



CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM ELÉCTRODO SELECTIVO DE SULFURETO/CATIÃO PRATA(I) COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA

Descreve-se a construção de um eléctrodo selectivo constituído por uma fina camada de sulfureto de prata(I) aplicada sobre uma base de resina condutora de prata, bem como as experiências realizadas com o fim de determinar a qualidade da respectiva resposta a catião prata(I) e anião sulfureto. Os resultados obtidos permitem concluir que o eléctrodo construído tem características de funcionamento semelhantes às dos eléctrodos comerciais Orion 94-16A e Philips 1S550Ag/S.

1 — INTRODUÇÃO

A aplicação de eléctrodos selectivos de iões para variados fins analíticos (águas, poluição, soros biológicos, controle industrial, etc.) e, paralelamente, a investigação fundamental neste campo, têm-se desenvolvido imenso desde cerca de 1965, quando surgiram os primeiros eléctrodos selectivos comercializados, na Hungria, desenvolvidos a partir de trabalhos de Pungor. O número e diversidade de objectivos dos livros publicados sobre o assunto nestes últimos anos (por exemplo [1-5]) dão a medida exacta do grau de desenvolvimento atingido e da variedade de aplicações dos eléctrodos selectivos.

Em virtude das dificuldades de obtenção, no nosso país, de unidades comerciais, e do seu elevado custo (actualmente de dez a vinte mil escudos por unidade), tem-se vindo a estudar, neste Departamento, processos de construção simples de eléctrodos selectivos, que possam ser realizados mesmo em laboratórios sem grandes recursos técnicos. Começou-se por dominar a técnica de preparação de eléctrodos com o sensor disperso em membrana de PVC, tendo-se, por exemplo, desenvolvido um eléctrodo selectivo de periodato [6], segundo a técnica de construção de MOODY e THOMAS [7,8].

Pese embora a facilidade de construção dos eléctrodos de membrana plástica, são, sem dúvida, os eléctrodos de membrana cristalina (no sentido definido nas referências [9,10]) aqueles que têm sido mais largamente utilizados. Este facto resulta não só do interesse analítico das espécies primárias para as quais se podem construir eléctrodos selectivos deste tipo, mas, também, de estes eléctrodos apresentarem características mecânicas (robustez, durabilidade, etc.) e de selectividade superiores aos de membrana plástica. Na construção de eléctrodos de membrana cristalina heterogénea [9,10] têm sido utilizadas várias técnicas, em que se empregaram suportes diversos: parafina [11], borracha de silicone [12], polietileno [13], pasta de grafite com nujol ou parafina [14] e grafite hidrofobizada na qual o sensor é aplicado por compressão [15,16]. Usam-se, também, eléctrodos de membrana cristalina homogénea [9,10] em que se utiliza uma técnica de prensagem para aglutinar o sensor sólido [17-19]. Por vezes, estes processos de construção requerem aparelhagem especializada e levantam certas dificuldades técnicas, o que constitui obstáculo à sua utiliza-

ção generalizada. Recentemente OLSON [20] utilizou uma resina condutora à base de prata como suporte do sensor sólido, na preparação de um eléctrodo de membrana cristalina heterogénea sensível a cobre (II); este foi utilizado com êxito como indicador de titulações potenciométricas, não tendo sido, porém, efectuada uma avaliação completa das suas características de funcionamento.

Como este processo de preparação de eléctrodos de membrana cristalina pareceu ser simples, rápido e económico, foi decidido utilizá-lo, neste Departamento, para diversificar o trabalho que se tem vindo a realizar sobre a construção de eléctrodos selectivos. A fim de estudar a utilização de resinas condutoras como suportes de sensores sólidos, e de avaliar as características dos eléctrodos selectivos construídos segundo esta técnica, tem-se entre mãos trabalho de preparação e análise de funcionamento de eléctrodos deste tipo, sensíveis a diversas espécies, que foi já objecto de uma comunicação prévia [21]. Neste artigo, descreve-se o trabalho de construção e avaliação de um eléctrodo sensível ao catião prata(I) e ao anião sulfureto, com sensor de sulfureto de prata(I), a substância geralmente utilizada como sensor dos referidos iões (por exemplo, [17-19]). O estudo da resposta do eléctrodo foi feita em paralelo com o de algumas unidades comerciais disponíveis, com o fim de se poder avaliar comparativamente as características do eléctrodo construído à base de resina condutora com as dos eléctrodos comerciais, e concluir se o eléctrodo obtido constitui uma alternativa aceitável para estes.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1. — APARELHAGEM E ELÉCTRODOS

As determinações de diferença de potencial foram efectuadas com um decimilivoltímetro marca Orion, modelo 801A (sensibilidade $\pm 0,1$ mV), com acessórios (comutador modelo 605 e impressor modelo 951).

Para avaliação comparativa da resposta dos eléctrodos preparados usaram-se eléctrodos comerciais de membrana homogénea sensíveis a catião prata (I)/anião sulfureto, das marcas Orion (modelo 94-16A) e Philips (modelo IS550 Ag/S), tendo-se seguido as indicações dos fabricantes quanto à montagem dos eléctrodos e seu manuseamento [22,23].

Como eléctrodo de referência foi utilizado um eléctrodo de AgCl/Ag de dupla junção (Orion, modelo 90-02-00), com solução de KNO_3 a 10% («outer filling solution», marca Orion 90-00-03) no compartimento exterior e «inner filling solution», marca Orion 90-00-02, no interior.

As titulações de sulfureto foram efectuadas utilizando uma bureta de pistão da marca Metrohm, modelo E415, e uma célula de titulação de paredes duplas, marca Metrohm, modelo EA880T.

As medições de diferença de potencial foram realizados em vasos de paredes duplas, nos quais se manteve a temperatura de $25,0 \pm 0,2^\circ \text{C}$, mediante circulação de água termostatada para esta temperatura por meio de um regulador termostático (marca Grant, modelo SU6). Nas medições realizadas em soluções de sulfureto fez-se borbulhar uma corrente de azoto na solução para manter a atmosfera inerte.

2.2. — REAGENTES E SOLUÇÕES

Utilizaram-se reagentes de qualidade «p.a.» ou semelhante, sem terem sido submetidos a qualquer purificação adicional: hidróxido de sódio e sulfureto de sódio (Merck), ácido ascórbico (B.D.H.), nitrato de prata (Panreac) e nitrato de potássio (Carlo Erba). A água usada na preparação de todas as soluções foi desionizada e bidestilada.

As soluções padrões de nitrato de prata(I) foram obtidas a partir de uma solução mais concentrada, preparada a partir de ampolas de Titrisol (Merck). As soluções padrões de sulfureto (todas elas 1M em NaOH e contendo 20g/dm^3 de ácido ascórbico) 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 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ $0,1000 \pm 0,0005$ M (padrão Orion 94-82-06). O ponto final destas titulações foi determinado por uma variante simplificada do método de GRAN [24], em que se usou «Gran's Plot Paper» (Orion 90-00-01), com correcção de 10% para a variação de volume [25,26].

2.3. — CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS

PREPARAÇÃO DO SENSOR. O sulfureto de prata(I) utilizado como sensor foi obtido por um processo análogo ao descrito por RUZICKA [15]. A uma solução

de AgNO_3 aproximadamente 0,1 M adicionou-se, com agitação enérgica, igual volume de uma solução de Na_2S aproximadamente de igual concentração. Deixou-se o precipitado formado em agitação durante algum tempo; em seguida lavou-se várias vezes com água desionizada e destilada e filtrou-se. O sólido obtido foi seco durante 24 horas em estufa a cerca de 100°C ; depois, foi triturado e deixado a secar na estufa durante mais 24 horas.

CONSTRUÇÃO DOS ELECTRODOS. A resina condutora utilizada como suporte (EPO-TEK 410) foi aplicada no extremo de um tubo (ver adiante a observação sobre o material deste) aberto, de cerca de 15 cm de comprimento, formando, no interior do tubo, um cilindro com cerca de 0,5 cm de altura; a essa camada de resina foi fixado, pelo interior do tubo, o condutor central de um cabo eléctrico blindado, para estabelecer o contacto eléctrico com o exterior. Esta montagem foi colocada numa estufa a 100°C durante uma hora, o que provoca o endurecimento da resina.

Depois de preparado o suporte de resina condutora desta forma, aplicou-se sobre ele mais uma camada fina de resina, cujo exterior se forrou completamente com sulfureto de prata(I); em seguida, colocou-se o eléctrodo na estufa a 100°C durante mais uma hora.

Por fim, fechou-se com Araldite o outro extremo do tubo, ainda mantido aberto, de forma a encerrar o tubo e fixar mais facilmente o cabo condutor.

MATERIAL DO CORPO DO ELÉCTRODO. Utilizaram-se na construção dos eléctrodos tubos de vidro ou de perspex. Verificou-se que este último material era preferível, uma vez que a aderência da resina ao tubo de vidro nem sempre é perfeita, o que provoca, por vezes, infiltração da solução, que se verificou afectar o funcionamento dos eléctrodos. Este efeito é particularmente notório quando se mantêm os eléctrodos com corpos de vidro em contacto com soluções fortemente alcalinas durante longos períodos de tempo, sendo devido, possivelmente, ao ataque do vidro pelo hidróxido em solução.

2.4. — AVALIAÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Os eléctrodos construídos foram avaliados quanto à sua resposta a catião prata(I) e anião sulfureto, para o que se fez o traçado experimental das curvas de

calibração correspondentes e de curvas de variação do potencial com o tempo quando os eléctrodos eram retirados de uma solução para outra do mesmo ião, análoga quanto a condições de meio, mas de concentração de espécie activa diferente.

RESPOSTA AO CATIÃO PRATA(I). As curvas de calibração foram obtidas efectuando medições de diferença de potencial entre o eléctrodo indicador e o eléctrodo de referência quando mergulhados sucessivamente em diversas soluções de diferentes concentrações (crescentes) de catião prata(I). Para a zona de concentrações mais baixas, manteve-se o eléctrodo mergulhado numa solução a que se ia adicionando nitrato de prata(I) de uma microbureta, lendo-se a diferença de potencial após cada adição.

Usaram-se ou soluções puras de nitrato de prata(I) preparadas por diluições sucessivas de uma solução padrão de AgNO_3 0,1000 M (Titrisol Merck) ou soluções de mesmo composto com a força iónica ajustada com KNO_3 a $I = 1,0$ M (preparadas também a partir de Titrisol Merck). Os ensaios foram efectuados num gobelé de plástico encaixado num invólucro, especialmente construído, onde circulava água para termostatação a $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

Para os ensaios efectuados com soluções de força iónica não ajustada, os valores da actividade foram obtidos multiplicando os valores das concentrações pelos coeficientes de actividade calculados pela equação de Debye-Huckel simplificada

$$-\log f_i = \frac{0,51 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}$$

em que I é a força iónica (M), Z_i é a carga do ião e f_i o respectivo coeficiente de actividade. Esta expressão é válida para valores de $I \leq 0,1$ M, sendo o seu uso aceitável na situação presente já que, como se mencionou atrás, as soluções puras de AgNO_3 usadas foram obtidas por diluição de uma solução 0,1 M. Como habitualmente, as escalas de actividades das figuras são logarítmicas.

A resposta ao catião prata(I) dos eléctrodos construídos foi determinada simultaneamente com a dos eléctrodos comerciais de sulfureto de prata(I) Orion 94-16A e Philips IS550 Ag/S (o comutador de eléctrodos Orion 605, acoplado ao milivoltímetro 801A, permite medir sucessivamente as diferenças

de potencial entre vários eléctrodos mergulhados numa solução e um mesmo eléctrodo de referência); fizeram-se, também, algumas determinações em simultâneo com um eléctrodo de marca Radiometer Selectrode F3012, activado com "silver selectrode-powder" 541915.

RESPOSTA AO ANIÃO SULFURETO. A resposta dos eléctrodos de sulfureto de prata(I) ao sulfureto é devida só à actividade do anião sulfureto em solução; as actividades das espécies protonadas, hidrogenossulfureto e sulfureto de hidrogénio, não contribuem para a resposta. Este facto obriga a que as determinações sejam feitas a pH constante, para garantir que a fracção de sulfureto total na forma de sulfureto livre tenha sempre o mesmo valor. Além disso, 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 [27], é necessário adicionar um antioxidante às soluções; tem-se utilizado para este fim ácido ascórbico (por exemplo, [27-30]).

Por estas razões, os ensaios para estudo da resposta dos eléctrodos ao anião sulfureto foram realizados com soluções 1 M em NaOH que continham 20g/dm³ de ácido ascórbico; estas condições foram utilizadas num estudo recente sobre o eléctrodo Orion 94-16A [27]. O grau de eficiência antioxidante do ácido ascórbico nestas condições foi avaliado experimentalmente e mostrou-se satisfatório (ver a discussão acerca da fig. 4).

Para o traçado das curvas de calibração adoptou-se um procedimento experimental análogo ao usado nas calibrações com catião prata(I); os eléctrodos preparados foram ensaiados em paralelo com o eléctrodo Orion 94-16A.

CURVAS DE VARIAÇÃO DE POTENCIAL COM O TEMPO. Foram obtidas com auxílio do impressor Orion 951 acoplado ao milivoltímetro 801A, o qual permite registar as leituras deste último a intervalos de tempo regulares (intervalo mínimo, 6 segundos; quando necessário, registaram-se valores a intervalos mais curtos accionando manualmente o impressor).

2.5 — CÁLCULOS

Os valores dos potenciais normais, E^0 , e do declive ($s = 2,303 RT/z_x F$) na equação de Nernst

$$E_x = E_x^0 + (2,303 RT/z_x F) \log a_x$$

foram obtidos, a partir dos valores colhidos nas calibrações, por regressão linear realizada com uma calculadora Texas TI-59, acoplada ao respectivo impressor Texas PC100A ou B. O coeficiente de correlação R apresentado com os valores para indicar o grau de perfeição conseguido nos ajustes é a grandeza fornecida pelos programas de regressão linear daquelas calculadoras (31)

$$R = \text{declive} \times \frac{\sigma_{a_i}}{\sigma_{E_i}}$$

em que σ_{a_i} e σ_{E_i} são os desvios padrões das actividades e dos potenciais relativamente à recta ajustada. Os valores de declives e potenciais normais apresentados adiante como característicos dos eléctrodos preparados são valores médios referentes a diversas unidades. Os valores foram obtidos do seguinte modo: tendo-se calibrado cada unidade repetidas vezes, fez-se uma análise estatística dos resultados, de modo a obter a média e o desvio padrão de cada um dos dois parâmetros para essa unidade; de posse destes valores para as diversas unidades, calculou-se [32] a respectiva média pesada com pesos inversamente proporcionais à variância

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

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

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

Na Tabela 3 exemplifica-se este cálculo, detalhando os resultados respectivos para um dos casos.

Os valores experimentais de potenciais normais, obtidos por ajuste de regressão linear, são referidos ao eléctrodo de referência utilizado; para obter valores referidos ao eléctrodo normal de hidrogénio (ENH), adicionou-se-lhes a correcção + 242,0 mV, o potencial do eléctrodo de referência utilizado em relação ao ENH.

Para os valores de potenciais normais determinados em ensaios efectuados a força iónica $I = 1$ M (fixada por adição de KNO_3) fez-se uma correcção adicional para força iónica nula. Da expressão

$$\begin{aligned} E &= E^0 + s \log (f_{\text{Ag}^+} \times C_{\text{Ag}^+}) = \\ &= E^0 + s \log f_{\text{Ag}^+} + s \log C_{\text{Ag}^+} = \\ &= E^{0'} + s \log C_{\text{Ag}^+} \end{aligned}$$

em que s é o declive, $E^{0'}$ é o potencial formal (normal) determinado experimentalmente, E^0 é o potencial normal ($I=0$) e f_{Ag^+} é o coeficiente de actividade, conclui-se que

$$E^0 = E^{0'} - s \log f_{\text{Ag}^+}$$

pelo que o valor obtido deve ser corrigido por adição da parcela $-s \log f_{\text{Ag}^+}$. Não se encontrou tabelado na literatura qualquer valor para f_{Ag^+} a $I = 1$ M, mas apenas o valor $f_{\pm} = 0,429$ referente a uma solução de AgNO_3 1 M (33); para valores da força iónica até 0,2 M é $f_{\text{Ag}^+} = f_{\text{NO}_3^-}$ (45); admitindo que esta igualdade se mantém, aproximadamente, quando $I = 1$ M, será

$$f_{\text{Ag}^+} \cong f_{\text{NO}_3^-} \cong \sqrt{f_{\text{Ag}^+} \times f_{\text{NO}_3^-}} \cong f_{\pm},$$

pelo que se usou $f_{\text{Ag}^+} \cong 0,429$ (para $I = 1$ M). Com este valor e $s = 58,3$ mV/década, o valor médio de declive obtido para os electrodos preparados, obteve-se para a correcção o valor $-s \log f_{\text{Ag}^+} = 21,4$ mV.

Para os valores de potenciais normais determinados em ensaios efectuados em NaOH 1M (e ácido ascórbico 20 g/dm³) não se fez qualquer correcção de força iónica, devido à dificuldade em a calcular.

3 — RESULTADOS

Nas figs. 1 e 3 apresentam-se resultados típicos de curvas de calibração obtidas para resposta do electrodo ao catião prata(I) e ao anião sulfureto, respectivamente.

Nas figs. 2 e 5 apresentam-se curvas típicas obtidas no estudo da variação no tempo do potencial do electrodo quando se muda a solução em que este está mergulhado para outra com diferente concentra-

ção da espécie activa. As figuras referem-se, respectivamente, a respostas a catião prata(I) e sulfureto. A fig. 4 ilustra a eficiência do ácido ascórbico como antioxidante da oxidação do sulfureto pelo oxigénio atmosférico.

Na Tabela 1 incluem-se resultados típicos obtidos na comparação das respostas ao catião prata(I) de duas unidades preparadas com a de um electrodo Orion 94-16A.

Nas Tabelas 2 e 4 apresentam-se resultados típicos obtidos na avaliação da variação com o tempo das respostas a, respectivamente, catião prata(I) e anião sulfureto de unidades construídas. Incluem-se os parâmetros (declive, s , e potencial normal experimental, E^0), das calibrações obtidas em diversos momentos, bem como os valores do coeficiente de correlação para os ajustes respectivos; apresentam-se, também, as respostas dos electrodos para concentrações da espécie activa iguais a $1,00 \times 10^{-2}$ M. Na Tabela 3 ilustra-se a reprodutibilidade obtida na preparação de diferentes unidades, apresentando os parâmetros das calibrações de resposta ao catião prata(I) obtidas com quatro unidades. Ilustra-se, ainda, o processo de cálculo de médias pesadas dos referidos parâmetros, referido em 2.5, que permitiu obter os valores finais usados na discussão a seguir. Na Tabela 5, apresentam-se resultados do mesmo tipo para resposta ao anião sulfureto; para abreviar, apresentam-se apenas os valores médios dos parâmetros e respectivos desvios padrões.

Os resultados incluídos nas Tabelas 1 a 5 foram obtidos sobre nove das unidades preparadas, identificadas por letras (A a I).

4 — DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Após se ter obtido experiência prática, o processo descrito permitiu obter unidades de qualidade reprodutível (para avaliar o grau de reprodutibilidade atingido podem-se comparar os resultados paralelos referentes a duas ou mais unidades diferentes, apresentados nas Tabelas 1 a 5). Verificou-se que para se obter boa qualidade de resposta (medida pela proximidade dos valores dos parâmetros das calibrações — declive, s , e potencial normal, E^0 — relativamente aos teóricos) e longa durabilidade dos electrodos (medida pela manutenção das características da resposta, isto é, dos valores dos parâmetros das cali-

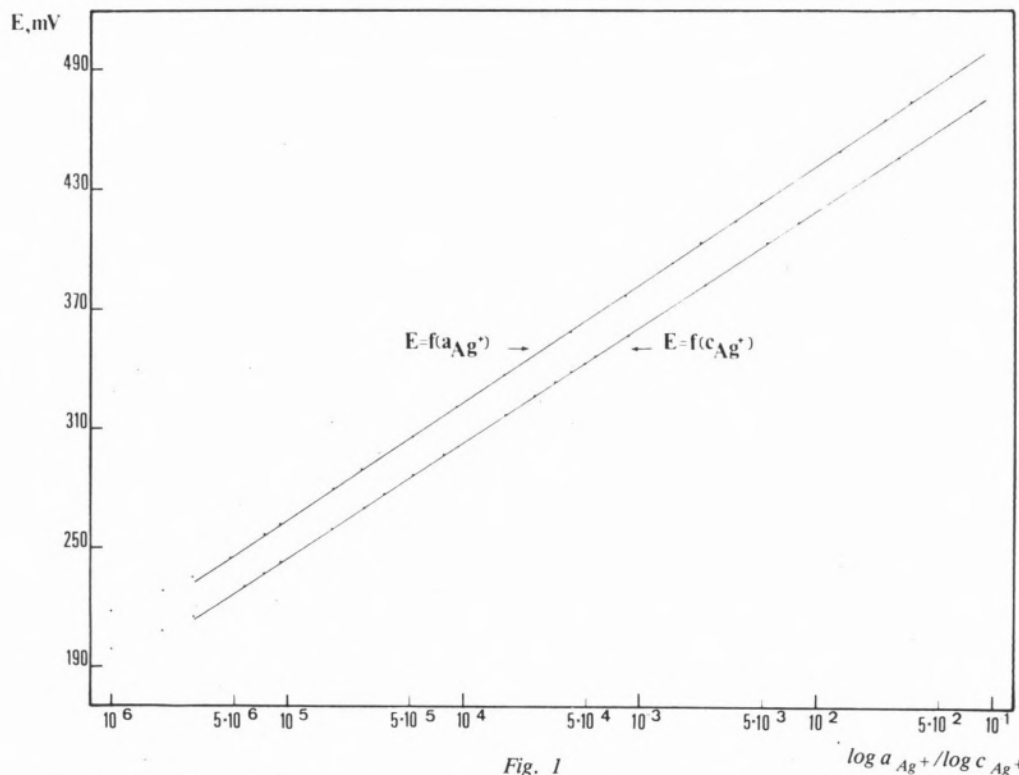


Fig. 1
Rectas de calibração típica para a resposta ao catião prata(I) do eléctrodo de sulfureto de prata(I) de resina condutora. A recta $E = f(a_{Ag^+})$ foi obtida com soluções puras de $AgNO_3$; a recta $E = f(c_{Ag^+})$ com soluções de $AgNO_3$ com força iónica $I = 1\text{ M}$ ajustada com KNO_3 .

brações, ver Tabelas 2 a 4) era particularmente crítico obter uma perfeita selagem no contacto da camada de resina com o corpo do eléctrodo. A este respeito, os corpos de perspex mostraram-se superiores aos de vidro e, aparentemente, permitem obter melhor aderência da resina.

4.1 — RESPOSTA DO ELÉCTRODO AO CATIÃO PRATA(I)

As figs. 1 e 2 e as Tabelas 1, 2 e 3 contêm resultados obtidos na determinação das características da resposta dos eléctrodos construídos a catião prata(I).

INTERVALO DE RESPOSTA LINEAR. Conforme mostra a fig. 1, os eléctrodos construídos apresentam, nas condições experimentais utilizadas, um amplo intervalo de resposta linear ao catião prata(I): o valor do limite inferior de resposta linear [9, 10] é de cerca de $2 \times 10^{-6}\text{ M}$. Este valor foi obtido quer com força iónica ajustada quer com soluções puras de nitrato de prata. Como sucede habitualmente, o valor exacto encontrado para esta grandeza variava li-

Tabela 1
Comparação das respostas ao catião prata(I) de unidades preparadas com a de um eléctrodo Orion 94-16A

[Ag ⁺] ^a	E, mV ^b		
	Unidades preparadas		Orion 94-16A
	A	B	
$1,73 \times 10^{-4}$	316,7	316,4	316,4
3,33	333,3	333,1	332,9
4,88	342,9	342,7	342,6
7,11	352,2	351,9	352,9
$1,61 \times 10^{-3}$	373,4	373,2	373,4
3,81	395,3	394,8	395,6
5,23	403,1	402,7	403,2
7,93	413,5	413,1	413,9
$1,50 \times 10^{-2}$	429,9	429,5	430,8
$7,41 \times 10^{-2}$	469,8	469,1	470,4

a) Ensaio com soluções de força iónica $I = 1\text{ M}$ em KNO_3

b) As duas unidades preparadas foram ensaiadas em paralelo; a resposta do eléctrodo Orion foi registada num ensaio separado (alguns dias antes).

geiramente de unidade para unidade, ou até em calibrações repetidas da mesma unidade, pelo que o valor numérico mencionado apenas tem por fim indicar a ordem de grandeza do limite inferior de resposta linear. O valor limite encontrado é análogo aos obtidos em medições com os eléctrodos Orion 94-16A e Philips IS550 Ag/S que foram realizadas simultaneamente.

De notar que o intervalo de resposta linear obtido para os eléctrodos por nós construídos se estende até valores mais baixos de concentrações do que os de eléctrodos de discos prensados de sulfureto de prata(I) construídos e avaliados por MORI e colabs. [34]. Estes autores formularam uma interpretação teórica para os valores dos limites de detecção de eléctrodos selectivos à base de compostos de prata, em termos dos produtos de solubilidade destes e das actividades dos defeitos de catião prata (I) à superfície da membrana; para eléctrodos de sulfureto de prata(I), o limite inferior de detecção seria determinado por esta última grandeza (valor estimado $-\log \alpha = 5,5$), tendo sido encontrado um valor teórico para o referido limite coincidente com o experimental — ver fig. 2 da ref. [34], da qual se podem ler o valor do limite inferior de resposta linear, cerca de $5,0 \times 10^{-5}M$ em catião prata(I). O facto de se ter obtido, no presente estudo, um valor para esta grandeza mais de 10 vezes menor, confirma resultados obtidos com eléctrodos selectivos de sulfureto de prata(I) de diversos tipos [27, 35, 36], que mostram que o limite inferior de resposta linear calculado teoricamente [34] pode ser ultrapassado na prática, e põem em causa a importância da actividade dos defeitos de catião prata(I) à superfície da membrana no que respeita às propriedades deste eléctrodo.

O valor obtido para o limite inferior de resposta linear não se pode considerar, aliás, um mínimo absoluto para a referida grandeza: o valor obtido experimentalmente é condicionado pelas condições experimentais utilizadas (nomeadamente, pela dificuldade de preparar soluções padrões muito diluídas de elevada precisão na concentração), não sendo, portanto um limite mínimo inerente aos eléctrodos, de valor fixado pela respectiva qualidade. Este facto é particularmente bem evidenciado por um estudo recente de CROMBIE, MOODY e THOMAS [27] sobre a resposta de um eléctrodo de sulfureto de prata(I) Orion 94-16A a catião prata(I) e anião sulfureto.

O valor obtido neste trabalho para o limite inferior de resposta linear a catião prata(I) dos eléctrodos de resina condutora por nós construídos (e, também, dos comerciais ensaiados paralelamente) é da ordem de grandeza dos que têm sido encontrados recentemente por diversos autores ao estudar a resposta a catião prata(I) de diversos eléctrodos construídos à base de sulfureto de prata(I). Assim por exemplo, embora os primeiros estudos [37, 38] com o eléctrodo de sulfureto de prata(I) Orion 94-16 (membrana monocristalina, com solução e eléctrodo de referência interna) mencionassem uma zona

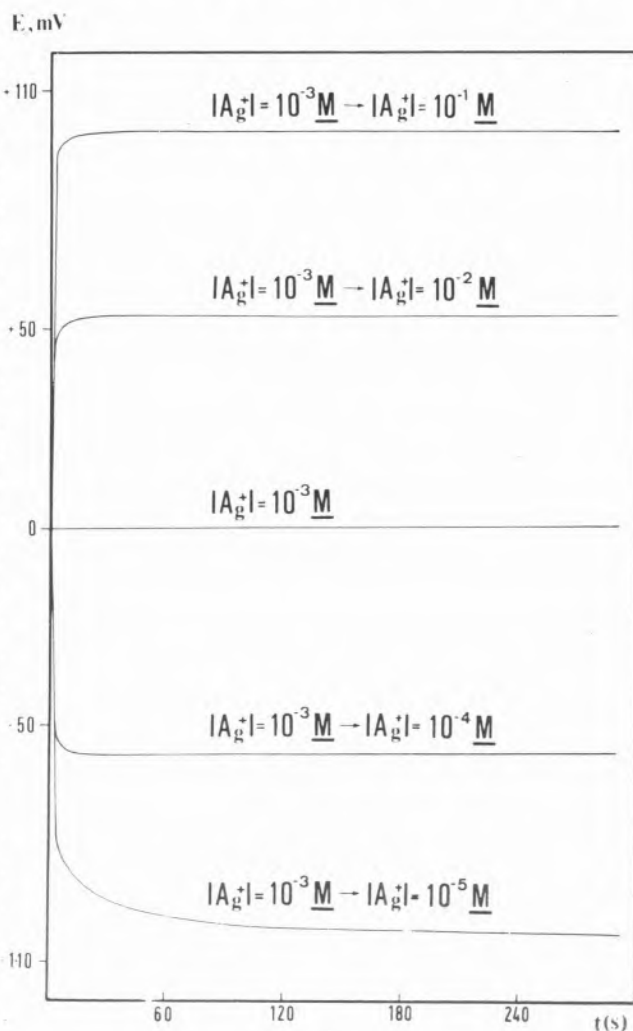


Fig. 2

Varição no tempo do potencial de um eléctrodo de sulfureto de prata(I) de resina condutora quando se altera entre os valores indicados a concentração de catião prata(I) na solução. Considera-se como zero de potencial o valor lido quando o eléctrodo está mergulhado numa solução de $[Ag^+] = 10^{-3} M$ (os valores das concentrações são aproximados).

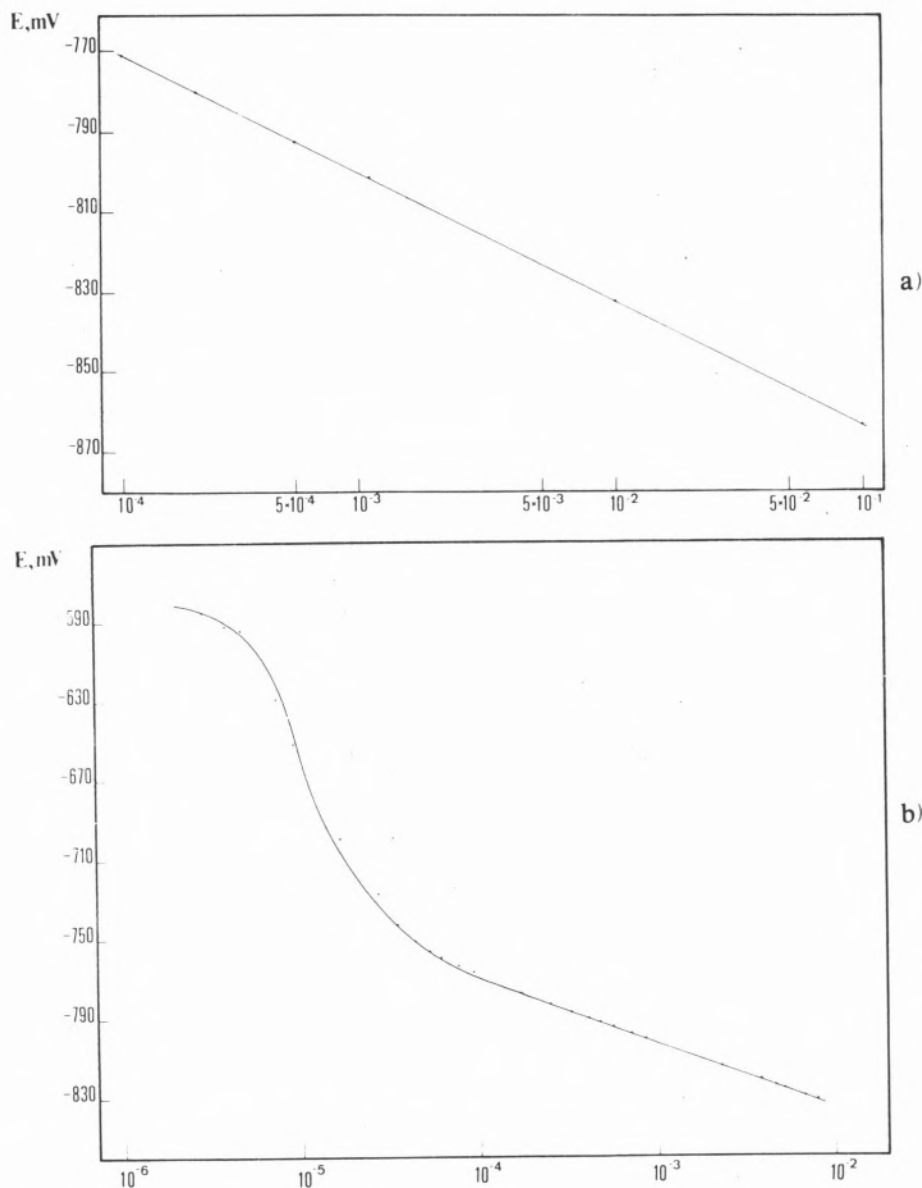


Fig. 3

Calibração do eléctrodo de sulfureto de prata(I) de resina condutora em resposta a sulfureto. (a) Recta de calibração típica (soluções em NaOH com 20g/dm³ de ácido ascórbico) (b). Desvio da recta obtido quando se prolonga a calibração abaixo de $[S^{2-}] = 10^{-4}$ M.

de resposta linear a catião prata(I) restrita (10^{-1} a 10^{-4} M), estudos posteriores revelaram que a zona era mais ampla, tendo-se encontrado para o respectivo limite inferior 13,5 ppm ($1,2 \times 10^{-7}$ M) [35], $5,0 \times 10^{-7}$ M [39], e $2,0 \times 10^{-6}$ M [40]. Com o eléctrodo Orion 94-16A (membrana cristalina, com contacto metálico directo), CROMBIE, MOODY e THOMAS [27] observaram afastamento da linearidade entre 10^{-6} e 10^{-7} M. Quando usaram soluções padrões preparadas por diluições sucessivas de $AgNO_3$ 0,1 M padrão, mas conseguiram ampliar a zona de resposta linear até 10^{-7} M em prata(I) (mas não abaixo deste valor) usando, em vez de soluções padrões, pequenas adições de $AgNO_3$ 10^{-2} M padrão, feitas com uma serin-

ga micrométrica, à solução em que o eléctrodo estava imerso. VESELY e colabs. [36], com um eléctrodo Crytur 16-17 (de fabrico checoslovaco) e com eléctrodos de disco prensado de sulfureto de prata(I) por eles construídos, obtiveram resposta linear até 10^{-5} M em catião prata(I) por medições sobre soluções padrões preparadas por diluições sucessivas. Bailey e Pungor [41], com um eléctrodo de sulfureto de prata(I) de membrana heterogénea à base de borracha de silicone, obtiveram resposta linear até 10^{-6} M em catião prata(I), tendo este sido gerado coulometricamente em solução. Todos estes resultados se referem a condições usualmente empregues em aplicações analíticas de eléctrodos selectivos;

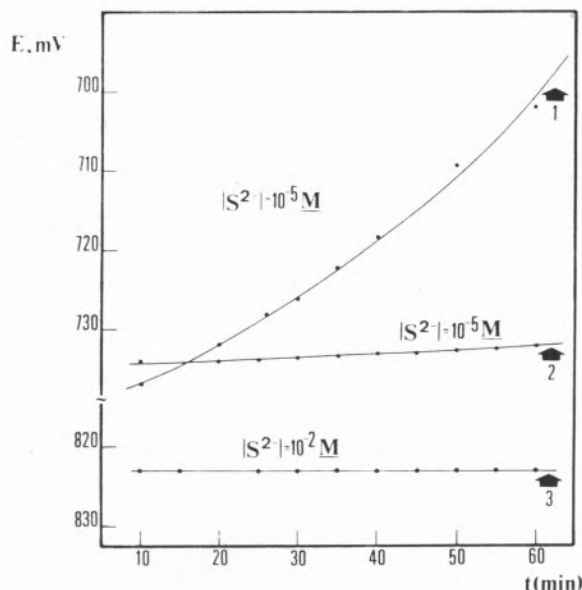


Fig. 4

Efeito antioxidante do ácido ascórbico em soluções de sulfureto. As curvas representam a resposta de um eléctrodo mergulhado num solução de sulfureto de concentração aproximadamente igual à indicada, durante 60 minutos; a curva (1) diz respeito a soluções de sulfureto de sódio em NaOH 1 M sem ácido ascórbico; as curvas (2) e (3) a solução de sulfureto de sódio em NaOH 1 M com $20g/dm^3$ de ácido ascórbico.

não se considera aqui a utilização de tampões do catião prata(I), em que a concentração do catião livre em solução é controlada por meio do estabelecimento de equilíbrios heterogêneos com precipitados de halogenetos de prata(I), cujo uso permite obter linearidade num intervalo muito mais amplo de valores, até 10^{-23} ou 10^{-24} M em catião prata(I) [36, 42], por não terem aplicação analítica. O significado físico desta linearidade é, aliás, obscuro [34].

Deve mencionar-se que, além das já mencionadas dificuldades gerais de obtenção de soluções padrões muito diluídas (abaixo de 10^{-6} ou 10^{-7} M), que consistem em ser necessário usar reagentes suficientemente puros, técnicas de medição muito sensíveis, água de elevada pureza, etc., no caso de soluções do catião prata(I), um outro fenómeno afecta as concentrações das soluções: a adsorção de catião às paredes dos recipientes e aos eléctrodos mergulhados nas soluções. Embora estudos recentes [39, 40] sugiram que, para concentrações relativamente elevadas, o erro introduzido deve ser desprezável, o mesmo não se poderá dizer de ensaios realizados com soluções mais diluídas (abaixo de 10^{-7} M) para os quais a adsorção pode ser responsável pelo afastamento de linearidade observado [27].

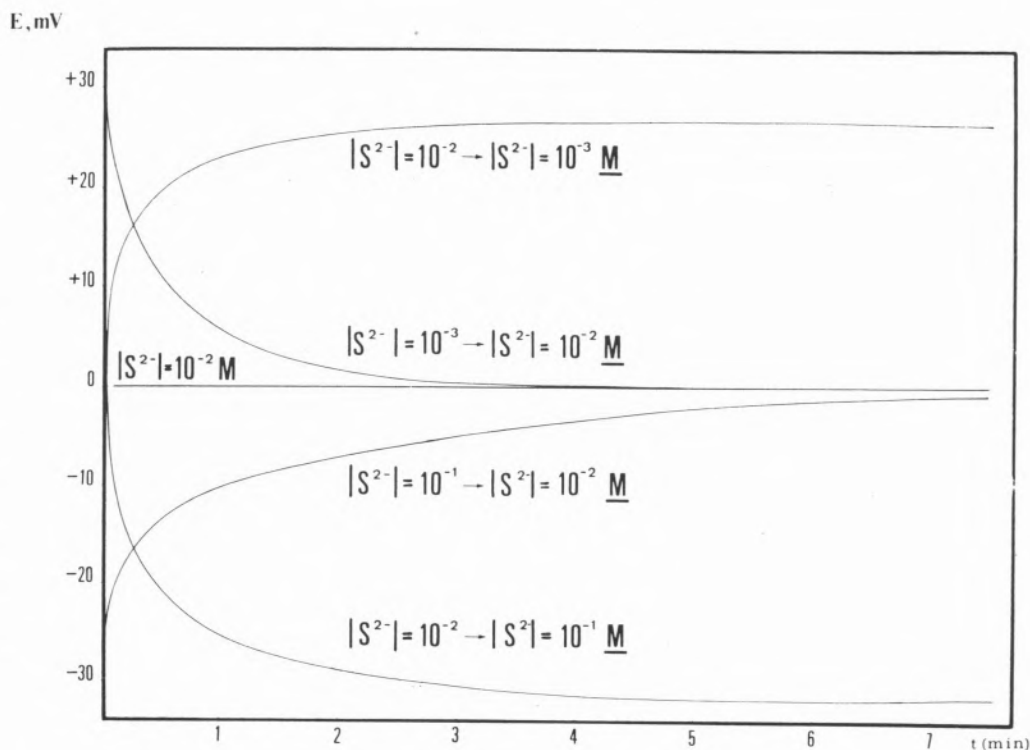


Fig. 5

Variação no tempo do potencial de um eléctrodo de sulfureto de prata(I) de resina condutora quando se altera entre os valores indicados a concentração de sulfureto em solução. Considera-se como zero de potencial o valor lido quando eléctrodo está mergulhado numa solução de $[S^{2-}] = 10^{-2} M$ (os valores das concentrações são aproximadas).

Tabela 2

Avaliação da variação com o tempo das respostas a catião prata(I) de unidades preparadas

Tempo	Unidade C				Unidade D			
Dias	Calibração			$E^a_{10^{-2}}$	Calibração			$E^{a, b}_{10^{-2}}$
	s	E^0	R^d		s	E^0	R^d	
Ensaio com soluções de $Ag^+(NO_3)$ em KNO_3 1M:								
0	58,0	536,1	0,99994	420,0	58,2	535,7	0,99996	419,0
1	58,0	536,8	4	420,7	58,2	536,0	6	419,6
30	57,7	535,5	52	420,0	58,4	538,5	4	421,8
31	57,6	534,3	85	419,1	58,4	536,0	89	419,5
32	58,8	537,0	6	419,8	58,4	536,1	83	419,3
Ensaio com soluções de $Ag^+(NO_3)$ puras:								
0	57,5	556,7	0,99990	441,7	56,9	555,6	0,99995	441,8
1	57,3	556,3	1	441,7	56,8	551,7	72	440,2
2	58,2	558,2	6	441,9	57,8	560,6	70	442,1
3	57,7	559,2	0	442,2	57,5	554,7	85	439,7
60	56,3	554,4	9	441,2	56,7	554,6	99	441,3
61	57,6	557,7	7	442,4	57,8	557,9	99	442,4
62	58,1	558,1	9	441,8	58,1	558,0	99	442,0
63	57,7	556,5	4	440,6	57,7	556,0	95	441,8

a) Resposta para $[Ag^+] = 1,00 \times 10^{-2} M$ ou $a_{Ag^+} = 1,00 \times 10^{-2} M$, lida da calibração.

b) Relativo ao eléctrodo de referência utilizado.

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

d) Coeficiente de correlação do ajuste (ver secção 2.5); excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9.

Tabela 4

Avaliação da variação com o tempo das respostas ao anião sulfuro de unidades preparadas "

Tempo	Calibração			$E^{b, c}$ 10^{-2}
Dias	Declive	E^0	R^d	
Unidade E				
0	-29,5	-889,1	0,99990	-830,2
1	-31,1	-893,5	90	-831,4
2	-29,6	-891,6	93	-832,3
Unidade F				
0	-29,7	-890,0	0,99994	-830,6
1	-29,3	-889,5	77	-830,9
2	-29,4	-891,1	8	-832,3
80	-30,8	-892,3	67	-830,7
81	-30,1	-885,3	867	-825,2
82	-28,7	-891,3	9	-834,0

a) Ensaio com soluções de $(2Na^+)S^{2-}$ em NaOH 1 M com 20g/dm³ de ácido ascórbico.b) Resposta para $[S^{2-}] = 1,0 \times 10^{-2} M$ (concentração total), lida da calibração.

c) Ver observação b) da Tabela 2.

d) Ver observação d) da Tabela 2.

REPRODUTIBILIDADE DE CALIBRAÇÃO. Na zona de resposta linear, a resposta a catião prata(I) dos eléctrodos por nós construídos revelou-se, quer quanto à qualidade dos resultados quer quanto à respectiva reprodutibilidade, concordante com a dos eléctrodos comerciais ensaiados paralelamente. A Tabela 1, onde se apresentam resultados parciais de calibrações de duas unidades por nós preparadas e do eléctrodo Orion 94-16A, exemplifica o grau de reprodutibilidade obtido nas respostas pontuais de diferentes eléctrodos e a concordância desses resultados com os do referido eléctrodo comercial.

Na Tabela 2 resumem-se resultados de um estudo realizado com o fim de avaliar uma eventual variação com o tempo das características de resposta a catião prata(I) dos eléctrodos preparados. As calibrações cujos resultados se apresentam foram obtidas nas condições habitualmente usadas em trabalho de análise química, não se tendo tomado quaisquer precauções excepcionais. Entre as calibrações, quando não estavam a ser utilizados para as medições, os eléctrodos foram conservados em soluções de catião prata(I) de concentrações da ordem dos

Tabela 3

Parâmetros de calibração da resposta ao catião prata(I) de unidades preparadas "

Unidade 1			Unidade 2		
s	E ⁰ ^b	R ^c	s	E ⁰ ^b	R ^c
Unidade A			Unidade B		
58,6	536,5	0,99967	58,4	535,6	0,99969
58,2	536,7	7	58,1	535,6	8
58,4	535,2	31	57,7	534,3	1
56,7	533,1	1	56,3	533,4	3
Valores médios ^d :			Valores médios:		
58,4(0,7)	535(2)		57,8(0,7)	535(2)	
Unidade C			Unidade D		
58,7	545,2	0,99988	58,2	535,7	0,99996
57,1	540,1	9	58,2	536,0	6
58,0	536,1	4	58,3	538,4	87
58,0	536,8	4	58,4	538,5	4
58,7	538,5	87	58,2	535,9	2
58,0	538,1	1	58,4	536,0	89
57,7	535,5	52	58,4	536,1	83
57,6	534,3	85	Valores médios:		
58,2	535,2	72	58,3(0,1)	537(1)	
58,8	537,0	6			
Valores médios:					
58,1(0,5)	537(2)				
Valores médios (pesados) das quatro unidades:					
s: 58,3(0,1)					
E ⁰ : 536(0,7)					

a) Ensaios com soluções de força iónica I = 1 M em KNO₃

b) Ver observação b) da Tabela 2

c) Ver observação d) da Tabela 2

d) Os desvios padrões são incluídos após os valores médios, entre parêntesis

10⁻³ M ou mesmo no ar, para períodos mais longos. A tabela mostra que não foram encontradas quaisquer variações sistemáticas no declive e no potencial normal do eléctrodo ao longo do tempo, pelo menos até dois meses após a sua preparação. A tabela mostra, também, que o coeficiente de correlação, R, não apresenta qualquer decréscimo sistemático com o tempo, isto é, que a qualidade do ajuste conseguido pela regressão linear se mantém constante; isto prova que, também quanto à dispersão aleatória da resposta, a qualidade desta se mantém. A tabela mostra, ainda, que a reprodutibilidade de resultados de diferentes unidades se mantém no tem-

po. Note-se, por outro lado, que, se se corrigirem os valores do potencial normal obtidos em ensaios sobre soluções de força iónica ajustada a I = 1 M em KNO₃ para força iónica I = 0, mediante a adição da parcela correctiva + 21,4 mV calculada atrás (ver 2.5), se obtêm valores concordantes com os referentes a ensaios realizados com soluções puras de AgNO₃.

PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO. Na Tabela 3 exemplifica-se o método de cálculo utilizado (ver 2.5) na determinação dos valores médios de declive e do potencial normal do eléctrodo descrito neste artigo que se usam na discussão a seguir. Calibrações repe-

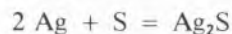
tidas de cada unidade permitiram o cálculo de valores médios dos parâmetros da calibração e dos respectivos desvios padrões; de posse destes valores calcularam-se médias pesadas referentes às unidades ensaiadas (quatro, no caso presente). Note-se que as calibrações repetidas de cada unidade não foram, em geral, realizadas consecutivamente; entre elas medeiam intervalos de dias ou até de semanas, conforme os casos, não se tendo tomado, conforme já foi mencionado, quaisquer precauções excepcionais na realização das calibrações. A comparação dos resultados obtidos para as quatro unidades confirma as conclusões a que se chegou por análise da Tabela 2 no que respeita à reprodutibilidade de resposta das diferentes unidades preparadas, que é perfeitamente satisfatória.

DECLIVE. Quanto ao valor obtido para o declive da curva de calibração dos eléctrodos por nós preparados, na respectiva zona de resposta linear, $s = 58,3$ mV/década (média para 4 unidades, desvio padrão $\sigma = 0,1$), é apenas ligeiramente inferior ao valor teórico (59,16 mV/década), mas análogo ao obtido, em determinações por nós realizadas, para os eléctrodos Orion 94-16A, $s = 58,7(0,4)$ (o fabricante indica [22] $s \cong 57$ mV/década) e Philips IS550 Ag/S, $s = 58,6(0,4)$ (O fabricante indica [23] $s = 56(3)$). Este acordo perfeito entre declive experimental e declive teórico é trivial na resposta ao catião prata(I) de eléctrodos à base de sulfureto de prata(I) [35-37,40,41], não merecendo qualquer discussão adicional.

POTENCIAL NORMAL. No que respeita ao potencial normal dos eléctrodos de resina condutora, obteve-se o valor $E^0 = 799$ mV (média para 4 unidades, $\sigma = 0,7$), referido ao ENH, após correcção do valor calculado na tabela 3 da forma indicada em (2.5). O valor é análogo aos obtidos por HSEU e RECHNITZ [37] para o eléctrodo Orion 94-16 ($E^0 = 797$ mV), por CROMBIE, MOODY e THOMAS [27] para o eléctrodo Orion 94-16A ($E^0 = 800$ mV) e por VESELY e cols. [36], para o eléctrodo Crytur 16-17 e outros eléctrodos de disco prensado de sulfureto de prata(I) com eléctrodo interno de referência ($E^0 = 800,1(1,1)$ mV). O valor é, também, análogo aos por nós obtidos para o eléctrodo Orion 94-16A ($E^0 = 801(2)$ mV). Estes valores são todos muito próximos do potencial normal do par conjugado catião prata(I)/prata(0), $E^0 = 799,1$ mV. Como se

tem verificado [36, 43] que, para eléctrodos de sulfureto de prata(I) em que o eléctrodo interno de referência foi substituído por um contacto metálico directo, o potencial normal pode afastar-se consideravelmente do referido valor (para valores superiores, podendo atingir valores próximos de 1000 mV), a concordância encontrada quanto a este parâmetro merece, ao contrário do que sucedia com a verificada entre declive experimental e declive teórico, discussão mais profunda.

A possibilidade de variação do potencial normal de eléctrodos selectivos à base de sulfureto de prata(I) foi analisada recentemente, por via teórica, por KOLBEL [43]. Este estudo termodinâmico permitiu concluir que seriam de esperar valores de potenciais normais entre os do par conjugado catião prata(I)/prata(0), $E^0 = 799,1$ mV, quando o sulfureto de prata(I) estivesse em equilíbrio com prata(0), e $E^0 = 1002$ mV, quando o sulfureto de prata(I) estivesse em equilíbrio com enxofre(0), segundo a reacção traduzida por



Este equilíbrio fixa a actividade da prata(0) a um valor inferior à unidade, ao qual corresponde a correcção de $\Delta E^0 = 203$ mV ($= 1002-799$) no potencial normal. A primeira situação pode ser realizada na prática mediante a utilização de um contacto interno de prata metálica ou tratamento do sulfureto de prata(I) com um redutor enérgico; a segunda por preparação de sulfureto de prata(I) em meio oxidante e exclusão de contacto interno de prata metálica. A regra das fases permite concluir que, se se usa prata metálica como contacto interno, se cai inevitavelmente na primeira situação: o número de espécies químicas é $N = 3(\text{Ag}, \text{S}, \text{Ag}_2\text{S})$, o de reacções é de $R = 1$ (equação acima), pelo que, quando o número de fases é de $P = 2(\text{Ag}_2\text{S}, \text{Ag})$, o número de graus de liberdade é de $F = N - R + 2 - P = 2$; a pressão e temperatura fixadas, o potencial químico de cada espécie permanece constante. No caso dos eléctrodos de sulfureto de prata(I) com suporte de resina condutora de prata por nós preparados, apesar de não se ter tomado qualquer precaução para evitar a presença do ar na preparação do sulfureto de prata(I), pelo que se obteve, provavelmente, um precipitado com excesso de enxofre [43], obteve-se um potencial normal $E^0 = 799$ mV coincidente com o do par catião prata(I)/prata(0), o que significa que se caiu na primeira situação das

duas acima descritas. O contacto eléctrico interno destes eléctrodos é realizado pela resina condutora de prata que serve de suporte ao sulfureto de prata(I), que, pelo menos aparentemente, parece desempenhar em papel perfeitamente idêntico a um contacto de prata metálica. Este comportamento é compatível com o facto de a resina ser constituída por pó de prata disperso num material aglutinador.

CARACTERÍSTICAS DINÂMICAS DA RESPOSTA. O interesse analítico de um eléctrodo selectivo é fortemente condicionado pelo tempo que o eléctrodo demora a atingir um valor estável para o potencial quando é submetido a uma variação de concentração da espécie a que é sensível; interessa, também, considerar o tempo durante o qual o eléctrodo mantém uma resposta estabilizada quando mergulhado numa solução de concentração constante no ião principal a que é sensível. Também no que diz respeito a estas características o eléctrodo cuja preparação se relata neste artigo apresenta comportamento de resposta ao catião prata(I) muito semelhante ao dos eléctrodos comerciais ensaiados paralelamente.

Quanto à estabilidade de resposta verificou-se que o potencial dos eléctrodos se mantinha constante (a menos de ± 1 mV) durante períodos da ordem de alguns dias. Fizeram-se, também, determinações de variação no tempo do potencial do eléctrodo quando se altera bruscamente a concentração de catião prata(I) na solução em que se mergulha o eléctrodo, de que se apresentam resultados típicos na fig. 2. A análise dos resultados permitiu concluir que o tempo de resposta prática [9, 10] é geralmente inferior a 1 minuto: este parâmetro depende, no entanto, da grandeza da variação de concentração a que o eléctrodo é submetido e do sentido dessa variação (ver fig. 2). Estes resultados são, na generalidade, análogos aos indicados pelo fabricante [22] para o eléctrodo Orion 94-16A e aos obtidos por nós para o eléctrodo Philips IS550 Ag/S. Somente para variações muito pronunciadas no sentido decrescente das concentrações se obtiveram, para os eléctrodos por nós construídos, tempos de resposta um pouco superiores aos das unidades comerciais. Estas diferenças podem resultar de a superfície de sulfureto de prata(I) em contacto com a solução ser menos lisa nos eléctrodos por nós preparados do que nos comerciais.

4.2. — RESPOSTA DO ELÉCTRODO AO ANIÃO SULFURETO

Nas figs. 3, 4 e 5 e Tabelas 4 e 5 apresentam-se resultados obtidos na avaliação da resposta dos eléctrodos por nós construídos ao anião sulfureto.

INTERVALO DE RESPOSTA LINEAR. Conforme mostra a fig. 3a, obteve-se, para os eléctrodos por nós preparados, nas condições experimentais usadas (meio: NaOH 1 M com 20g/dm³ de ácido ascórbico: azoto a borbulhar nas soluções), resposta linear ao anião sulfureto no intervalo de 10^{-1} a 10^{-4} M na concentração total deste anião. Este mesmo intervalo de resposta linear foi encontrado em ensaios por nós realizados com o eléctrodo Orion 94-16A.

A resposta do eléctrodo foi ensaiada desde valores mais baixos de concentração de sulfureto (desde cerca de 5×10^{-6} M), obtidos por adição de solução de sulfureto de uma microbureta à solução em que o eléctrodo estava mergulhado, mas abaixo de 10^{-4} M não se observou linearidade da resposta (fig. 3b). Abaixo deste valor da concentração total de sulfureto ocorre uma subida brusca de potencial na zona de concentrações centrada a cerca de 10^{-5} M, seguida de uma estabilização do mesmo. Este comportamento é semelhante ao observado por MORI e colab. [34] com eléctrodos de discos prensados de sulfureto de prata(I), e foi usado por estes autores como evidência experimental a favor da sua já referida interpretação teórica dos valores dos limites de detecção de eléctrodos à base de compostos de prata, fundamentada na consideração da actividade de catião prata(I) à superfície da membrana. No entanto, HSEU e RECHNITZ [37], na avaliação do eléctrodo Orion 94-16, obtiveram resposta linear até 10^{-7} M em sulfureto livre (controlado pela variação de pH); recentemente, CROMBIE, MOODY e THOMAS [27], obtiveram, com um eléctrodo Orion 94-16A e em condições de meio por nós reproduzidas, resposta linear até 10^{-6} M em sulfureto total, na ausência de ácido ascórbico, e 2×10^{-7} M na presença deste; abaixo deste valor observaram afastamento crescente da linearidade (mas não qualquer variação brusca de potencial como a relatada por MORI e colab. [34]), que atribuíram a oxidação de sulfureto (abaixo de 10^{-6} M o eléctrodo respondia cada vez mais lentamente, exigindo cada vez mais tempo para estabilizar). Em face destas observações, pode-se concluir

que a relativa concordância entre os resultados observados com os eléctrodos por nós preparados e os de MORE e colab. [34] é acidental, e que, muito provavelmente, a zona de resposta linear dos eléctrodos por nós preparados poderá ser ampliada abaixo de 10^{-4} M em sulfureto total, se se puderem obter melhores condições de realização experimental das calibrações. Note-se que o uso de uma seringa micro-métrica [27], em vez da microbureta usada neste trabalho, proporciona melhores condições quanto a protecção do sulfureto ao oxigénio atmosférico, pois permite a adição de soluções mais concentradas em sulfureto e, portanto, variar a concentração deste numa ampla gama de valores sem ser preciso usar sucessivamente várias soluções.

Como os resultados obtidos, quando comparados com os de [27], permitiam concluir que a oxidação de sulfureto não era completamente inibida pela utilização de ácido ascórbico, foi-se avaliar experimentalmente qual a eficiência deste composto como antioxidante, nas condições usadas. Os resultados obtidos (fig. 4) mostram que, para soluções diluídas, embora o antioxidante iniba a oxidação em extensão muito significativa, não consegue impedir totalmente a sua ocorrência (note-se a ligeira inclinação da curva 2 da fig. 4). Refira-se que, num artigo recente [30], indica-se que a concentração mínima de ácido ascórbico necessária para impedir totalmente a oxidação de sulfureto em soluções de concentração 10^{-6} M é de 40g/dm^3 .

REPRODUTIBILIDADE DE CALIBRAÇÃO. Tal como sucedeu na resposta ao catião prata(I), a qualidade e reprodutibilidade da resposta ao anião sulfureto dos eléctrodos preparados era semelhante à dos eléctrodos comerciais ensaiados paralelamente.

Na Tabela 4 apresentam-se resultados análogos aos da Tabela 2, que permitem concluir que, também na resposta ao anião sulfureto, não se encontrou qualquer alteração sistemática das características de calibração com o tempo, em períodos de quase três meses.

PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO. Na Tabela 5 sumarizam-se resultados de calibrações repetidas de resposta ao sulfureto de seis unidades das por nós construídas; omitiram-se, para simplificar, em relação à Tabela 3, os valores dos parâmetros obtidos nas calibrações repetidas de cada unidade, apresentando-se apenas os respectivos valores médios e seus desvios padrões. A tabela mostra que a

reprodutibilidade de resposta das diversas unidades é perfeitamente aceitável.

Tabela 5

Valores médios dos parâmetros de calibração de resposta a anião sulfureto de unidades preparadas^{a)}

Unidade	Número de calibrações	Valores médios ^{b)}	
		s	E ⁰ c)
C	5	— 30,0(1,1)	— 893,2(0,9)
E	8	— 28,5(2,0)	— 890(2)
F	9	— 28,2(2,0)	— 890(2)
G	10	— 29,8(0,8)	— 898(2)
H	10	— 30,5(0,8)	— 901(3)
I	8	— 30,7(2,0)	— 899(3)

Valores médios (pesados) das seis unidades:

— 30,0(0,5) — 894(0,7)

a) Ver observação a) da tabela 4.

b) Os desvios padrões são incluídos após os valores médios, entre parêntesis.

c) Ver observação b) da tabela 2.

DECLIVE. O valor médio obtido para o declive da calibração de resposta a sulfureto dos eléctrodos por nós preparados, $s = -30,0 (0,5)$ mV/década (6 unidades), concorda com o valor teórico previsto de $-29,58$ mV/década. Em ensaios paralelos com o eléctrodo Orion 94-16A obteve-se $-28,8(0,3)$ mV/década (o fabricante indica [22] $s \cong -27$ mV/década). Esta concordância tem sido verificada repetidamente com eléctrodos de sulfureto de prata(I) comerciais [27, 30, 36, 37 e 38] e não comerciais [30, 36].

POTENCIAL NORMAL. Quanto ao potencial normal de resposta ao sulfureto dos eléctrodos de resina condutora obteve-se o valor $E^0 = -652(0,7)$ mV (6 unidades), referido ao ENH, após correcção do valor obtido na Tabela 5 feita como se indicou em (2.5). Em ensaios com o eléctrodo Orion 94-16A obteve-se $E^0 = -658(3)$ mV. Estes valores são da ordem de grandeza do obtido por CROMBIE, MOODY e THOMAS [27] para este último eléctrodo, $E^0 = -648$ mV. Estes valores não foram corrigidos para $I = 0$, devido à dificuldade de se calcular uma correcção razoavelmente precisa. Estes últimos autores sugerem que a correcção é da ordem de -12 mV. No entanto, HSEU e RECHNITZ [37], com o eléctrodo Orion 94-16, obtiveram uma diferença de -82 mV entre o potencial normal a $I = 0,5$ M (em NaNO_3) e o correspondente valor extrapolado para $I = 0$, embora em condições de meio substancialmente diferentes.

CARACTERÍSTICAS DINÁMICAS DA RESPOSTA. Na fig. 5 apresentam-se resultados típicos de variação no tempo do potencial de um eléctrodo por nós preparado quando este era mudado para outra solução de diferente concentração de sulfureto. A rapidez da resposta depende do sentido de variação das concentrações, sendo apreciavelmente maior quando as concentrações crescem do que quando decrescem. O tempo de resposta prático [9, 10] é consideravelmente mais longo do que o referente a resposta ao catião prata(I); no entanto, só é demasiado longo para afectar a comodidade de utilização prática do eléctrodo em situações desfavoráveis (elevadas variações da concentração, no sentido decrescente, em soluções relativamente diluídas). Este comportamento é análogo ao observado em ensaios paralelos com os eléctrodos Orion 94-16A e Philips IS550 Ag/S. Em geral, a resposta dos eléctrodos por nós preparados ao sulfureto é mais lenta do que a destes últimos; a causa provável desta diferença foi já discutida atrás.

4.3 — COMPARAÇÃO RELATIVA DA QUALIDADE DAS RESPOSTAS AO CATIÃO PRATA(I) E A SULFURETO

Dos resultados apresentados, apenas os referentes aos tempos de resposta evidenciam que o comportamento dos eléctrodos, quando ensaiados em sulfureto, é inferior ao encontrado quando postos a responder a catião prata(I); no entanto, a diferença de rapidez de resposta reflete-se apreciavelmente na eficácia de utilização do eléctrodo sentida pelo respectivo utilizador quando o usa repetitivamente. Na prática, globalmente, a resposta do eléctrodo ao catião prata(I) é de qualidade superior à resposta ao sulfureto. Este facto foi verificado quer com os eléctrodos à base de resina condutora por nós construídos quer com os eléctrodos comerciais usados para comparação, havendo um factor óbvio que contribui para ele: o declive da calibração com catião prata(I) é duplo do da calibração com sulfureto. Em face dos resultados obtidos, pensa-se que a oxidação do sulfureto não é um factor primordial responsável pela diferença de comportamento.

5. — CONCLUSÕES

Os resultados descritos provam que a utilização de uma resina condutora de prata como base de aplicação de uma camada de sulfureto de prata(I) permite a obtenção de um eléctrodo sensível ao catião

prata(I) e ao anião sulfureto de características muito semelhantes às dos comerciais, mas mais económico que estes. O eléctrodo obtido é robusto, durável, de fácil manuseamento, o que se deve, em parte, a não conter eléctrodo e soluções de referências internos; ao contrário, por exemplo, do eléctrodo Philips IS550 Ag/S, o eléctrodo por nós construído pode operar em qualquer posição, justamente devido à ausência de solução de referência interna. No que respeita à estabilidade de resposta e sua reprodutibilidade e à amplitude da zona de resposta linear, o eléctrodo obtido tem qualidade praticamente igual à dos eléctrodos comerciais construídos com base em sulfureto de prata(I). A única desvantagem encontrada foi a de a resposta do eléctrodo preparado por nós ser, em certas situações, mais lenta do que a dos eléctrodos comerciais. Genericamente, a qualidade da resposta do eléctrodo a catião prata(I) é superior à da resposta a sulfureto. O eléctrodo descrito neste artigo tem vindo a ser utilizado neste Departamento na titulação potenciométrica com catião prata(I) de halogenetos, em complexos de metais de transição, em que substitui perfeitamente as unidades comerciais anteriormente utilizadas. O eléctrodo tem sido usado, também, na determinação de constantes de estabilidade de complexos de catião prata(I) com ligandos orgânicos em solução aquosa(44); também neste tipo de experiências, o seu comportamento se mostra análogo ao de unidades comerciais usadas simultaneamente.

Recebido 4. Abril, 1979

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do programa de Contratos de Desenvolvimento da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica — Contrato 50.78.127, entre esta entidade e a Faculdade de Ciências do Porto (Departamento de Química). Agradece-se às duas entidades a concessão de verbas para equipamento e despesas correntes. Uma pequena parte do equipamento utilizado foi adquirida com verba atribuída pelo Instituto Nacional de Investigação Científica à Linha 4A, Construção e Aplicação de Eléctrodos Selectivos de Iões, do Centro de Investigação em Química (U.P.). Agradece-se ao Sr. António J. T. Sousa e Sr.^a D. M. Isabel R. G. F. Sampaio a colaboração prestada na execução de tarefas laboratoriais de rotina.

ABSTRACT

A silver(I)/sulphide ion selective electrode has been made by lining a support of electrically conductive epoxy with a thin layer of a precipitate of silver(I) sulphide. The details of the performance of the electrode in response to silver(I) cation and sulphide anion have been determined and are discussed in this paper. These tests show that the electrode is of quality similar to that of commercial Orion 94-16A and Philips IS550 Ag/S electrodes.

BIBLIOGRAFIA

- [1] BAILEY P. L., «Analysis with Ion-selective Electrodes», Heyden & Son, Ltd., Londres (1976).
- [2] LAKSHMINARAYANAIH, N., «Membrane Electrodes», Academic Press, Nova Iorque (1976).
- [3] BAULESCU, G. E., e COSOFRET, V. V., «Applications of Ion Selective Membrane Electrodes in Organic Analysis», Ellis Horwood, Ltd., Chichester, U.K. (1977).
- [4] MIDGLEY, D., e TORRANCE, K. «Potentiometric Water Analysis», Wiley & Sons, Chichester, U.K. (1978).
- [5] VESELY, J., WEISS, D., e STULIK, K., «Analysis with Ion-Selective Electrodes», Ellis Horwood, Ltd., Chichester, U.K. (1978).
- [6] LIMA, J. L. F. C. e MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **20**, 70 (1978).
- [7] MOODY, G. J., OKE, R. B. e THOMAS, J. D. R., *Analyst*, **95**, 910 (1970).
- [8] DAVIES, J. E. W., MOODY, G. J. e THOMAS, J. D. R., *Analyst*, **97**, 87 (1972).
- [9] I. U. P. A. C., Analytical Chemistry Division on Analytical Nomenclature, *Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes*, *Pure Appl. Chem.*, **48**, 129 (1976).
- [10] LIMA, J. L. F. C. e MACHADO, A. A. S. C., «Nomenclatura sobre Eléctrodos Selectivos de Iões», Comunicação ao Primeiro Encontro Nacional de Química, Lisboa, 1978, Relatório Técnico do Centro de Investigação em Química (U. P.), Porto, 1977.
- [11] FISCHER, R. B. e BABCOCK, R. F., *Anal. Chem.*, **30**, 1732 (1958).
- [12] PUNGOR, E., HARAS, J. e TOTH, K., *Z. Chem.*, **5**, 9 (1965).
- [13] GEYER, R. e SYRING, W., *Z. Chem.*, **6**, 92 (1966).
- [14] MESARIC, S. e DAHMEN, E. A. M. F., *Anal. Chim. Acta*, **64**, 431 (1973).
- [15] RUZICKA, J., e LAMM, C. G., *Anal. Chim. Acta*, **54**, 1 (1971).
- [16] HANSEN, E. H., LAMM, C. G. e RUZICKA, J., *Anal. Chim. Acta*, **59**, 403 (1972).
- [17] Ref. [4], p. 24.
- [18] Ref. [1], p. 76.
- [19] DURST, R. A. (Ed.), «Ion Selective Electrodes», Nat. Bur. Stand. (U.S.), Spec. Pub. 314, Washington (1969), p. 77.
- [20] OLSON, V., *Chemistry*, **48**, 29 (1975).
- [21] LIMA, J. L. F. C. e MACHADO, A. A. S. C., «Segundo Encontro Nacional de Química, Porto, 1979, Resumos das Comunicações», comunicação 4D3.2.
- [22] Orion Research Inc., «Intruction Manual, Sulphide Ion Electrode, Model 94-16», (1970).
- [23] Phillips Industries, «Guide of the Use of Ion Selective Electrodes, Solid State IS550 series», Eindhoven (1973).
- [24] GRAN, G., *Analyst*, **77**, 661 (1952).
- [25] WESTCOTT, C. C., *Anal. Chim. Acta*, **86**, 269 (1976).
- [26] Orion Research Inc., *Newsletter*, **2**, 49 (1970).
- [27] CROMBIE, D. J., MOODY, G. J. e THOMAS, J. D. R., *Anal. Chim. Acta*, **80**, 1 (1975).
- [28] BOCK, R. e PUFF, H. J., *Z. Anal. Chem.*, **240**, 381 (1968).
- [29] Orion Research Inc, *Applications Bulletin*, n° 12 (1969).
- [30] SEKERKA, I. e LECHENER, J. F., *Anal. Chim. Acta*, **43**, 139 (1977).
- [31] Texas Instruments, «TI programmable 58/59, Personal Programming», p. V-35.
- [32] HAMILTON, W. C., «Statistics in Physical Science», The Ronald Press Company, Nova Iorque, 1964, p. 43.
- [33] ROBINSON, R. A., e STOKES, R. H., «Electrolyte Solutions», 2ª ed., Butterworths, Londres (1959), p. 496.
- [34] MORF, W. E., KAHR, G. e SIMON, W., *Anal. Chem.*, **46**, 1538 (1974).
- [35] MULLER, D. C., WEST, P. W. e MULLER, R. H., *Anal. Chem.*, **41**, 2038 (1969).
- [36] VESELY, J., JENSEN, O. J. e NICOLAISEN, B., *Anal. Chim. Acta*, **62**, 1 (1972).
- [37] HSEU, T. M., e RECHNITZ G. A., *Anal. Chem.*, **40**, 1055 (1968).
- [38] LIGHT, T. S. e SWARTZ, J. L., *Anal. Lett.*, **1**, 325 (1968).
- [39] DURST, R. A. e DUHART, B. T., *Anal. Chem.*, **42**, 1002, (1970).
- [40] REDINHA, J. S. e LEITÃO, M. LUISA P., *Rev. Port. Quím.*, **16**, 14 (1974).
- [41] BAILEY, P. L. e PUNGOR, E., *Anal. Chim. Acta*, **64**, 423 (1973).
- [42] Ref. [19], p. 403.
- [43] KOEBEL, M., *Anal. Chem.*, **46**, 1559 (1974).
- [44] VASCONCELOS, M. T. S. D. e MACHADO, A. A. S. C., resultados não publicados.
- [45] KIELLAND, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).