.2 os resultados obtidos pelos processos de doseamento referidos.

Uma recta de regressão $C_f = C_o + S C_r$, foi estabelecida entre os resultados obtidos pelos dois métodos, método FIA (C_f) e método de referência (C_r). A comparação dos dois métodos revela um bom acordo entre si, quer para as determinações de anião cloreto (Fig 10.5.3) quer para as de catião sódio (Fig 10.5.4). Obtiveram-se para o anião cloreto valores de 2,3 mg l⁻¹ para o C_o e 0,96 para o declive da recta (S) com um coeficiente de correlação de 0,997 correspondendo a erros de 0,42 e 2,36 % para os valores extremos de concentração de cloretos nas amostras. Enquanto para o catião sódio se obtiveram valores de 1,4 mg l⁻¹ para C_o e 0,96 para S, com um coeficiente de correlação de 0,997, correspondendo a erros de 0,5 e 2 % para os extremos de concentração de sódio nas amostras. Podendo-se concluir que tanto os resultados do

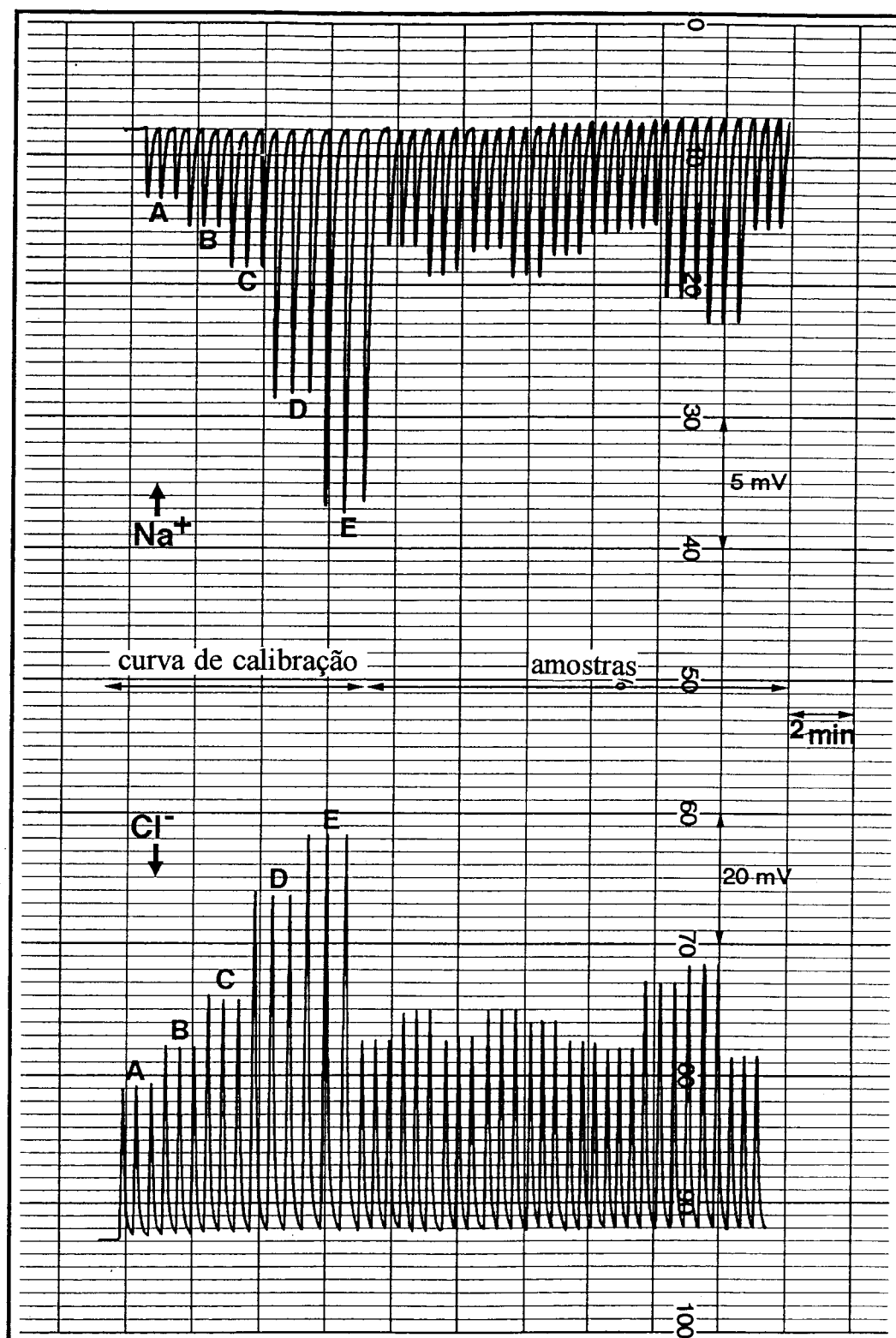


Fig. 10.5.2 - Registo de uma curva de calibração típica e de uma série de amostras, as soluções padrão injectadas tinham concentrações de (A) 5×10^{-4} M; (B) 7×10^{-4} M; (C) 1×10^{-3} M; (D) 2×10^{-3} M; (E) 3×10^{-3} M.

Tabela 10.5.2 - Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento do anião cloreto e do catião sódio pela metodologia FIA e pelo método de referência (MR) a).

CLORETO				SÓDIO							
1º ensaio		2º ensaio		1º ensaio		2º ensaio					
FIA ^{b)}	MR ^{b)}	desvio relativo (%)	FIA ^{b)}	MR ^{b)}	desvio relativo (%)	FIA ^{c)}	MR ^{c)}	desvio relativo (%)	FIA ^{c)}	MR ^{c)}	desvio relativo (%)
65,5	67,2	-2,5	67,4	67,2	0,3	49,1	48,1	2,1	50,0	50,4	-0,8
83,6	84,4	-0,9	83,1	82,9	0,2	62,1	63,5	-2,2	62,0	61,5	0,8
68,8	66,5	3,5	64,3	64,3	0,0	52,3	53,4	-2,0	52,0	54,9	-5,3
85,1	86,0	-1,0	81,9	82,4	0,6	69,7	69,9	-0,3	65,7	67,3	-2,4
73,8	77,1	-4,3	75,9	77,7	-2,3	58,0	56,6	2,5	60,7	60,6	0,2
68,2	68,3	-0,1	66,0	68,3	-3,4	46,8	48,4	-3,3	46,2	45,5	1,5
101,5	103,0	-1,5	101,8	102,5	-0,7	79,1	78,9	0,3	78,9	81,4	-3,1
114,9	118,0	-2,6	111,6	115,7	-3,5	91,4	92,5	-1,2	90,9	94,8	-4,2
60,6	60,9	-0,5	60,0	60,2	-0,3	45,0	45,4	-0,9	46,0	46,9	-1,9

a) O primeiro e o segundo ensaios foram realizados sobre a mesma amostra mas partindo de tomas diferentes, os resultados de cada ensaio foram obtidos a partir da média de três determinações realizadas sobre a mesma toma de amostra; b) mg de anião cloreto por grama de sopa; c) mg de catião sódio por grama de sopa.

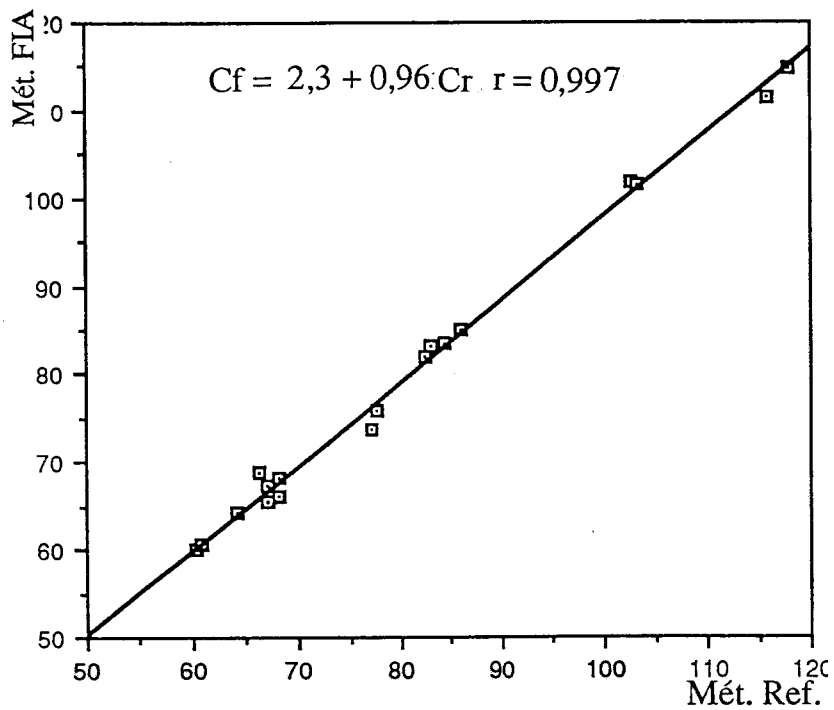


Fig. 10.5.3 - Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento do anião cloreto pela metodologia FIA e pelo processo de referência.

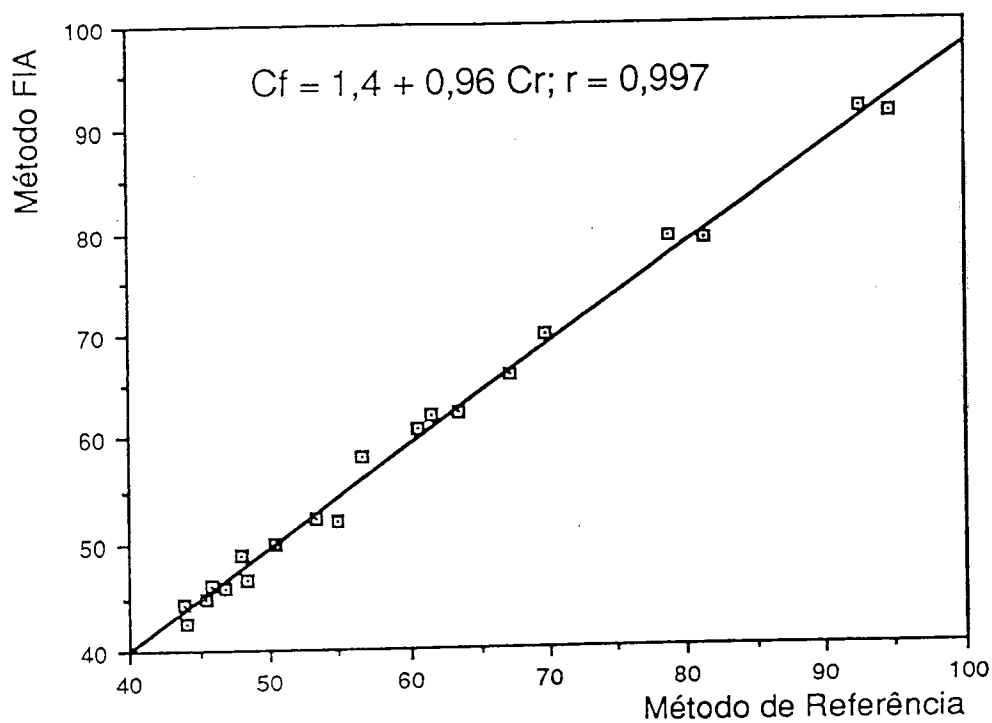


Fig. 10.5.4 - Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento do catião sódio pela metodologia FIA e pelo processo de referência.

doseamento de anião cloreto como de catião sódio estão em bom acordo com os obtidos pelos procedimentos de referência.

O ritmo de amostragem obtido foi de 150 amostras por hora para cada ião, correspondendo a um total de 300 determinações por hora, o que não tem comparação com o tempo que implica a realização dos processos de referência.

A precisão da metodologia desenvolvida foi estimada, calculando o desvio padrão relativo correspondente a 12 determinações consecutivas de cloreto e sódio (Fig. 10.5.5), em duas amostras com teores nestes iões próximos do valor médio do intervalo de concentrações considerado neste estudo. Os valores de desvio padrão relativo (expressos em percentagem) encontram-se na Tabela 10.5.3, sendo feita uma comparação com os valores obtidos para as mesmas amostras quando realizadas pelos métodos de referência.

10.6 - Conclusões

O uso de detectores tubulares sensíveis a anião cloreto, cuja construção e avaliação foi realizada no âmbito deste trabalho e se encontra descrita de forma detalhada no Capítulo 7, permitiu obviar grande parte das dificuldades associadas às determinações sequenciais, na medida em que eram acoplados de forma rígida à montagem FIA, não distorcendo as características hidrodinâmicas do fluxo e com a vantagem de não implicarem uma significativa alteração da composição da amostra.

A comparação dos resultados obtidos no método FIA com os obtidos pelos métodos de referência, confirma que esta técnica não produz apenas resultados que estão concordantes com os procedimentos oficiais, mas também com grande precisão e com um ritmo de amostragem muito mais elevado, permitindo efectuar

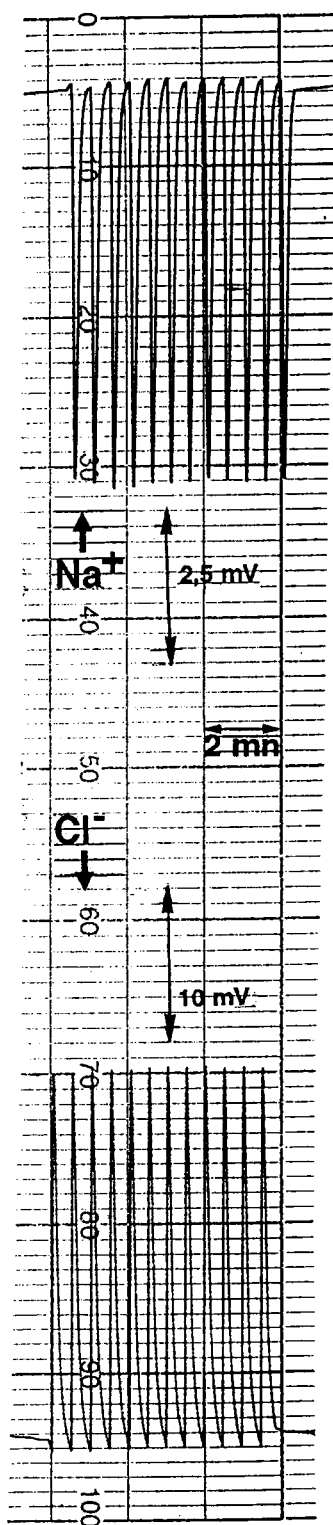


Fig. 10.5.5 - Doze determinações consecutivas de anião cloreto e de catião sódio na mesma amostra de sopa instantânea.

Tabela 10.5.3 - Cálculo do desvio padrão relativo correspondente a 12 determinações consecutivas de anião cloreto (I) e de cátion sódio (I) em duas amostras e comparação com os valores obtidos para os métodos de referência.

	CLORETO			SÓDIO				
	FLA ^{a)}	desvio padrão relativo (%)	MR ^{a)}	desvio padrão relativo (%)	FLA ^{b)}	desvio padrão relativo (%)	MR ^{b)}	desvio padrão relativo (%)
Amostra 1	83,1	0,4	82,9	1,0	61,5	1,0	62,0	0,5
Amostra 2	75,9	1,1	77,7	1,2	60,6	0,5	60,7	1,5

a) mg de anião cloreto por grama de sopa.

b) mg de cátion sódio por grama de sopa.

300 determinações por hora correspondentes a um ritmo de amostragem de 150 amostras no mesmo intervalo de tempo.

Também se verificou uma melhoria significativa na capacidade do sistema FIA ao realizar a determinação sequencial em vez de realizar a determinação de cada parâmetro separadamente.

10.7 - Referências Bibliográficas

- [1] Association of Official Analytical Chemists, AOAC (1984). Official Methods of Analysis, (14th Ed), Association of Official Analytical Chemists Inc. Arlington.
- [2] B. R. Chapman e I. R. Goldmith, *Analyst*, **107**, 1014 (1982).
- [3] L. Balulescu, *Food Technol.*, 38 (1985).
- [4] J.L.F.C. Lima e L.S.M. Rocha, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **38**, 127(1990).
- [5] A.N. Araújo e J.L.F.C. Lima, *J. Trace Elem. Electrolytes Health Dis.*, **3**, 97 (1989).
- [6] J.L.F.C. Lima, A.O.S.S. Rangel e M.M.S. Roque da Silva, *Ciência Téc. Vitiv.*, **9** (1-2), 12 (1990).
- [7] J.L.F.C. Lima e A.O.S.S. Rangel, *Am. J. Enol. Vitic.*, **41**, 4, 284 (1990).
- [8] J.L.F.C. Lima, A.O.S.S. Rangel e M.M.S. Roque da Silva, *Connaissance de la Vigne et du Vin*, **24**, 167 (1990).
- [9] A.O.S.S. Rangel, Tese de Doutorado "Aplicação da análise por injeção em fluxo (FIA) à determinação de constituintes em vinhos", Escola superior de Biotecnologia (UCP) pag. 124, (1991)

CAPÍTULO 11

DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE ANIÃO CLORETO E CATIÃO SÓDIO EM ÁGUAS POR FIA

11 - DETERMINAÇÃO SEQUENCIAL DE ANIÃO CLORETO E CATIÃO SÓDIO EM ÁGUAS POR FIA

11.1 - Introdução

A determinação dos aniões cloreto e sódio apresenta interesse tanto para as águas de consumo humano, como para as águas com fins agrícolas e industriais [1].

O elevado teor em iões cloreto e sódio nas águas para consumo humano, além do sabor desagradável que lhes confere, torna-as desaconselháveis para pessoas que sofram de hipertensão, já que o elevado teor em sal na alimentação é um dos factores desencadeadores da subida da pressão arterial em certos indivíduos sensíveis.

Para fins agrícolas, os teores em cloreto de sódio podem limitar certas culturas, pelo que tem interesse avaliar a qualidade das águas usadas com esta finalidade e que frequentemente são as águas provenientes de poços.

Na indústria, existe uma grande diversidade na utilização da água, o que implica critérios de qualidade muito diferentes para cada caso [2].

Para realizar a avaliação dos teores em anião cloreto e catião sódio pelos processos vulgarmente usados nos laboratórios que correntemente fazem estas determinações, é necessário efectuar um tratamento prévio das amostras, de modo a ajustá-las aos requisitos do sistema de medida. Este conjunto de operações a que as amostras devem ser submetidas previamente à realização das medidas,

necessariamente executado por pessoal especializado, constitui um processo bastante moroso e fastidioso que condiciona o tempo global da análise e também o seu custo.

O sistema descrito no Capítulo 10, desenvolvido para a determinação sequencial de anião cloreto e catião sódio em sopas instantâneas, pode ser usado para a determinação dos teores destes iões nouro tipo de amostras, como por exemplo amostras de água, desde que seja submetido a modificações que viabilizem a sua aplicação às amostras a analisar.

No desenvolvimento de uma montagem FIA tem particular importância as características físicas da matriz e a concentração a que se encontram as espécies a analisar. Deste modo, houve necessidade de adaptar a montagem desenvolvida no Capítulo anterior para realizar a determinação sequencial dos aniões cloreto e sódio em amostras de água.

Neste Capítulo, evidencia-se a possibilidade de adaptar uma montagem FIA para a determinação sequencial de anião cloreto e catião sódio em amostras de água, recorrendo à potenciometria para determinar os teores em anião cloreto das amostras, (utilizando o detector tubular de membrana cristalina homogénea sensível a anião cloreto, cujo processo de construção foi descrito no Capítulo 7), e à fotometria de chama para a determinação dos teores de catião sódio. Deste modo, desenvolveu-se um sistema que permita efectuar no sei interior todos os tratamentos de adequação da amostra a cada um dos sistemas de medida, sem necessitar de equipamento sofisticado de laboratório e com um ritmo de amostragem elevado.

11.2 - Parte Experimental

Os reagentes, soluções, instrumentação, material e dispositivos usados nas montagens FIA foram os referidos anteriormente nos Capítulos 2 e 10.

11.3 - Métodos de Referência

Para avaliar a qualidade dos resultados obtidos com a metodologia FIA desenvolvida, efectuou-se a sua comparação com os valores fornecidos pelos métodos de referência, para as mesmas amostras de água. O método da ASTM (American Society for Testing and Materials) para a determinação de catião sódio em águas, refere a fotometria de chama como processo de referência [3]. As medidas foram realizadas sobre amostras previamente diluídas na extensão necessária, (diferente para cada amostra e determinada por tentativas sucessivas), de modo a ajustar a respectiva composição ao intervalo de resposta linear entre o sinal analítico e a concentração, e assim permitir a leitura por interpolação na curva de calibração previamente obtida com soluções padrão de catião sódio.

Para a determinação dos teores em anião cloreto em águas a ASTM [3] recomenda o uso de titulações recorrendo à detecção visual do ponto final, usando soluções padrão de nitrato de mercúrio ou nitrato de prata. Também são referidos os métodos colorimétricos, para a determinação dos teores em anião cloreto em amostras com baixas concentrações neste ião. Para a realização deste trabalho, usou-se como processo de referência a titulação potenciométrica, em meio ácido, com uma solução padrão de nitrato de prata e usando um eléctrodo com membrana cristalina de Ag_2S [4].

11.4 - Resultados e Sua Discussão

11.4.1 - Montagem FIA usada

A experiência ganha no desenvolvimento da montagem descrita no Capítulo 10 repercutiu-se na metodologia seguida no desenvolvimento da montagem FIA para a análise de águas, resultando numa redução da experimentação necessária à optimização da mesma.

O objectivo de realizar as determinações sem necessidade de qualquer tratamento prévio das amostras de água, exigia a construção de uma montagem que permitisse realizar no seu interior todos os tratamentos de adequação da sua composição da amostra aos sistemas de medida. Tal como foi referido no Capítulo 10, estes tratamentos incluíam a diluição da amostra na extensão necessária para efectuar as medidas num intervalo de resposta linear e ainda, no caso da determinação por potenciometria, a adição do ajustador de força iónica e da concentração de fundo de ião principal.

Uma vez que o conteúdo dos iões a determinar em águas pode apresentar um amplo intervalo de valores, condicionado pelas diferentes origens das amostras, desenvolveram-se e optimizaram-se os parâmetros de um sistema FIA, de modo a proporcionar medidas sequenciais de ânion cloreto e catião sódio, para valores de concentração entre 5×10^{-4} M e 2×10^{-2} M, valores de concentração vulgarmente encontrados [1].

Tal como foi referido no Capítulo 10, as características dos dois sistemas de medida usados, (não destrutivas da potenciometria e destrutivas da fotometria de chama), implicam necessariamente a escolha deste último sistema de medida como detector de fim de linha, apesar de não ter sido possível usar a mesma montagem FIA que tinha sido usada para a determinação dos teores dos mesmos iões em sopas

instantâneas (Fig. 10.5.1, Capítulo 10). No entanto, não houve necessidade de repetir os ensaios de otimização para a determinação dos teores em anião cloreto, na medida em que o detector potenciométrico tubular apresenta um amplo intervalo de concentrações em que se observa uma resposta linear entre o potencial e o logaritmo da concentração, resultando que no intervalo de concentrações em que este ia ser usado e com os parâmetros do sistema anterior (ver Capítulo 10) se obtinha uma resposta para o anião cloreto, dentro da zona de resposta linear do detector, o mesmo não acontecendo para a detecção fotométrica do catião sódio.

Deste modo, tal como na montagem descrita no Capítulo 10, para efectuar o ajuste de força iónica em toda a extensão do segmento de amostra e ainda proporcionaram a estabilização da linha de base na medição potenciométrica, adicionou-se por intermédio de uma confluência, uma solução de nitrato de amónio 0,1 M e cloreto de amónio 2×10^{-5} M. O eléctrodo de referência foi igualmente colocado num canal lateral. Para eliminar o ruído eléctrico e deste modo melhorar a estabilidade da linha de base na determinação potenciométrica, incorporaram-se dois contactos de ligação à terra.

Para efectuar as medições por fotometria de chama, é necessário uma elevada diluição das amostras no interior da montagem. Atendendo a que os valores de concentração de catião sódio vulgarmente encontrados nas águas, são bastante mais elevados que o limite superior de resposta linear para este sistema de detecção. Impunha-se, por isso, realizar uma diluição bastante extensa no interior da montagem FIA. Para obter um elevado valor de dispersão com uma montagem relativamente simples, optou-se por incluir uma divisão de fluxo e impor uma elevada sobrepressão na entrada do nebulizador, estratégia referida anteriormente na literatura [5-7].

Assim, após a medição potenciométrica, o segmento de amostra era dividido em duas porções, sendo a divisão do fluxo efectuada com a utilização de uma peça em Y (normalmente usada como confluência), duma forma não convencional, como

é descrito em 2.1.3 (Capítulo 2). No ponto de junção dos três canais, parte da solução que aí chega é retirada para o esgoto através de um canal em que o sentido do fluxo é inverso dos restantes. Desta forma, ocorre neste ponto da montagem o fraccionamento do segmento de amostra, sendo uma parte encaminhada para o esgoto e a outra para uma segunda confluência, onde lhe é adicionado um elevado caudal de água, para obter uma sobrepressão na entrada do nebulizador e ainda promover uma diluição adicional, pois deste modo diminuía a quantidade de espécie a determinar que seguia para o fotómetro de chama, permitindo realizar uma diluição maior. A sobrepressão origina uma diminuição do rendimento da nebulização, que não é compensado pela maior quantidade de amostra que é introduzida no nebulizador por unidade de tempo, resultando assim numa significativa diminuição do sinal analítico.

A opção pela utilização da divisão de fluxo entre duas confluências afigura-se vantajosa para os níveis de diluição pretendidos para a determinação do catião sódio (Fig. 11.4.1). Os parâmetros da montagem FIA foram então optimizados de modo a permitir efectuar a determinação de anião cloreto e catião sódio no intervalo de concentração entre 2×10^{-4} M a 2×10^{-2} M.

Tal como foi referido no Capítulo 10, na detecção potenciométrica com o detector tubular sensível a anião cloreto o volume de injeção mais conveniente é de 100 μ l, para não comprometer a reprodutibilidade do sinal analítico (o que se verificava ao usar volumes de injeção menores) e obter os melhores ritmos de amostragem. No que refere aos valores de caudal Q_1 e Q_2 , estes foram seleccionados de modo a promover uma primeira diluição da amostra na confluência X e simultaneamente garantir que o caudal no detector tubular não fosse superior a $9,5 \text{ ml min}^{-1}$, pois para valores superiores observa-se um aumento do limite inferior de resposta linear do detector potenciométrico, inviabilizando assim a realização de determinações para os níveis mais baixos de anião cloreto. Também era importante que a diluição não fosse demasiado elevada, para realizar a

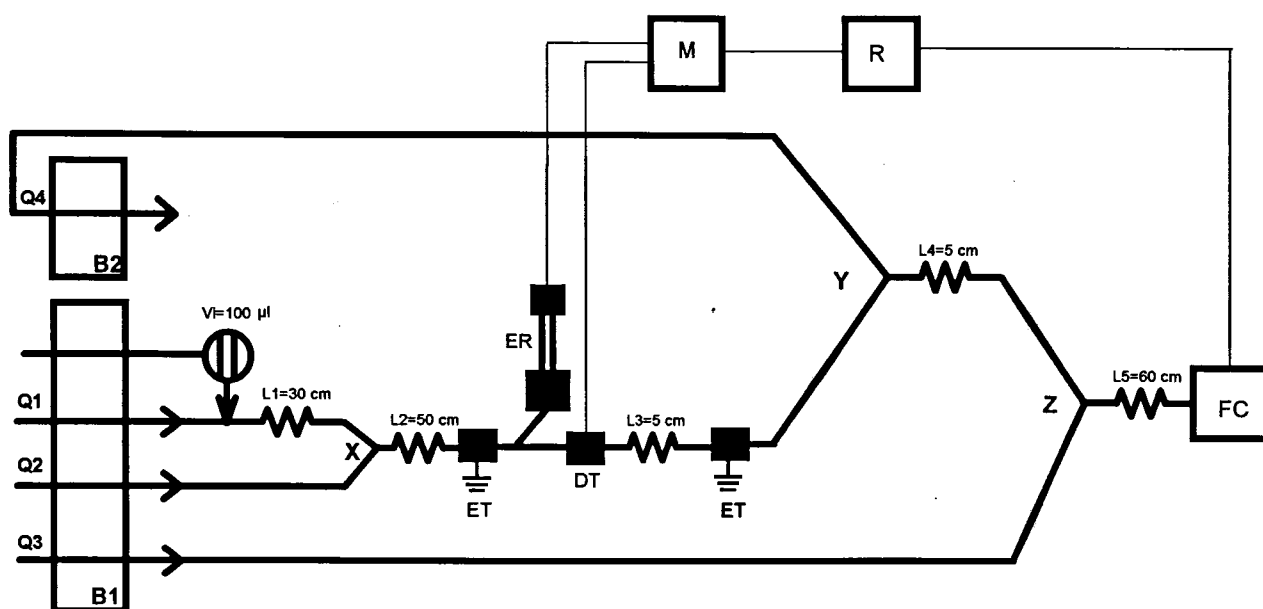


Fig. 11.4.1 - Montagem FIA usada na determinação simultânea dos iões cloreto e sódio em águas. V_i , volume de injeção; B_i , bombas peristálticas; L_i , comprimento do tubo de teflon (cm); Q_i , caudal (ml min^{-1}), $Q_1 = 2,4$; $Q_2 = 6,6$; $Q_3 = 21,0$ e $Q_4 = 7,3$; ER, eléctrodo de referência; DT, detector tubular; M decimilivoltímetro; R, registador; FC, fotómetro de chama; ET, contactos de ligação à terra; X e Z, confluências; Y, divisão de fluxo.

detecção potenciométrica dentro do intervalo de resposta linear. Por isso, escolheram-se os mesmos caudais para Q_1 e Q_2 que foram usados na montagem descrita no Capítulo 10, tendo sido respectivamente de $2,4 \text{ ml min}^{-1}$ e $6,6 \text{ ml min}^{-1}$.

No que respeita à detecção fotométrica, para a resposta do detector se situar dentro da zona de resposta linear usando um volume de injeção de $100 \mu\text{l}$, é necessário, como foi referido anteriormente, recorrer ao uso de um divisor de fluxo e de uma sobrepressão na entrada do nebulizador, para obter a diluição necessária.

A extensão da divisão da amostra em Y (Fig. 11.4.1), aumenta com o acréscimo da quantidade de solução que é retirada por Q_4 , resultando que o valor deste caudal tem efeitos significativos na diluição total da montagem. Para a selecção do caudal Q_4 , fixou-se o caudal Q_3 a $21,0 \text{ ml min}^{-1}$ e estudou-se o efeito na intensidade do sinal analítico fornecido pelo fotómetro de chama da variação do caudal Q_4 entre $8,4$ e $4,4 \text{ ml min}^{-1}$.

A selecção do caudal Q_3 ($21,0 \text{ ml min}^{-1}$) adicionado na confluência Z, visou impôr uma elevada sobrepressão na entrada do nebulizador para obter uma diminuição significativa do sinal analítico.

Verificou-se que quando os valores de Q_4 eram de $4,4$, $5,6$ e $6,6 \text{ ml min}^{-1}$, não se obtinha o nível de dispersão desejado. Ao injectar soluções padrão no intervalo de concentrações de 5×10^{-4} a $2 \times 10^{-2} \text{ M}$, a resposta do fotómetro de chama não se encontrava dentro do intervalo de resposta linear. Usando um caudal de Q_4 de $7,3 \text{ ml min}^{-1}$, o sistema FIA dilui cerca de 50 vezes e os sinais analíticos obtidos encontram-se dentro do intervalo de resposta linear.

Um valor de $8,4 \text{ ml min}^{-1}$ para o caudal Q_4 , implica uma grande diminuição dos sinais analíticos, devido a uma dispersão muito elevada do troço de amostra. Em face dos resultados obtidos, optou-se pela utilização de um caudal de $7,3 \text{ ml min}^{-1}$ para Q_4 .

Relativamente ao comprimento da tubagem, os 30 cm de L_1 garantiam uma pequena dispersão da amostra antes da confluência X, amortecendo os efeitos de

uma eventual irreprodutibilidade do processo de injeção na determinação potenciométrica. No que respeita à escolha do tubo de fluxo L_2 , um comprimento de 50 cm revelou-se suficiente para promover a mistura entre o segmento de amostra e a solução para ajuste de força iónica.

O comprimento dos tubos de fluxo L_3 (10 cm), L_4 (10 cm) e L_5 (60 cm) foi escolhido estabelecendo um compromisso entre a reprodutibilidade dos sinais obtidos e o ritmo de amostragem.

Em resumo, no sistema FIA desenvolvido, 100 μ l de amostra são intercalados no fluxo transportador (água) através da válvula de injeção, sendo o troço de amostra encaminhado para uma primeira confluência X, onde era realizado o ajuste de força iónica com nitrato de amónio 0,1 M e adicionado cloreto de amónio 2×10^{-5} M.

Depois da confluência X, vai ocorrer mistura entre os dois fluidos convergentes, ao longo do tubo de fluxo L_2 sendo então realizada a detecção potenciométrica de anião cloreto, usando o detector potenciométrico tubular. Depois de realizar a detecção potenciométrica, a qual não acarreta modificações profundas da amostra, uma parcela significativa do troço de amostra é retirada do sistema através de Q_4 , sendo a parte restante submetida a uma nova diluição na confluência Z e ao longo do tubo L_5 (60 cm). Esta era então encaminhada para o fotómetro de chama, com um caudal superior ao previsto para o funcionamento normal do aparelho. Desta forma a amostra é submetida a uma diluição real no interior da montagem e a uma diluição aparente no nebulizador, o que viabiliza as medidas de catio sódio na zona de resposta linear do detector.

11.4.2 - Aplicação a amostras de água

Com a montagem FIA desenvolvida é possível efectuar determinações num intervalo de resposta linear entre 5×10^{-4} e 2×10^{-2} M em cloreto de sódio e com um ritmo de amostragem de 130 amostras por hora para cada ião, correspondendo a 260 determinações por hora. Na Fig. 11.4.2 apresenta-se um registo FIA típico para uma série de padrões e amostras.

Os resultados obtidos na determinação sequencial de anião cloreto e de catião sódio pela metodologia FIA desenvolvida e pelos métodos de referência, em diversas amostras de água, que incluíam águas subterrâneas, águas de consumo e residuais, são apresentados na Tabela 11.4.1.

A comparação dos resultados obtidos pelo método de FIA e pelos métodos de referência (Fig. 11.4.3 e 11.4.4) revela um bom acordo entre as duas metodologias, tendo-se obtido para a determinação do anião cloreto valores de 0,9 mg l⁻¹ para o Co e 0,996 para S com um coeficiente de correlação de 0,9999. Enquanto para o sódio se obtiveram valores de 1,2 mg l⁻¹ para Co e 1,01 para S, com um coeficiente de correlação de 0,9998.

Embora para algumas amostras se tenham obtido desvios relativos de cerca de 10%, convém salientar que se trata de amostras que apresentam teores muito baixos nos respectivos iões a determinar e que os desvios absolutos entre as duas metodologias não ultrapassaram cerca de 2 mg l⁻¹.

A precisão das determinações foi estimada, calculando o desvio padrão relativo correspondente a 12 determinações consecutivas dos iões cloreto e sódio (Fig. 11.4.5). Fazendo-se uma comparação com os valores obtidos nos desvios padrão relativos (expressos em percentagem) para a metodologia FIA descrita e para os métodos de referência, em três amostras de água (Tabela 11.4.2), observa-se que a precisão dos resultados fornecidos é semelhante.

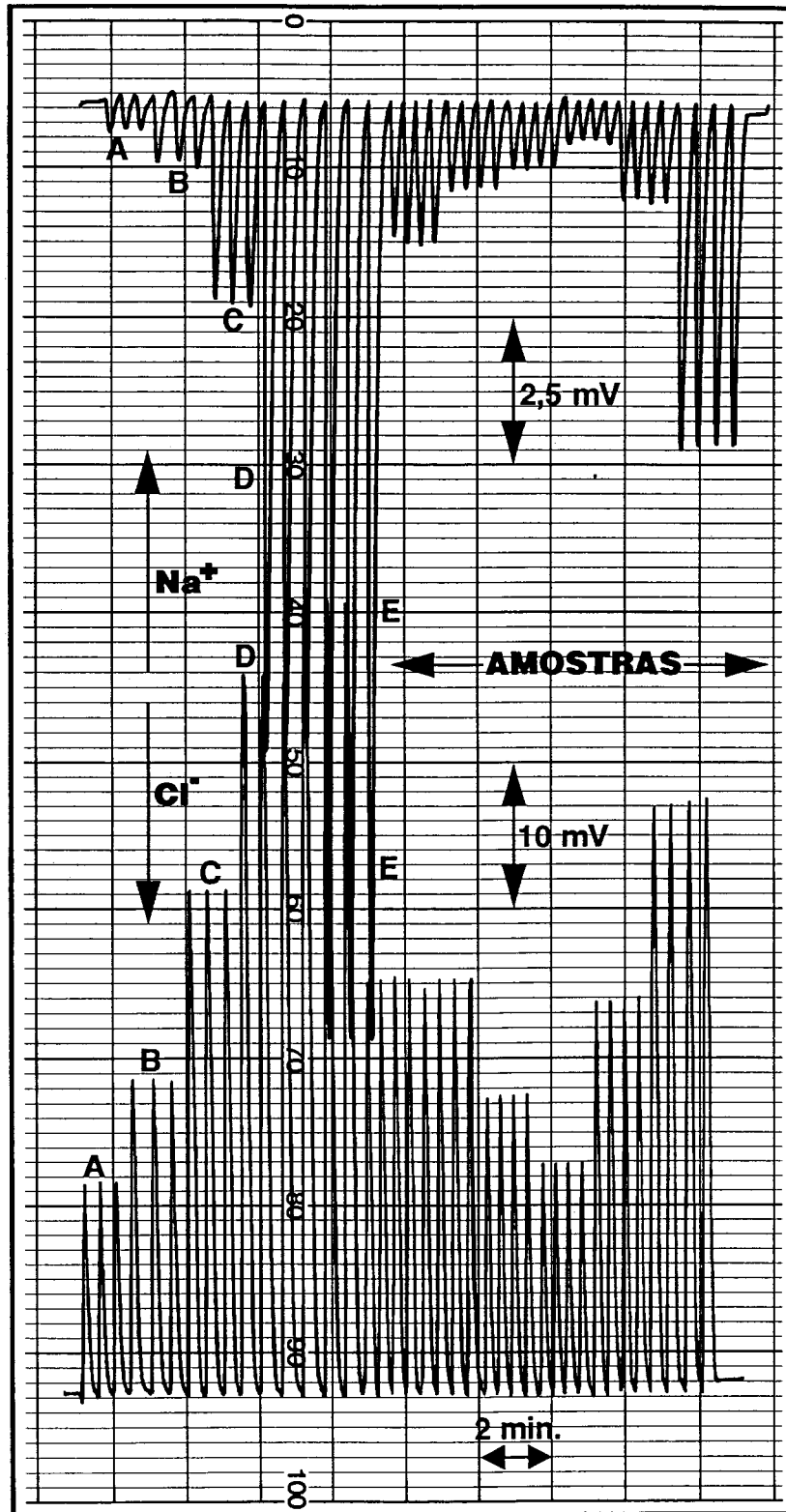


Fig. 11.4.2 - Registo FIA obtido na determinação de anião cloreto e catião sódio em amostras de água, correspondente à injeção de uma série de padrões: (A) $5 \times 10^{-4} \text{ M}$, (B) $1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, (C) $3,0 \times 10^{-3} \text{ M}$, (D) $1,0 \times 10^{-2} \text{ M}$, (E) $1,5 \times 10^{-2} \text{ M}$ e amostras de diversos tipos de água.

Tabela 11.4.1 - Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento do anião cloreto e do catião sódio pela metodologia FIA e pelo método de referência (MR) a).

CLORETO				SÓDIO			
FIA ^{b)}	MR ^{b)}	desvio absoluto	desvio relativo (%)	FIA ^{c)}	MR ^{c)}	desvio absoluto	desvio relativo (%)
32,9	35,0	-2,1	-5,6	22,1	24,2	-2,1	-8,7
30,3	28,6	1,7	5,9	18,4	19,3	-0,9	-4,7
165,4	164,9	0,5	0,3	123,4	122,3	1,1	0,9
59,7	59,8	-0,1	-0,2	29,6	31,6	-2,0	-6,3
32,0	31,6	0,4	1,3	21,1	22,1	-1,0	-4,5
21,1	20,2	0,9	4,5	12,3	13,8	-1,5	-10,9
51,7	49,4	2,3	4,6	32,9	32,1	0,8	2,5
175,1	174,4	0,7	0,4	258,1	262,9	-4,8	-1,8
256,0	254,9	1,1	0,4	233,8	231,1	2,3	1,2
27,1	25,0	2,1	8,4	17,0	18,9	-1,9	-10,0
235,4	237,4	-2,0	-0,8	203,2	201,3	1,9	-0,9
62,3	62,3	0,0	0,0	49,5	52,0	-2,5	-4,8

a) Os resultados de cada ensaio foram obtidos a partir da média de três determinações.

b) mg de anião cloreto por litro.

c) mg de catião sódio por litro.

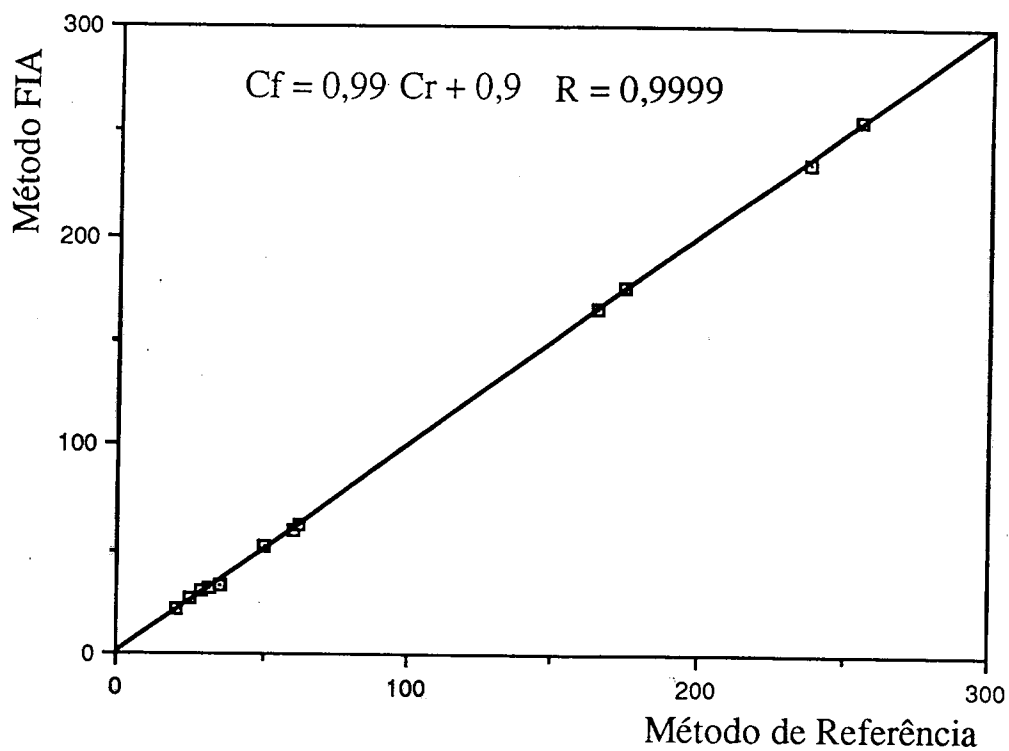


Fig. 11.4.3 - Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento do ânion cloreto pela metodologia FIA e pelo processo de referência.

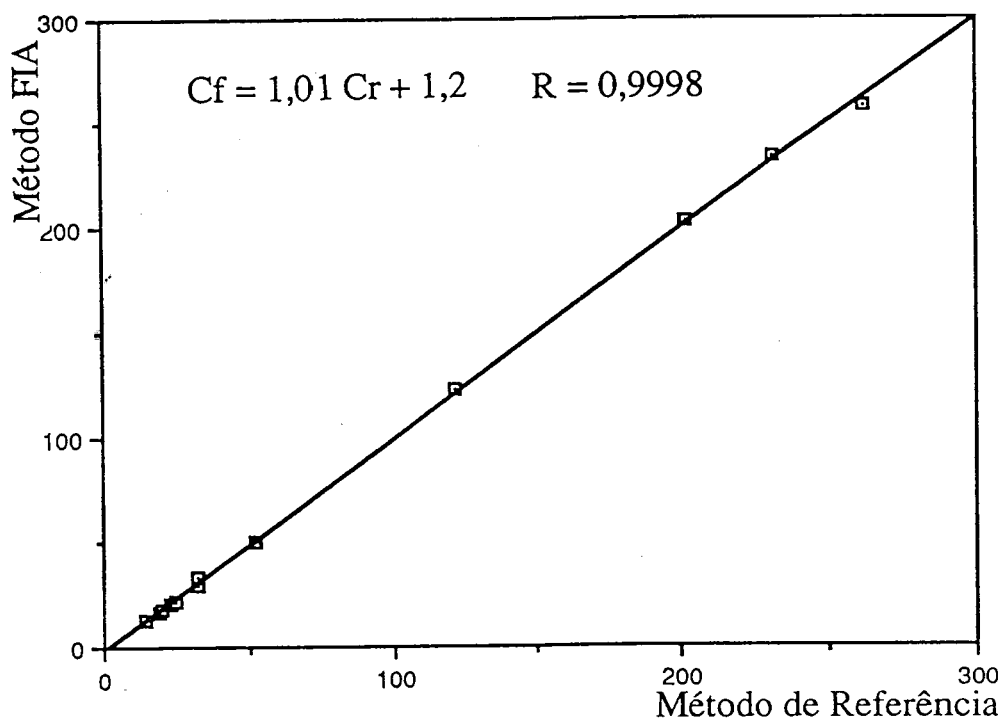


Fig. 11.4.4 - Avaliação comparativa dos resultados obtidos no doseamento do cátion sódio pela metodologia FIA e pelo processo de referência.

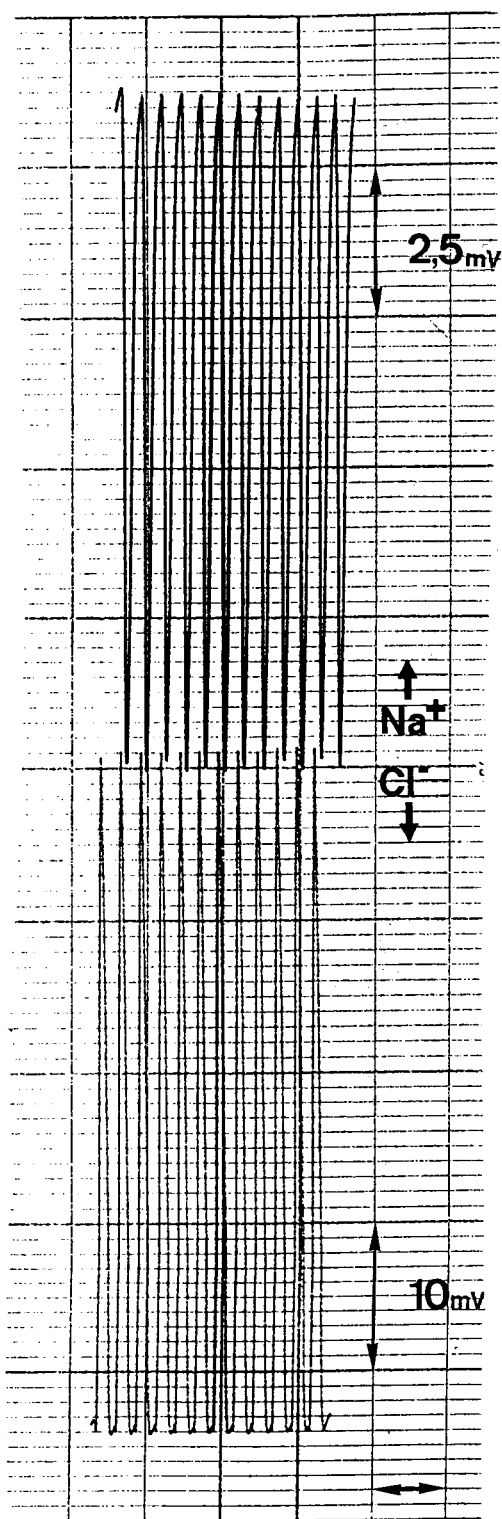


Fig. 11.4.5 - Registo FIA correspondente à avaliação da precisão da metodologia desenvolvida para a determinação de ânion cloreto e cátion sódio em que se efectuaram 12 injeções sucessivas de uma amostra de água com uma concentração de 251,6 mg de cloreto por litro e 235,6 mg de sódio por litro, tendo-se obtido um desvio padrão relativo respectivamente de 1,2 e 0,6 %.

Tabela 11.4.2 - Cálculo do desvio padrão relativo correspondente a 12 determinações consecutivas de anião cloreto e de catião sódio em três amostras e comparação com os valores obtidos para os métodos de referência.

CLORETO				SÓDIO			
FIA a)	desvio padrão relativo (%)	MR a)	desvio padrão relativo (%)	FIA b)	desvio padrão relativo (%)	MR b)	desvio padrão relativo (%)
34,1	2,5	35,1	0,4	22,9	3,1	23,5	0,6
169,6	0,9	164,7	0,9	124,3	1,1	124,0	1,9
251,6	1,2	250,9	2,2	235,6	0,6	233,5	0,6

a) mg de anião cloreto por litro.

b) mg de catião sódio por litro.

11.5 - Conclusões

O estabelecimento de uma montagem FIA com a localização sequencial de detectores, foi viabilizado pela construção de detectores potenciométricos tubulares de membrana cristalina homogênea, que foi realizada no âmbito deste trabalho, e que permitem a sua fixação à montagem de uma forma rígida e estável.

A metodologia FIA desenvolvida, permite efectuar a medida simultânea (sequencial) sobre a mesma amostra dos iões cloreto e sódio, de uma forma automática e constitui uma boa alternativa relativamente aos processos correntes em que a amostra é preparada numa forma discreta, uma vez que fornece resultados de qualidade semelhante com elevados ritmos de amostragem e sem necessidade de realizar qualquer pré-tratamento das amostras, pois a diluição e ajuste de força iónica são feitos no interior da montagem FIA.

11.6 - Referências Bibliográficas

- [1] E.D. Schroeder, "Water and Wastewater Treatment", McGraw-Hill, Inc. (1977).
- [2] E. Custódio e E. Diaz, "Calidad del Agua Subterrânea" em E. Custódio e M.R. LLamas, "Hidrologia Subterrânea", Omega, 2ª Edição, Barcelona (1993).
- [3] American Society for Testing and Materials, "*Annual Book of ASTM Standards*", D 1428-64 e D 512-67 Philadelphia (1979).
- [4] J. L. F. C. Lima e L. S. M. Rocha, *Int. J. Env Chem.*, **38**, 127 (1989).
- [5] J.L.F.C. Lima e A.O.S.S. Rangel, *Food Control*, 146-151 (1991).
- [6] J.L.F.C. Lima e A.O.S.S. Rangel, *Am. J. Enol. Vitic.*, **41**, 4, 284 (1990).
- [7] A.O.S.S. Rangel, Tese de Doutorado "Aplicação da Análise por Injecção em Fluxo (FIA) à Determinação de Constituintes em Vinhos", Escola Superior de Biotecnologia (UCP) pag. 124, (1991).

CAPÍTULO 12

CONCLUSÕES GLOBAIS

12 - CONCLUSÕES GLOBAIS.

Neste Capítulo, apresentam-se de forma resumida, as conclusões globais do trabalho desenvolvido, atendendo, a que ao longo de cada Capítulo desta dissertação, já se apresentou a discussão dos resultados parcelares e retiraram as respectivas conclusões.

O processo de construção utilizado na preparação dos ESIs baseados em membranas cristalinas homogéneas, obtidas por prensagem a elevadas pressões de misturas de sulfureto de prata com sulfuretos dos catiões ou sais de prata dos aniões, permitiu obter eléctrodos sensíveis aos catiões prata (I), cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) e aos aniões sulfureto, cloreto, brometo e iodeto. Este processo de construção de eléctrodos de configuração convencional é simples, económico, e versátil, obtendo-se eléctrodos com boas características de funcionamento, sendo muito semelhantes às que se encontram referidas na literatura, para os melhores eléctrodos sensíveis às mesmas espécies com membrana cristalina homogénea.

Durante o tempo em que decorreu este estudo, as características de funcionamento dos eléctrodos mantiveram-se inalteradas e estes apresentaram robustez e durabilidade. No entanto, a manutenção da reprodutibilidade e estabilidade de resposta destes ESIs depende das soluções em que são usados e do modo como se procede ao polimento das membranas e ao seu condicionamento.

A qualidade dos eléctrodos e a versatilidade do processo de construção permitiu a sua adaptação, à preparação de detectores potenciométricos tubulares para FIA, incorporando as mesmas membranas sensoras, e deste modo, obter

detectores tubulares sensíveis aos cátions prata (I), cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) e aos aniões sulfureto, cloreto, brometo e iodeto.

A avaliação das características de funcionamento dos detectores potenciométricos tubulares, foi feita incorporando-os em montagens FIA de baixa dispersão, tendo-se concluído, que estes apresentam características gerais de funcionamento semelhantes às dos eléctrodos de configuração convencional com o mesmo tipo de membrana sensora.

Paralelamente, para todos os detectores tubulares construídos, comparou-se, sempre que possível, os resultados obtidos, com os recolhidos na literatura. Atendendo, a que são muito reduzidas e pouco detalhadas as referências que é possível encontrar na literatura a detectores potenciométricos tubulares para FIA, baseados em membranas cristalinas homogéneas, também se fez a comparação com as características de funcionamento dos detectores tubulares de outros tipos, nomeadamente os baseados em eléctrodos de segunda espécie.

Os detectores tubulares construídos, quando comparados com os que se encontram referidos na literatura, incorporando igualmente membranas prensadas (somente para os iões cloreto, brometo, iodeto e cobre) evidenciam uma melhoria notória da velocidade de resposta e consequentemente do ritmo de amostragem. Adicionalmente, é de destacar a vantagem que representa, a forma simples como a membrana sensora pode ser retirada da montagem e renovada ou substituída por outra, sem ser necessário actuar sobre outros componentes do detector.

Comparando as características dos detectores tubulares construídos com os detectores tubulares de membrana cristalina heterogénea, que se encontram referidos na literatura (somente para os iões prata, brometo e iodeto), verificou-se que o uso de membrana cristalina homogénea, fornece detectores tubulares com zona de resposta linear mais ampla, maior ritmo de amostragem e vantagens relativamente à estabilidade ao longo do tempo, reprodutibilidade dos potenciais e durabilidade dos detectores.

Apesar do numero significativo de referências que se encontram na literatura, relativamente à construção e aplicação de detectores tubulares preparados a partir de um metal recoberto com um dos seus sais pouco solúveis e sensíveis aos catiões prata (I), cobre (II), chumbo (II) e cádmio (II) e aos aniões sulfureto, cloreto brometo e iodeto, estes apresentam os inconvenientes típicos dos eléctrodos de segunda espécie, que em alguns casos limitam o seu uso ou impõem o recurso a uma membrana de diálise para evitar o contacto directo das amostras com a superfície sensora. Resultando que são notórias as melhorias das características de funcionamento dos detectores potenciométricos tubulares de membrana cristalina homogénea, relativamente aos detectores tubulares de segunda espécie, apresentando estes últimos um ritmo de amostragem inferior e deslizamento do potencial da linha de base.

O uso da potenciometria e FIA, origina vantagens mútuas, atendendo, a que por um lado, os sistemas FIA resultam, muitas vezes, mais simples quando usam detectores potenciométricos, por exemplo, usufruindo da constância de sensibilidade dos ESIs num amplo intervalo de concentrações, evitando o recurso a grandes diluições no interior do sistema. Por outro lado, os detectores potenciométricos quando incorporados nas montagens FIA, revelam melhores características de funcionamento que quando usados em condições semelhantes em métodos convencionais, nomeadamente quanto à selectividade, pelo facto de as matrizes agressivas estarem pouco tempo em contacto com a membrana, diminuindo deste modo a extensão das interferências. Também se verifica melhoria na estabilidade, atendendo a que as medidas se efectuam a tempo constante e a membrana está em permanente condicionamento.

Os detectores potenciométricos tubulares construídos, pelo facto de apresentarem boas características de funcionamento e permitirem uma fixação rígida e mecanicamente estável às montagens FIA, permitiram reforçar as vantagens que origina o uso da potenciometria como processo de detecção para FIA.

Para evidenciar a aplicabilidade dos detectores potenciométricos tubulares construídos, desenvolveram-se montagens FIA, em que estes eram incorporados com a finalidade de efectuar o doseamento de componentes de produtos alimentares. Estas montagens FIA, utilizavam material e instrumentação analítica pouco complexa e tinham ainda como vantagem permitirem realizar, a um ritmo elevado, um grande número de determinações.

Os resultados obtidos pelas metodologias FIA desenvolvidas são de qualidade, pois são exactos e precisos. São exactos, porque se obteve uma boa concordância entre os resultados obtidos por FIA e os fornecidos pelos métodos de referência e são precisos, porque os ensaios de reprodutibilidade efectuados revelaram valores de desvio padrão tipicamente inferiores a 2%.

Os ritmos de amostragem que estes sistemas possibilitam são bastante elevados, sendo possível efectuar, entre 360 a 120 determinações por hora, geralmente sem necessidade de qualquer tratamento prévio. Este último aspecto, é particularmente importante e constituiu uma prioridade no desenvolvimento dos diversos sistemas FIA, sempre que possível construíram-se montagens, onde que todos os parâmetros foram ajustados para possibilitar a injeção directa das amostras no sistema, sendo as operações que permitiam a sua adequação ao sistema de medida efectuadas no interior da montagem.

O uso de detectores potenciométricos tubulares, em montagens FIA desenhadas para efectuar a análise de mais do que um componente sobre cada amostra introduzida no sistema, permitiu obviar grande parte das dificuldades associadas às determinações sequenciais, na medida em que eram acoplados de forma rígida à montagem FIA, não distorcendo as características hidrodinâmicas do fluxo e com a vantagem de não implicarem uma significativa alteração da composição da amostra.

A implementação de montagens em que se associa potenciometria e FIA, em laboratórios onde estas determinações são efectuadas correntemente, afigura-se

acessível, pois além de recorrer a equipamento versátil e económico os sistemas FIA resultam mais simples, por exemplo, usufruindo da constância de sensibilidade dos ESIs num intervalo amplo de concentrações, evitando o recurso a grandes diluições no interior do sistema.