



CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE HALOGENETOS COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA

Relata-se a construção de eléctrodos selectivos de cloreto, brometo e iodeto constituídos por uma camada de mistura do respectivo halogeneto de prata(I) com sulfureto de prata(I) aplicada sobre uma base de resina condutora de prata, bem como os resultados das experiências realizadas para avaliar a respectiva qualidade de resposta a halogeneto e catião prata(I) (calibrações, traçado de diagramas de Reilley e de variação de potencial no tempo e determinação de coeficientes de selectividade potenciométricos).

Os eléctrodos construídos têm características de funcionamento perfeitamente competitivas com as dos eléctrodos selectivos comerciais das séries Orion 94-00-A e Philips IS550 sensíveis aos referidos halogenetos.

1 — INTRODUÇÃO

Num artigo recente [1] descreveu-se a construção e avaliação de um eléctrodo sensível a anião sulfureto e catião prata(I) em que o sensor é aplicado sobre um suporte de resina condutora. Neste artigo descrevem-se os resultados obtidos quando se ampliou o trabalho realizado no sentido de obter eléctrodos selectivos de halogenetos (cloreto, brometo e iodeto) pela mesma técnica de construção.

Os eléctrodos selectivos de halogenetos têm encontrado aplicações analíticas muito variadas, como por exemplo: o de cloreto, em análises de águas [2-5], plantas [6], rochas [7, 8], leite [9-12], queijo [13-14] e vidro [15]; o de brometo, em análises de vidro [15], solos [16], cereais [17], óleos [18] e no doseamento de tióis [19]; o de iodeto, em análises de vidro [15], leite [20, 21], na determinação do índice de iodo em óleos [22], no doseamento de misturas de halogenetos [23, 24], bem como nos doseamentos de formaldeído [25], hidrazina e hidroxilamina [26] e outros agentes redutores que reajam quantitativamente com iodo [27, 28]. Além disso, os referidos eléctrodos podem ser utilizados em sistemas automáticos para análise contínua [29, 30], e como detectores em cromatografia em fase gasosa [31-33] e em cromatografia de gel [34]. De notar que, embora existam comercializados eléctrodos selectivos de halogenetos de membrana não cristalina de condutor móvel [35, 36] a par de eléctrodos selectivos de membrana cristalina, eles são, em geral, preteridos a favor destes últimos, que foram usados em todos os trabalhos citados com excepção de [11]; esta atitude é natural, já que os eléctrodos de membrana cristalina são superiores quer no que respeita às características mecânicas e de selectividade quer, em geral, quanto à comodidade de utilização. Estes factos justificam o interesse posto na construção de eléctrodos selectivos de halogenetos de membrana cristalina.

Como sensores para eléctrodos selectivos de halogenetos de membrana cristalina têm-se usado muito vulgarmente [37] halogenetos de prata(I) puros ou dispersos em sulfureto de prata(I) (recentemente, foi também relatado o uso de misturas de halogenetos de prata(I) com prata finamente dividida [38]). O sulfureto de prata(I) é incluído com o fim de aumentar a condutância do sólido e eliminar a sua sensibilidade à luz [39]; como o sulfureto de prata(I) é

muito menos solúvel que qualquer um dos halogenetos de prata(I), funciona como uma matriz quimicamente inerte através da qual se pode mover o cátião prata(I), o agente condutor de carga nestes compostos, por efeito de Frenkel. Os sensores têm sido usados de diversas formas, nomeadamente sob a forma de disco prensado [39], dispersos em borracha de silicone [40, 41], em pasta de grafite com nujol ou parafina [42] ou em PVC [43], ou aplicados sobre grafite hidrofobizada [44, 45]. A técnica de construção desenvolvida anteriormente [1], que consiste em aplicar o sensor sobre um suporte de resina condutora, levanta menos dificuldades de execução do que qualquer uma destas. Por esta razão é que, no âmbito do projecto que se está a desenvolver com o objectivo de obter eléctrodos selectivos de membrana cristalina de qualidade semelhante à dos comerciais, por processos simples e económicos realizáveis em laboratórios mesmo sem grandes recursos técnicos, se decidiu construir eléctrodos selectivos de halogenetos com sensor constituído por mistura de halogeneto de prata(I) e sulfureto de prata(I), aplicado sobre resina condutora de prata. Como no estudo anterior [1], a avaliação das respostas dos eléctrodos construídos foi realizada em paralelo com a de eléctrodos comerciais de algumas marcas existentes no mercado.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Embora o trabalho experimental tivesse sido realizado de forma análoga à descrita em [1], a utilização de aparelhagem mais diversificada permitiu uma maior automatização de processos na avaliação da qualidade dos eléctrodos, conforme se descreve brevemente a seguir.

2.1 — APARELHAGEM E ELÉCTRODOS

Para as determinações de diferença de potencial usaram-se indiferentemente um decimilivoltímetro marca Orion, modelo 701A (com comutador de eléctrodos da mesma marca, modelo 605), cuja sensibilidade é $\pm 0,1$ mV, e os milivoltímetros (e respectivos acessórios) usados anteriormente [1].

Para a medição simultânea de pH e da diferença de potencial, E, no traçado dos diagramas de Reilley (E em função do pH, ver fig. 5) usou-se um milivoltímetro marca Sargent, modelo NX, a que se

acoplou um comutador de eléctrodos marca Orion, modelo 605, que permitia a leitura paralela das duas grandezas (a de pH indirectamente, através de calibrações prévias efectuadas com tampões de pH convenientes).

A rapidez de resposta dos eléctrodos foi determinada pelo traçado directo de gráficos de diferença de potencial, E, em função do tempo, com um registador X-t da marca Omniscrite, modelo 35117-S, com uma unidade de alta impedância (marca Sargent, ref. S-72172) acoplada; os eléctrodos são ligados a esta unidade. O registador é calibrado por meio de um circuito adicional que permite submetê-lo a diferenças de potenciais convenientes, obtidas a partir de uma pilha seca, pela introdução no circuito de resistências de uma caixa (marca Danbridge), e lidas num voltímetro (multímetro marca Norma). Na fig. 1 apresenta-se o esquema da montagem usada.

Usou-se uma microsseringa programável, marca Hamilton, modelo Microlab P, para a adição de pequenos volumes de soluções quer em medições da rapidez de resposta quer nas determinações do limite inferior de resposta linear, que foram feitas pelo método de adição da quantidade conhecida [35, 36].

Nas titulações de soluções de halogenetos com solução padrão do nitrato de prata(I) usou-se uma bureta de pistão, marca Metrohm, modelo E415, para adição do titulante, e cubas da mesma marca, modelo EA 880T, para conter o titulado. No caso de o halogeneto ser o iodeto usou-se uma corrente de azoto para proteger o titulado da oxidação atmosférica.

Os ensaios de avaliação dos eléctrodos foram realizados em vasos de perspex, especialmente desenhados e construídos para o efeito, com paredes duplas e tampas concebidas de forma a permitir manter dentro da solução até seis eléctrodos simultaneamente; a temperatura foi mantida a $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ por circulação de água termostatada (termóstato com circulação marca Heidolph, modelo T51).

Para ensaios comparativos foram usados os seguintes eléctrodos selectivos comerciais: Orion 94-17A e Philips IS550Cl, de anião cloreto; Orion 94-35A e Philips IS550Br, de anião brometo; Orion 94-53A e Philips IS550I, de anião iodeto. Os eléctrodos foram utilizados cumprindo as instruções dos fabricantes [46, 47].

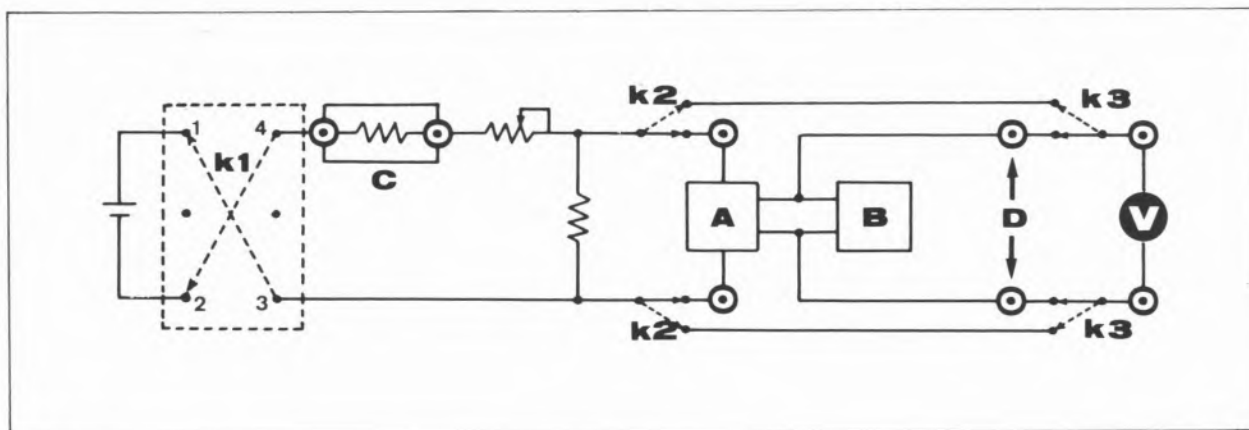


Fig. 1

Montagem usada para a determinação de velocidade de resposta dos eléctrodos: K_1 — inversor de polaridade; K_2 — Comutador (voltímetro/alta impedância); K_3 — comutador (regis-

tador/malha das resistências); A — unidade de alta impedância; B — registador; C — caixa de resistências; D — saída da alta impedância; V — multímetro (voltímetro)

As medições de pH foram realizadas com um eléctrodo de vidro Philips GAH 110.

Os eléctrodos de referência usados foram do mesmo tipo que em [1], cheios com as mesmas soluções.

2.2 — REAGENTES E SOLUÇÕES

Utilizaram-se reagentes de qualidade «p.a.» ou semelhante, sem terem sido submetidos a qualquer purificação adicional.

A água utilizada na preparação de todas as soluções foi desionizada e bidestilada.

As soluções de nitrato de prata(I) foram obtidas por diluições sucessivas a partir de uma solução mais concentrada, previamente titulada potenciométricamente com uma solução padrão de cloreto de sódio ou, alternativamente, como em [1].

As soluções padrão de cloreto de sódio foram obtidas por diluições sucessivas a partir de ampolas títrol (Merck) e as soluções de brometo de sódio a partir de soluções padrão da marca Radiometer (0,100 M) ou a partir de uma solução de concentração aproximadamente 0,1 M, previamente titulada potenciométricamente com nitrato de prata(I) padrão. As soluções padrão de iodeto foram preparadas diariamente a partir de uma solução concentrada, ela própria preparada diariamente e titulada potenciométricamente com nitrato de prata(I) padrão.

2.3 — MONTAGEM DOS ELÉCTRODOS

PREPARAÇÃO DOS SENSORES. Usaram-se como sensores misturas 1:1 de sulfureto de prata(I) e de halogeneto de prata(I), preparadas segundo o seguinte processo, semelhante ao usado por Ruzicka [45]: uma solução obtida por mistura de volumes iguais de soluções 0,1 M em Na_2S e em NaX (X = halogeneto) foi adicionada lentamente ao volume de solução de AgNO_3 0,1 M necessário para precipitar completamente os dois aniões enquanto esta era agitada energeticamente; deixou-se o precipitado obtido sob agitação enérgica durante meia hora e, após repouso e decantação do líquido, lavou-se o sólido obtido várias vezes com água desionizada e bidestilada, filtrou-se e secou-se durante 24 horas em estufa a cerca de 100°C ; o sólido foi, depois, triturado, sendo conservado em exsiccador com gel de sílica até à utilização.

CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS. Foi realizada fundamentalmente segundo a técnica descrita em [1], usando a mesma resina condutora tipo epoxy EPO TEK 410; procurou-se melhorar a técnica de construção conforme é mencionado adiante. Usaram-se corpos de perspex e de vidro, estes últimos em unidades para utilização neste Departamento em trabalhos de rotina em que estão presentes solventes orgânicos, que atacam o primeiro material em maior ou menor extensão. Passou-se a usar cola de perspex para fechar os tubos na parte superior.

SUBSTITUIÇÃO DO SENSOR. Verificou-se que o tipo e materiais de construção utilizados permitem modificar facilmente a função para que um eléctrodo foi construído ou recuperar completamente o corpo de um eléctrodo quando a sua superfície sensora se deteriora. Para este fim retira-se completamente o sensor, por exemplo com o recuperador de superfícies marca Radiometer, ref. D720, ou lixando completamente a superfície, aplica-se sobre a superfície de resina exposta uma camada fresca de resina e forra-se com o novo sensor. Depois deixa-se endurecer, procedendo como foi descrito anteriormente [1].

POLIMENTO DO SENSOR. Procurou-se, também, melhorar a técnica de construção de modo a obter unidades cujas membranas fossem susceptíveis de recuperação por polimento. Para este fim, usaram-se exclusivamente corpos de perspex e adoptou-se o processo seguinte: na primeira aplicação de resina condutora ao corpo do eléctrodo não se enche o tubo até à sua extremidade, deixando-se uma pequena cavidade de 3 a 4 mm da altura para encher aquando da segunda aplicação de resina condutora, imediatamente antes da fixação do sensor. Este é aplicado do seguinte modo: deixa-se cair o sensor, tão finamente pulverizado quanto possível, sobre a resina fresca (corpo do eléctrodo próximo da vertical), e inverte-se, depois, o corpo do eléctrodo para rejeitar o excesso de sensor não fixado à resina; repete-se a operação as vezes necessárias para obter uma cobertura completa e tão uniforme quanto possível da resina. Provoca-se, em seguida, o endurecimento, para o que se coloca o eléctrodo cerca de duas horas em estufa a 100°C.

O polimento é efectuado pelo processo seguinte: fricciona-se suavemente o extremo do eléctrodo numa placa de vidro um pouco áspero, apropriado para este fim, para obter uma primeira regularização grosseira; em seguida, faz-se um polimento mais fino com papel de polimento (marca Orion, ref. 94-82-01).

2.4 — AVALIAÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Para a avaliação completa das características de resposta dos eléctrodos fizeram-se as experiências que a seguir se relatam brevemente. As curvas de calibração e os diagramas de Reilly foram determinadas em paralelo para eléctrodos por nós prepa-

rados e para eléctrodos selectivos comerciais das marcas Philips e Orion (ver 2.1) referentes às mesmas espécies primárias. Fizeram-se também ensaios de determinação da rapidez de resposta (curvas de variação do potencial com o tempo) destes eléctrodos, simultaneamente com os eléctrodos por nós preparados.

RESPOSTA A CATIÃO PRATA(I) E AO HALOGENETO CONSTITUINTE DO SENSOR: CURVAS DE CALIBRAÇÃO. Para a zona de concentrações mais elevadas, usou-se o processo descrito em [1]; as soluções necessárias foram obtidas por diluições sucessivas de uma solução padrão cerca de 0,1 M em AgNO_3 ou NaX.

Para a determinação do limite inferior de resposta linear, mergulharam-se os eléctrodos em água ou no electrólito inerte usado para fixar a força iónica, a que se adicionou solução padrão da espécie em causa com a microseringa; esta técnica permite fazer cómoda e facilmente medições com precisão suficiente a partir de concentrações da ordem de 10^{-7} M (por exemplo, adição de 10 μl de solução padrão 10^{-3} M a 100 cm^3 de titulado, até concentrações da ordem de 10^{-4} — 10^{-3} M (o que implica mudança de titulante para uma solução mais concentrada). Para obter concentrações superiores a microseringa pode ser substituída por uma microbureta como em [1]. O uso da microseringa foi particularmente útil nas calibrações envolvendo iodeto, por permitir proteger eficazmente as soluções adicionadas do oxigénio atmosférico; neste caso manteve-se uma corrente de azoto a passar através do titulado durante todo o ensaio.

Para os ensaios efectuados com soluções sem força iónica ajustada os valores da actividade em cada ponto foram calculados recorrendo à equação de Debye-Huckel simplificada, como em [1].

RAPIDEZ DE RESPOSTA: CURVAS DE VARIAÇÃO DO POTENCIAL COM O TEMPO. A rapidez de resposta dos eléctrodos selectivos de cloreto e de brometo foi determinada registando a variação da diferença de potencial entre o eléctrodo selectivo e o eléctrodo de referência quando se mudou o conjunto de uma solução com uma determinada concentração no ião primário para outra solução de composição análoga mas com concentração diferente nesse ião. A técnica usada foi a seguinte: mergulharam-se os eléctrodos numa solução 5×10^{-3} M no ião primário e deixou-se estabilizar a diferença de potencial; segui-

damente, depois de secos com papel absorvente, mudaram-se para uma solução 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} ou 10^{-4} M no mesmo ião, accionando-se o registador no momento da imersão. A força iónica das soluções foi fixada a 0,1 M com KNO_3 .

No caso dos eléctrodos selectivos de iodeto teve de se usar outra técnica devido à instabilidade das soluções deste anião relativamente ao oxigénio atmosférico. Os eléctrodos foram mergulhados numa solução de concentração baixa em anião iodeto, accionou-se o registador, e aguardou-se o tempo suficiente para a diferença de potencial estabilizar. Em seguida, adicionou-se à solução, com a microseringa, um volume conveniente de uma solução mais concentrada do mesmo anião, obtendo-se o registo da curva de variação da diferença de potencial; repetiu-se o procedimento sucessivas vezes, depois da estabilização da diferença de potencial após cada adição. As operações foram realizadas com corrente de azoto a borbulhar no titulado para impedir a oxidação de iodeto.

INFLUÊNCIA DO PH NA RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS: DIAGRAMAS DE REILLEY. Estas determinações foram efectuadas do modo seguinte: imergiram-se os eléctrodos em soluções de concentração constante (10^{-1} e 10^{-3} M) no ião principal (com força iónica fixada 0,1 M com KNO_3 ou HNO_3) e fez-se variar o pH por adição de volumes extremamente pequenos de soluções de KOH ou HNO_3 muito concentradas, a fim de manter praticamente constante o volume da solução e desta forma garantir que a concentração do ião principal se mantivesse constante; após cada adição, mediu-se o pH e a diferença de potencial.

AValiação DA EXTENSÃO DE INTERFERÊNCIAS: DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMÉTRICOS. Determinaram-se experimentalmente estes coeficientes pelo método das soluções misturadas, em que se mantém fixa a concentração do ião primário (X) e se varia a do ião interferente (Y) [48].

Usou-se a técnica seguinte: mergulharam-se os eléctrodos numa solução do ião primário (concentração c_X , força iónica ajustada a 0,1 M com KNO_3) e deixou-se estabilizar; a esta solução foi-se adicionando (microseringa ou microbureta) uma solução do ião interferente que continha a mesma concentração de ião primário, c_X , que a primeira solução, e uma concentração conveniente de electrólito inerte para garantir a manutenção da força iónica a 0,1 M após a

adição (de modo que a única alteração sentida pelo eléctrodo fosse a da variação de concentração da espécie interferente) e mediu-se a variação da diferença de potencial entre os eléctrodos em função da concentração do ião interferente. As curvas obtidas apresentam duas zonas rectilíneas (fig. 6) cujos prolongamentos se intersectam num ponto que corresponde à concentração do ião interferente, c_Y , que provoca no eléctrodo o mesmo potencial que este apresenta quando mergulhado numa solução do ião primário nas condições e à concentração fixadas. Como no caso presente quer o ião primário quer o ião interferente têm carga unitária, o coeficiente de selectividade potenciométrico é dado por $K_{X,Y}^{\text{POT}} = c_X/c_Y$ (ver a seguir).

2.5 — CÁLCULOS

Os valores dos potenciais normais, E° , e do declive, s , da equação de Nernst foram calculados a partir das calibrações como no trabalho anterior [1]. Os valores apresentados são valores médios referentes a quatro unidades, calculados pelo processo indicado em [1]. Os valores experimentais dos potenciais normais obtidos por regressão linear referem-se ao eléctrodo de referência usado; para obter valores referidos ao eléctrodo normal de hidrogénio tem de se lhe adicionar a correcção + 242,0 mV [1].

O coeficiente de selectividade potenciométrico $K_{X,Y}^{\text{POT}}$, supondo a existência na solução do ião primário, X, de uma única espécie interferente, Y, é definido a partir da «equação de Nernst modificada» ou «equação de Nikolsky»

$$E = \text{const} + 2303(RT/Z_X F) \log [a_X + K_{X,Y}^{\text{POT}} a_Y^{Z_X/Z_Y}] \quad (1)$$

em que E é o valor experimental da diferença de potencial (em mV), R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura termodinâmica (em K), F a constante de Faraday, a_X e a_Y as actividades do ião primário e do ião interferente, respectivamente, e Z_X e Z_Y as respectivas cargas (com sinal). A parcela constante inclui o potencial normal do eléctrodo selectivo, o potencial do eléctrodo da referência e o potencial de junção (expressos em mV). No método das soluções misturadas [48] o coeficiente de selectividade potenciométrico é determinado procurando a actividade do ião interferente que (na ausência do

ião primário, $a_X = 0$) provoca a mesma diferença de potencial que uma actividade fixada do ião primário, a_X (na ausência de interferente, $a_Y = 0$), isto é, que satisfaz a

$$E_Y = E_X,$$

com

$$E_X = \text{const} + s \log a_X$$

e

$$E_Y = \text{const} + s \log (K_{X,Y}^{\text{POT}} a_Y^{Z_X/Z_Y}).$$

A igualdade anterior implica

$$a_X = K_{X,Y}^{\text{POT}} a_Y^{Z_X/Z_Y},$$

e atendendo a que no caso presente dos iões primário e interferente são halogenetos ($Z_Z = Z_Y = -1$) e a que os coeficientes de actividade para os diversos halogenetos a $I = 0,1 \text{ M}$ são semelhantes [49], vem, simplesmente,

$$K_{X,Y}^{\text{POT}} = \frac{c_X}{c_Y} \quad (2)$$

em que c_X e c_Y são as concentrações molares das espécies em jogo.

3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 — APERFEIÇOAMENTO DA TÉCNICA DE CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS

A técnica de construção usada inicialmente na construção dos eléctrodos selectivos de halogenetos foi a descrita anteriormente [1] e consistiu na aplicação directa do sensor sobre o suporte de resina condutora, sem qualquer tratamento adicional. Verificou-se que os eléctrodos obtidos, tal como se observou [1] para o eléctrodo de sulfureto de prata(I), apresentavam um tempo de resposta ligeiramente mais longo que o das unidades comerciais Orion correspondentes, embora apenas no caso de os eléctrodos serem submetidos a variações apreciáveis de concentrações, no sentido decrescente, a baixas concentrações. Esta desvantagem pode ser atribuída ao facto de a técnica de construção usada não possibilitar a obtenção de superfícies de membrana tão lisas quanto necessário para não provocar a retenção de pequenos volumes de solução; quando se muda o eléctrodo de solução, a homogeneização da camada de líquido à superfície da membrana demora um certo tempo, o que aumenta o período de tempo necessário para se atingir novo estado de equilíbrio entre

a membrana e a solução, isto é, diminui a rapidez de resposta.

Por estas razões, utilizando a técnica descrita em 2.3, passaram-se a preparar eléctrodos com membrana polida. Verificou-se, porém, que estas unidades apresentam um comportamento perfeitamente idêntico ao das correspondentes unidades não polidas, quer em termos de rapidez de resposta, quer em termos de curvas de calibração (declive e limite inferior de resposta linear). Em face deste resultado, pode-se concluir que o polimento, tal como é realizado, não elimina completamente as diferenças de rapidez de resposta referidas atrás, certamente porque não se atingiu o grau de perfeição requerido; note-se, porém, que poderá haver outras causas para a relativa lentidão de resposta observada, decorrentes da própria estrutura dos eléctrodos e do papel desempenhado pela base de resina condutora no seu funcionamento.

Embora em termos de características dinâmicas de resposta a alteração na técnica de construção não tivesse êxito, em termos de operacionalidade prática os progressos são muito significativos: a renovação da membrana por polimento quando ocorre o seu envenenamento (ou perda de qualidades por simples envelhecimento) é um requisito importante para se conseguir eléctrodos duráveis. O polimento foi usado com êxito, por exemplo, nas medições dos coeficientes de selectividade potenciométricos, em que, em parte dos ensaios, a membrana era envenenada por deposição de um precipitado de halogeneto de prata mais insolúvel do que o nela existente (ver discussão adiante).

Verificou-se, também, que os eléctrodos eram recuperáveis por aplicação de nova camada de sensor, após remoção da primitiva, quando esta já não podia ser renovada por polimento (ver 2.3). Este facto não só aumenta a economia de construção e utilização dos eléctrodos como também abre perspectivas quanto à sua versatilidade: um mesmo corpo de eléctrodo pode ser activado sucessivamente com vários sensores e; portanto, ser utilizado como eléctrodo selectivo de várias espécies, como os eléctrodos da marca Radiometer, modelo Ruzicka Selectrode [44, 45]. Note-se, porém, que a operação de mudança de sensor nos eléctrodos de resina condutora por nós preparados é, no estado actual do seu desenvolvimento, ligeiramente mais trabalhosa e demorada que nestes últimos.

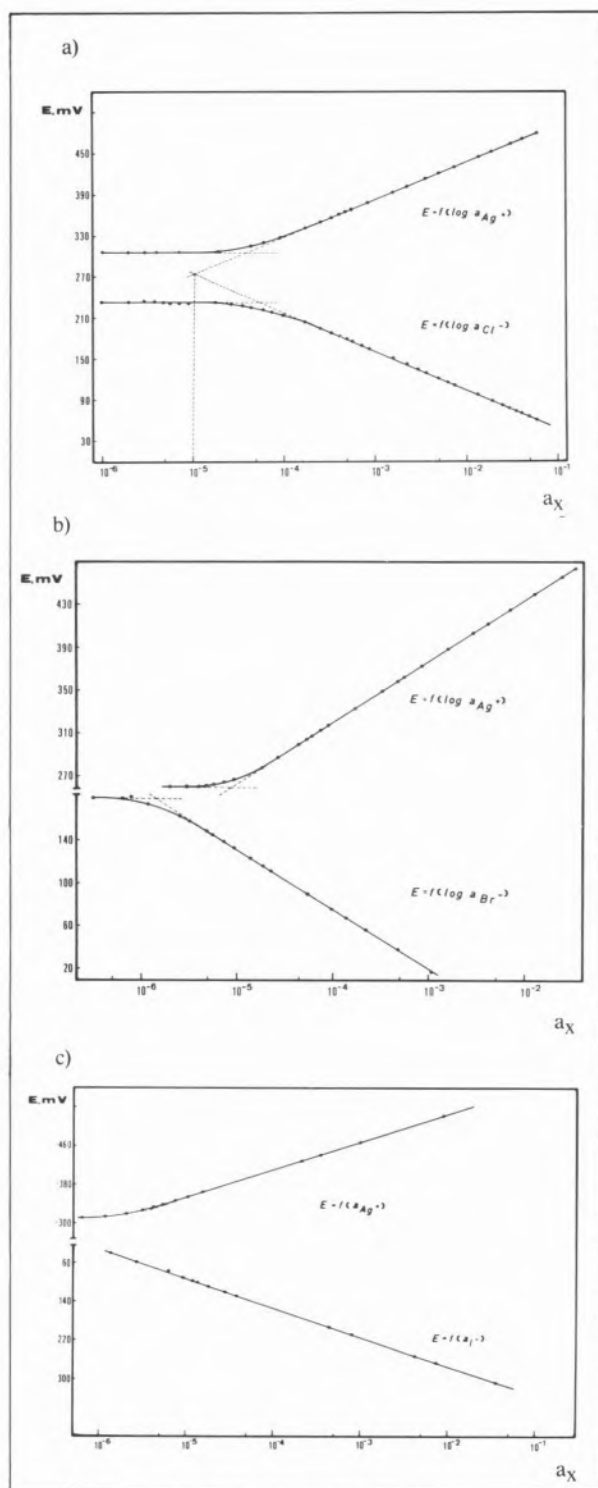


Fig. 2

Curvas de calibração típicas para as respostas dos eléctrodos selectivos de resina condutora de a) cloreto, b) brometo, e c) iodeto, ao respectivo anião e a catião prata(I). As determinações foram realizadas com soluções puras de halogeneto de sódio e AgNO_3 , respectivamente

3.2 — CARACTERÍSTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Na fig. 2 apresentam-se curvas de calibração para eléctrodos selectivos de cloreto, brometo e iodeto, respectivamente. Nas Tabelas 1, 2 e 3 incluem-se resultados obtidos na determinação das características de resposta dos eléctrodos ao respectivo halogeneto e a catião prata(I).

REPRODUTIBILIDADE DAS UNIDADES E ESTABILIDADE DAS RESPECTIVAS RESPOSTAS. A técnica empregue permitiu obter, em geral, unidades de características praticamente constantes, cujas respostas se mantêm estáveis no tempo durante longos períodos. Estes factos foram confirmados fazendo calibrações, em paralelo, de várias unidades do eléctrodo selectivo de resina condutora de cada halogeneto e dos eléctrodos comerciais correspondentes, e repetindo-as ao longo de vários dias ou meses, como em trabalho anterior [1].

É de notar que quer os eléctrodos de resina condutora quer os eléctrodos comerciais Orion e Philips de iodeto apresentam, quando novos, um comportamento semelhante ao dos eléctrodos Radiometer Selectrode de Ruzicka quando activados com sensores do tipo dos utilizados neste trabalho [45]: a sua resposta ao anião iodeto é caracterizada por um «excesso de sensibilidade», traduzida por valores para o declive da ordem dos $-62\text{mV}/\text{década}$ de concentração, nitidamente superior ao teórico, sendo o desvio entre os valores observados e os esperados mais acentuado a níveis mais baixos da concentração em iodeto. Este comportamento é demonstrado na Tabela 1, em que se apresentam os parâmetros de calibração de três eléctrodos de iodeto de resina condutora, um dos quais (unidade C) sem uso ou condicionamento anterior; os declives para esta unidade são nitidamente superiores aos das outras duas unidades, que já tinham sido usadas previamente ou condicionadas por imersão em solução de anião iodeto. Este comportamento é atribuído [45] a excesso de catião prata(I) à superfície da membrana relativamente à quantidade correspondente ao produto de solubilidade e desaparece à medida que se repetem as calibrações (alternativamente, pode ser eliminado por imersão do eléctrodo numa solução de iodeto).

Na Tabela 2 apresentam-se os parâmetros de calibração (de resposta ao respectivo halogeneto) de

Tabela 1

Avaliação da variação com o tempo das respostas a iodeto de três unidades do eléctrodo de iodeto de resina condutora, uma das quais (C) não foi usada nem condicionada previamente (a)

Tempo (dias)	Unidade A ^(b)				Unidade B ^(c)				Unidade C			
	Calibração				Calibração				Calibração			
	s	E ^(e,f)	R ^(g)	E ^(e,f) a _I	s	E ^(e,f)	R ^(g)	E ^(e,f) a _I	s	E ^(e,f)	R ^(g)	E ^(e,f) a _I
0	-57,9	-388,6	0,99999	-272,7	-57,5	-385,9	0,99999	-270,9	-62,3	-395,3	0,99919	-270,8
1	-59,5	-400,0	9	-281,0	-58,7	-391,1	87	-273,6	-60,6	-398,4	93	-277,2
2	-57,0	-380,8	2	-266,7	-57,1	-379,1	21	-264,8	-63,3	-390,6	69	-264,0
3	-60,2	-394,9	64	-274,4	-59,7	-389,3	72	-269,9	-61,5	-394,2	31	-271,3
4	-57,8	-389,2	9	-273,6	-57,6	-385,1	85	-270,0	-63,0	-396,6	80	-270,4

(a) Ensaios em soluções puras de iodeto de sódio, sob azoto.

(b) Foram omitidas calibrações prévias em que se obteve um declive superior.

(c) Condicionado previamente em solução de iodeto durante cerca de um mês.

(e) Diferença de potencial correspondente a a_I = 1,00 × 10⁻²M lido da calibração.

(f) Relativo ao eléctrodo de referência utilizado, expresso em mV.

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

Tabela 2

Avaliação da variação com o tempo das respostas ao respectivo ião primário de pares de unidades dos eléctrodos selectivos de cloreto e brometo de resina condutora e dos correspondentes eléctrodos Orion^(a)

Tempo (dias)	Resina condutora, unidade A				Resina condutora, unidade B				Orion			
	Calibração				Calibração				Calibração			
	s	E ^(c)	R ^(d)	E ^(b, c) a _X	s	E ^(c)	R ^(d)	E ^(b, c) a _X	s	E ^(c)	R ^(d)	E ^(b, c) a _X
Eléctrodo de cloreto										Modelo 94-17A		
0	-58,7	-14,7	0,99992	102,6	-59,6	-15,2	0,99989	104,1	-60,2	-15,0	0,99995	105,5
1	-57,7	-14,6	6	101,7	-57,7	-14,1	5	101,3	-59,4	-15,3	8	103,5
2	-57,6	-12,7	6	102,5	-58,1	-13,7	6	102,5	-59,5	-14,9	9	104,2
8	-55,8	-10,9	85	100,7	-56,9	-12,1	0	101,6	-58,9	-13,7	9	104,1
9	-57,0	-12,3	5	101,6	-57,8	-13,6	9	102,0	-59,2	-13,5	8	104,9
10	-56,0	-11,0	87	100,9	-56,8	-11,9	7	101,7	-58,9	-13,9	9	104,0
Eléctrodo de brometo										Modelo 94-35A		
0	-60,0	-168,7	9,99999	-48,8	-59,9	-170,7	0,99999	-50,9	-59,9	-170,7	0,99999	-50,9
3	-58,6	-168,5	9	-50,9	-58,7	-169,2	8	-51,3	-58,7	-169,2	8	-51,3
4	-58,5	-167,2	8	-49,9	-58,7	-171,5	8	-51,1	-58,7	-168,8	8	-51,1
129	-56,4	-164,4	4	-51,6	-57,0	-162,9	6	-48,8	-57,0	-162,9	6	-48,8
136	-58,1	-167,7	87	-51,6	-57,9	-165,4	84	-49,6	-57,9	-165,4	84	-49,6
139	-57,8	-164,5	20	-48,8	-56,2	-159,3	46	-47,0	-56,2	-159,3	46	-47,0
143	-58,7	-170,5	5	-53,1	-56,6	-165,4	5	-52,2	-56,6	-165,4	5	-52,2

(a) Ensaios com soluções puras de halogeneto de sódio.

(b) Diferença de potencial correspondente a a_X = 1,00 × 10⁻²M lido da calibração (X⁻ ião primário).

(c) Ver nota f) da Tabela 1.

(d) Ver nota g) da Tabela 1.

pares de eléctrodos de resina condutora e do eléctrodo Orion de cloreto (parte superior da tabela) e de brometo (parte inferior da tabela) e respectivos potenciais de resposta a soluções do halogeneto com actividade $a_X = 1,00 \times 10^{-2} M$, lidos nas calibrações. Os valores apresentados são típicos dos resultados obtidos nestas experiências, e o seu significado foi já discutido em pormenor no trabalho anterior de avaliação do eléctrodo de resina condutora de sulfureto de prata(I) [1]. Pode ver-se, por exemplo, que para cada par de eléctrodos de resina condutora a resposta a actividade do ião primário igual a $1,00 \times 10^{-2} M$ raramente varia mais do que 1 ou 2 mV; as diferenças para a resposta do respectivo eléctrodo Orion são, também, desta ordem de grandeza. No que respeita às características de resposta nernstiana dos eléctrodos de resina condutora não se nota qualquer alteração sistemática com o tempo, quer quanto aos valores em si, quer quanto à dispersão dos resultados [1]. A qualidade de resposta é, também, semelhante à dos eléctrodos Orion ensaiados paralelamente.

Para o eléctrodo de iodeto verificou-se que a reprodutibilidade das unidades construídas entre si era ligeiramente inferior à encontrada nos eléctrodos de cloreto ou de brometo, o mesmo sucedendo com a estabilidade de resposta das unidades individuais ao longo de vários dias. Esta variabilidade de valores faz-se sentir mais nos valores lidos e no potencial normal do que propriamente no declive; este facto é demonstrado pelos dados fornecidos na Tabela 1 para as unidades A e B. Deve-se notar que a variação de valores é relativamente ligeira (da ordem da dezena de milivolts) e não constitui qualquer limitação à utilização prática do eléctrodo para fins analíticos, em trabalhos de rotina, uma vez que haja o cuidado de realizar calibrações diárias. Aliás, com os eléctrodos de iodeto comerciais ensaiados em paralelo aos da resina condutora foi encontrado comportamento análogo ao longo do tempo.

Embora a ocorrência de oxidação de iodeto em solução pelo oxigénio do ar quando se manejam as respectivas soluções para realizar as calibrações (apesar das precauções tomadas contra a oxidação), possa contribuir para o abaixamento da qualidade dos resultados dos eléctrodos de iodeto no que respeita à sua reprodutibilidade, não deve ser esta a causa dos fenómenos observados. A maior instabilidade dos eléctrodos de iodeto relativamente aos de

cloreto e brometo deve resultar de diferenças no que diz respeito à estrutura dos respectivos sensores sólidos, embora possam ser apontadas, também, outras causas para o fenómeno. É de notar que, enquanto o cloreto de prata(I) e o brometo de prata(I) cristalizam com a estrutura do cloreto de sódio, o iodeto de prata(I) só adopta esta estrutura sob pressão, cristalizando vulgarmente nas estruturas da blenda (forma γ) ou da wurtzite (forma β), a primeira das quais é metaestável [50]. VESELEY [51] observou diferenças de resposta a iodeto entre eléctrodos cujas membranas de pastilha prensada eram constituídas por uma destas duas formas diferentes de iodeto de prata(I) e alteração da resposta à medida que a primeira forma se transformava na segunda; observou, ainda, que o uso de mistura de iodeto de prata(I) e sulfureto de prata(I) como sensor proporcionava uma maior estabilidade de resposta que o de iodeto de prata(I) isolado, cujas pastilhas prensadas nem sequer são mecanicamente estáveis [39]. As qualidades superiores dos sensores formados por mistura dos dois sais são atribuídas à formação do composto Ag_3IS , que é suportada pelo facto de a condutividade eléctrica da mistura ser bastante elevada [51]. Verificou-se, porém, que a sensibilidade à luz deste composto não se mostra inferior à do iodeto de prata(I) e que se manifesta mais em soluções de iodeto do que em soluções de catião prata(I) [51, 52]. No caso do eléctrodo selectivo de iodeto, em contraste com os de cloreto e brometo, a única vantagem da utilização de mistura de sulfureto de prata(I) e halogeneto de prata(I) como sensor parece ser, portanto, o aumento da estabilidade de resposta (a par da estabilização mecânica da membrana, se esta for de pastilha prensada [39]). VESELEY [51] verificou, ainda, que a qualidade de resposta dos eléctrodos por ele construídos, com o sensor formado por mistura dos dois sais, aumentava com a pressão de preparação da pastilha para a membrana, sendo de 5000-8000 kp/cm² a pressão mínima para obter eléctrodos de boa qualidade. Os eléctrodos obtidos eram de qualidade comparável à dos eléctrodos Orion 94-53 (com referência interna) e 94-53A (com contacto metálico directo sobre a membrana). VESELEY [51] refere, ainda, que a variabilidade de resposta observada com este último eléctrodo resulta de polarização da interface entre o condutor iónico e o condutor metálico. RUZICKA e LAMM, por sua vez, verifi-

caram [45] que, fundindo as misturas de halogeneto de prata(I) e sulfureto de prata(I) após a sua precipitação, se obtinha, quando elas eram usadas como sensores sobre eléctrodos de grafite hidrofobizada, maior estabilidade de resposta ao respectivo halogeneto durante um período de tempo mais prolongado.

O conjunto destas observações sugere, portanto, que os problemas de relativa irreprodutibilidade de resposta observados para os eléctrodos de iodeto com sensor constituído por mistura do sal de prata(I) deste anião e sulfureto de prata(I) podem ser atribuídos a três causas: *a*) diferenças ou alterações na estrutura cristalina do sensor sólido (e, obviamente, na sua composição exacta); *b*) polarização no contacto entre o condutor iónico e o condutor metálico; *c*) fotossensibilidade, devido a surgirem potenciais fotoeléctricos dependentes da intensidade de iluminação. Os resultados até agora obtidos com o eléctrodo selectivo de resina condutora de iodeto não permitem tirar conclusões sobre a importância relativa destes três factores. Por exemplo, embora se tenha verificado experimentalmente que a variabilidade da resposta se mantinha mesmo quando as calibrações eram realizadas ao abrigo da luz, não se tomaram quaisquer precauções a este respeito quando se prepararam os eléctrodos nem na sua conservação, pelo que não se po-

dem tirar conclusões definitivas. Quanto à polarização no contacto entre o condutor iónico e o condutor metálico é de notar que, nos eléctrodos por nós preparados, esse contacto é realizado através da resina condutora de prata e que nos eléctrodos de cloreto e brometo, que são montados precisamente do mesmo modo que os de iodeto, não surge qualquer problema de variabilidade de resultados; isto não prova, porém, que, no caso do eléctrodo de iodeto, a referida polarização não seja a causa da variabilidade. Nada se sabe, também, quanto à natureza estrutural da mistura de iodeto de prata(I) e sulfureto de prata(I), mais precisamente, do composto Ag_3IS , em particular se pode existir em mais do que uma forma cristalográfica. Em conclusão, o comportamento do eléctrodo de iodeto quanto à variabilidade de resposta merece investigação mais detalhada.

RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS A CATIÃO DE PRATA(I). Verificou-se experimentalmente (Tabela 3) que os eléctrodos de resina condutora de cloreto, brometo e iodeto, bem como o eléctrodo de sulfureto anteriormente preparado [1], quando ensaiados em soluções de catião prata(I), apresentavam respostas concordantes (a menos de 2 ou 3 mV). As respostas eram também concordantes com as dos eléctrodos comerciais correspondentes ensaiados paralelamente (na Tabela 3 incluem-se resultados para os eléctrodos

Tabela 3
Resposta a catião prata(I) dos eléctrodos selectivos de sulfureto, cloreto, brometo e iodeto de resina condutora e das correspondentes unidades Orion^(a,b,c)

a_{Ag^+}	<i>Eléctrodos de resina condutora</i>				<i>Eléctrodos Orion</i>		
	<i>Sulfureto</i>	<i>Cloreto</i>	<i>Brometo</i>	<i>Iodeto</i>	<i>Cloreto, 94-17A</i>	<i>Brometo, 94-35A</i>	<i>Iodeto, 94-53A</i>
$5,98 \times 10^{-5}$	308,5	309,9	307,9	306,6	310,2	310,0	310,5
$9,07 \times 10^{-5}$	320,5	320,1	318,2	318,8	320,6	320,5	322,8
$1,70 \times 10^{-4}$	333,8	335,6	333,7	334,6	336,4	336,4	338,7
$2,49 \times 10^{-4}$	342,5	345,3	343,4	344,8	346,3	346,3	349,0
$3,26 \times 10^{-4}$	348,6	352,5	350,8	352,0	353,7	353,8	356,2
$5,48 \times 10^{-4}$	361,4	365,1	363,2	366,5	366,4	366,5	371,0
$8,26 \times 10^{-4}$	371,4	375,5	373,6	377,2	377,0	377,1	381,9
$1,54 \times 10^{-3}$	386,5	390,5	388,6	392,7	392,1	392,2	397,8
$7,20 \times 10^{-3}$	424,1	429,2	427,1	430,4	431,6	431,7	436,6

(a) Os eléctrodos sensíveis a sulfureto, cloreto e brometo foram ensaiados em paralelo, os ensaios com os eléctrodos de iodeto foram efectuados em separado (cerca de três meses mais tarde).

(b) Ensaios em soluções puras de nitrato de prata(I).

(c) Ver nota f) da Tabela 1.

Tabela 4
Valores dos parâmetros de calibração para a resposta a halogeneto do respectivo eléctrodo selectivo^(a)

Eléctrodo	Cloreto		Brometo		Iodeto	
	s	Eo(b)	s	Eo(b)	s	Eo(b)
Resina Condutora ^(c)	- 57,2(0,3)	- 13(1)	- 58,7(0,1)	- 169,3(0,8)	- 58,9(0,6)	- 392(3)
Orion ^(d)	- 59,3(0,5)	- 14,3(0,7)	- 60(2)	- 171(2)	- 60(2)	- 390(6)
Selectrode Ruzicka	- 59,5 ^(e)	- 12 ^(f)	- 59,5 ^(e)	- 165 ^(f)	- 59,5 ^(e)	- 388 ^(f)
Valores teóricos	- 59,2	- 18 ^(g)	- 59,2	- 165 ^(g)	- 59,2	- 391 ^(g)

(a) Os números entre parênteses são os desvios padrões dos valores médios (que os precedem).

(b) Referidos ao eléctrodo saturado de calomelanos, expresso em mV; adicionar + 242.0 mV para obter valores referidos ao eléctrodo normal de hidrogénio.

(c) Valores médios para quatro unidades; ensaios em soluções puras de halogeneto de sódio.

(d) Valores obtidos neste trabalho com os eléctrodos referidos na tabela 3, ensaios em soluções puras de halogenetos de sódio.

(e) Ref. [45].

(f) Ref. [44].

(g) Ver processo de cálculo no texto.

Orion). O comportamento observado é análogo ao dos eléctrodos Radiometer Selectrode de Ruzicka [25] e será discutido mais adiante.

PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO. Os parâmetros de calibração, *s* e *E*^o, da equação de Nernst, referentes aos eléctrodos de resina condutora por nós preparados, são apresentados na Tabela 4. Os valores apresentados são valores médios (incluem-se os respectivos desvios padrões) obtidos a partir de calibrações repetidas de quatro unidades diferentes, tendo os cálculos sido realizados como anteriormente [1]; para abreviar, apresentam-se apenas os resultados finais. Na tabela apresentam-se, também, os valores médios dos parâmetros obtidos neste trabalho em calibrações repetidas de eléctrodos Orion de cloreto, brometo e iodeto com contacto metálico directo sobre a membrana (uma unidade de cada), bem como valores de literatura para os eléctrodos Radiometer Selectrode de Ruzicka [44, 45]. Quanto aos valores teóricos incluídos, veja-se a discussão a seguir.

DECLIVE. Quanto aos valores obtidos para os declives das curvas de calibração dos eléctrodos de halogenetos de resina condutora, nos respectivos intervalos de resposta linear, eles são apenas ligeiramente inferiores ao valor teórico (59,16 mV/década); para os eléctrodos Orion, obtiveram-se, pelo contrário, declives ligeiramente superiores ao teórico. As diferenças encontradas são mínimas e o acordo obtido com o valor teórico é habitual — por

exemplo [53] — pelo que não vale a pena discutir mais este ponto.

POTENCIAL NORMAL. Os valores obtidos para os potenciais normais das curvas de calibração dos eléctrodos de halogenetos de resina condutora (zona de resposta linear) obtidas em resposta aos respectivos halogenetos (Tabela 4) foram de -13(1), -169,3(0,8) e -392(3) para os eléctrodos de cloreto, brometo e iodeto, respectivamente (os números entre parênteses são os desvios padrões dos correspondentes valores). Para os potenciais normais dos eléctrodos Orion obtiveram-se (Tabela 4) valores respectivamente iguais (a menos de 2 mV) aos dos eléctrodos de resina condutora. Quaisquer destes valores são, também, muito próximos dos obtidos por Ruzicka [44] para eléctrodos cuja base de aplicação do sensor é constituída por grafite hidrofobizada.

Os valores teóricos de potenciais normais incluídos na tabela foram calculados por

$$E^o = E^o_{Ag+/Ag} + 2303(RT/F)\log K_{so} \quad (3)$$

em que K_{so} é o produto de solubilidade do halogeneto de prata usado no sensor. Usaram-se os valores de produtos de solubilidade [54, 55] apresentados na Tabela 7 adiante (e $E^o_{Ag+/Ag} = 799$ mV relativamente ao eléctrodo normal de hidrogénio, ou seja, $E^o_{Ag+/Ag} = 557$ mV relativamente ao eléctrodo saturado de calomelanos). Os valores calculados obtidos por Ruzicka [44, 45] são ligeiramente diferentes porque se utilizou neste trabalho um conjunto de valores de produtos de solubilidade [54, 55] diferente do usado por este autor.

Do acordo entre os valores experimentais e os valores calculados pode-se concluir que os eléctrodos de resina condutora por nós preparados (e os eléctrodos Orion com contacto metálico directo sobre a membrana, com os quais se fizeram determinações em paralelo), se comportam como eléctrodos de segunda espécie. Este facto está aliás, relacionado com o de os eléctrodos selectivos para os três halogenetos responderem exactamente do mesmo modo a catião prata(I), conforme já foi mencionado. Para as calibrações de resposta a catião prata(I) obtiveram-se os seguintes potenciais normais, referidos ao eléctrodo saturado de calomelanos: cloreto, 563(1) mV; brometo, 552(5) mV, e iodeto, 559(4) mV. Estes valores estão em razoável acordo com o valor de potencial normal para o par catião prata(I)/prata, $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 557 \text{ mV}$ (relativamente ao mesmo eléctrodo).

Esta concordância de resultados merece ser discutida com um pouco mais de pormenor porquanto a teoria prevê [56, 57] que, quando o eléctrodo de referência interno de um eléctrodo selectivo de sensor de halogeneto de prata(I) (misturado, eventualmente, com sulfureto de prata(I)), é substituído por um contacto metálico directo com a membrana, estabelecido por um material que não seja prata, embora o eléctrodo responda como um eléctrodo de segunda espécie, nem sempre o respectivo potencial normal é o do verdadeiro eléctrodo de segunda espécie. Este comportamento resulta de a extensão dos defeitos de rede afectar a actividade da prata no sensor. Para cada halogeneto a extensão destes defeitos tem limites: na fórmula $\text{Ag}_{1+\delta}\text{X}$, δ pode ser negativo (excesso de halogéneo) ou positivo (excesso de prata), mas em cada caso, em situações de equilíbrio, nunca pode exceder, em valor absoluto, valores limites que correspondem à saturação em halogéneo ou em prata, respectivamente, e à presença de estes elementos puros no sólido. A estas situações extremas correspondem actividades unitárias de halogéneo ou de prata, respectivamente, para as intermédias estas actividades são inferiores à unidade. Num contacto interno em que o halogeneto de prata(I) é posto em contacto com um metal mais nobre que a prata no que respeita à formação do respectivo halogeneto, surge um potencial em resultado de permuta exclusivamente de electrões [57], cujo valor depende da actividade de prata no halogeneto de prata(I), isto é, da com-

posição deste. Em consequência desse potencial, o potencial normal do eléctrodo é diferente do do eléctrodo de segunda espécie $\text{Ag}/\text{AgX}, \text{X}(\text{sol})$, no qual a composição do halogeneto de prata(I) sólido não tem qualquer influência, pois este serve apenas para assegurar o perfeito equilíbrio de solubilidade com os iões prata(I) e halogeneto em solução, à superfície do eléctrodo: a actividade de prata na interface é sempre unitária. A extensão da diferença entre os potenciais normais do eléctrodo selectivo e do eléctrodo de segunda espécie pode atingir algumas centenas de milivolts, segundo a teoria prevê e se confirma experimentalmente [57].

Quando o contacto interno do eléctrodo selectivo for realizado por um fio de prata, ocorre difusão do metal para a rede cristalina do sensor até se obter saturação no metal e se atingir actividade de prata unitária (se existir inicialmente excesso de halogéneo começará por ocorrer a sua eliminação por reacção química). Em consequência o potencial normal do eléctrodo selectivo coincide com o do eléctrodo de segunda espécie. Segundo BAILEY [58], esta situação é a encontrada em quase todos os eléctrodos selectivos de halogenetos comerciais sem referência interna; os valores obtidos por nós (Tabela 4) para os potenciais normais dos eléctrodos Orion confirmam o facto.

No que respeita aos eléctrodos de resina condutora por nós preparados, o contacto eléctrico interno é realizado pela resina condutora de prata que serve de suporte à camada exterior do sensor. A coincidência observada (Tabela 4) entre os respectivos potenciais normais e os dos correspondentes eléctrodos de segunda espécie sugere, portanto, que a resina condutora funciona como um contacto de prata metálica, confirmando a conclusão a que se chegou no estudo do eléctrodo de sulfureto de prata(I) [1].

Note-se ainda, que, no caso dos eléctrodos Radiometer Selectrode de RUZICKA [44, 45] é observada a mesma coincidência de valores, o que sugere a saturação dos sensores com prata metálica; como na preparação do sensor se realizou a sua fusão [45], é de admitir que neste processo ocorra redução de catião prata(I) a metal. É interessante referir que, para os eléctrodos de iodeto, RUZICKA refere [45] que obteve potencial (e, presumivelmente, também potencial normal) variável com o método de preparação do sensor.

Tabela 5
 Limites inferiores de resposta linear (L.I.R.L.) e limites inferiores de detecção (L.I.D.) dos eléctrodos preparados

Ião primário	Resposta a			
	Ião primário		Catião prata(I)	
	L.I.R.L.	L.I.D.	L.I.R.L.	L.I.D.
Cl ⁻	$\sim 2 \times 10^{-4}$	$\sim 5 \times 10^{-5}$	$\sim 2 \times 10^{-4}$	$\sim 4 \times 10^{-5}$
Br ⁻	$\sim 5 \times 10^{-6}$	$\sim 2 \times 10^{-6}$	$\sim 2 \times 10^{-5}$	$\sim 8 \times 10^{-6}$
I ⁻	$\sim 10^{-6}$?	$\sim 5 \times 10^{-6}$?

LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR. Na Tabela 5 apresentam-se valores típicos dos limites inferiores de resposta linear obtidos com os eléctrodos selectivos de halogenetos de resina condutora (ver também a fig. 2). Os valores são apresentados apenas como ordem de grandeza do parâmetro, já que o valor exacto obtido para este, para cada eléctrodo, varia ligeiramente de unidade para unidade ou até em calibrações sucessivas da mesma unidade [1]. Quando se procurou determinar o comportamento dos eléctrodos de iodeto (quer os de resina condutora quer os comerciais) a concentrações inferiores a 10^{-6} M (mais precisamente, a partir de concentração de iodeto de cerca de 10^{-7} M) verificou-se que a resposta era muito lenta e obrigava a tempos de estabilização relativamente longos, pelo que, apesar das precauções tomadas contra a oxidação de iodeto (realização da calibração sob azoto), esta ocorria em alguma extensão. Em consequência, houve dificuldades em determinar o limite inferior de resposta linear do eléctrodo selectivo de resina condutora de iodeto com exactidão, tendo-se apenas concluído que este é inferior e eventualmente próximo de 10^{-6} M, já que a resposta mantém a linearidade praticamente até este valor (ver fig. 2c).

Na Tabela 5 incluem-se, também, valores dos limites inferiores de detecção [35, 36] excepto no caso do eléctrodo de iodeto para o qual, pelas razões referidas, não se puderam determinar os valores.

Para o eléctrodo selectivo de cloreto com base de resina condutora, o valor de limite inferior de resposta linear a anião cloreto obtido (cerca de 2×10^{-4} M) é análogo ao referido na literatura para outros eléctrodos selectivos de cloreto de membrana cristalina comerciais e não comerciais [38, 42, 45, 46, 59-62]. O intervalo de resposta linear é, portanto, bastante reduzido. Contudo, em condições experimentais bem controladas e se se realizar uma

calibração apropriada, é possível estender a capacidade analítica dos eléctrodos selectivos de cloreto até ao limite inferior de detecção [35, 36] que, para o eléctrodo de resina condutora por nós construído, tem um valor de cerca de 5×10^{-5} M. Este valor é, também, análogo aos dados na literatura para diversos outros eléctrodos selectivos de cloreto [44, 47, 63].

Para o eléctrodo selectivo de brometo, o valor obtido para o limite inferior de resposta linear a anião brometo (cerca de 5×10^{-6} M) é ligeiramente melhor [42, 45, 59, 60, 62], ou quanto muito igual [36, 46], aos referidos na literatura para outros eléctrodos de brometo. Também, no que diz respeito ao limite inferior de detecção, o valor obtido (cerca de 10^{-6} M) é comparável aos mencionados na literatura [47, 63].

Para o eléctrodo selectivo de iodeto, obteve-se um valor de limite inferior de resposta linear a iodeto de cerca de 10^{-6} M, comparável com os indicados na literatura para outros eléctrodos, onde se encontram valores ligeiramente piores [62, 64], da mesma ordem de grandeza [43, 45, 59, 65] ou ligeiramente melhores [38, 42, 66].

Quanto aos valores dos limites inferiores de resposta linear dos eléctrodos a catião prata(I) é interessante observar (Tabela 5) que, embora para o caso do eléctrodo de cloreto ele seja semelhante ao mesmo limite para a resposta a halogeneto, como é de esperar teoricamente, para os casos dos eléctrodos de brometo e iodeto, pelo contrário, os limites inferiores de resposta linear ao catião são um pouco mais elevados que os mesmos limites para a resposta ao respectivo anião. Algo de semelhante sucede com os limites inferiores de detecção (Tabela 5), tanto quanto os dados obtidos permitem concluir. É muito provável que este comportamento decorra de problemas experimentais associados à manipulação

de soluções diluídas de catião prata(I), conforme se discutiu em [1].

O limite inferior da resposta linear dos eléctrodos de membrana cristalina depende de vários factores, o mais importante dos quais é a solubilidade intrínseca do sensor. Há outros factores que podem influir nos resultados obtidos [61, 65]: a adsorção de ião primário da solução às paredes do recipiente onde se fazem as medições ou aos corpos dos eléctrodos, as interferências provenientes de impurezas existentes nos sais usados nos ensaios, por exemplo, para fixar a força iónica [61], a extensão de defeitos na rede cristalina do sensor [64] e a contaminação da superfície do sensor por adsorção de iões à sua superfície [67], além de, obviamente, a qualidade da água usada como solvente e, eventualmente, a quantidade de oxigénio nela dissolvido.

Segundo uma teoria formulada por MORF e col. [64], os limites inferiores de resposta linear de eléctrodos selectivos com sensores constituídos por sais de prata(I) seriam determinados quer pelo valor do produto de solubilidade do sensor quer pelo valor da actividade dos defeitos de catião prata(I) à superfície da membrana. No caso do eléctrodo de iodeto de prata(I), a teoria prevê [64], na curva de calibração $E = f(a_i)$, uma subida brusca de potencial quando a actividade do anião iodeto, a_i , decresce e atinge o valor da actividade dos defeitos de catião prata(I) à superfície da membrana, α (para o iodeto de prata(I) estima-se que $-\log \alpha = 6,0$). No presente trabalho, não se observou qualquer subida brusca de potencial quando se fez baixar a concentração de iodeto a menos de 10^{-5} M, quer quando se usaram eléctrodos de resina condutora por nós preparados, quer quando se usaram os eléctrodos comerciais Orion e Philips. Estas observações estão de acordo com as realizadas por diversos autores [38, 45, 65, 66] com diversos tipos de eléctrodos selectivos de iodeto de membrana cristalina, que observaram linearidade das calibrações até cerca de 10^{-7} M em iodeto, nomeadamente com as realizadas por MOODY e col. [65] com um eléctrodo Orion 94-53A igual ao utilizado por nós. Estes últimos autores [65] sugerem que a subida brusca de potencial observada por MORF e col. [64] foi devida simplesmente a oxidação de iodeto. Em conclusão, os resultados obtidos com os eléctrodos selectivos de iodeto, tal como já sucedeu com os obtidos com os eléctrodos selectivos de sulfureto de prata(I) [1],

não suportam a teoria de MORF [64] sobre a importância da actividade dos defeitos de catião prata(I) à superfície da membrana no comportamento dos eléctrodos de membrana cristalina à base de sais de prata(I). Este ponto é controverso, já que, segundo BAILEY [53], a resposta não teórica (linear) não se observa, com eléctrodos de certas marcas, apenas quando novos, pois que tais eléctrodos, após serem usados (durante meses, ou mesmo um ano ou dois), passam a ter o comportamento previsto pela referida teoria; os eléctrodos de outras marcas apresentam a esperada subida brusca de potencial mesmo quando novos. Observações realizadas no decurso deste trabalho não confirmam estas afirmações: verificou-se que os eléctrodos selectivos experimentados mantinham as suas características de resposta durante meses, sem alteração de forma da curva de calibração. A subida brusca de potencial observada em certos casos [64] pode ser devida a excesso de catião prata(I) solúvel retido no sensor, na precipitação, quando este é preparado a partir de excesso de nitrato de prata [65].

Os dados recolhidos no traçado das curvas de resposta a catião prata(I) e halogeneto permitem calcular facilmente os produtos de solubilidade dos halogenetos de prata(I). Se se desprezar a formação de complexos $[AgX_n]^{(n-1)-}$ em solução, o que, dadas as baixas concentrações em jogo, parece legítimo, por prolongamento e intersecção dos segmentos de respostas lineares a catião prata(I) e anião halogeneto, é possível determinar as actividades destas espécies a_{Ag^+} e a_{X^-} em equilíbrio simultâneo com o sólido, que são justamente as que correspondem ao ponto de intersecção em que $a_{Ag^+} = a_{X^-}$. O produto de solubilidade é, portanto, o quadrado do valor da abcissa do ponto de intersecção. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6, em que se incluem, além das abcissas dos pontos de intersecção, as suas ordenadas, a usar na discussão que se segue. Note-se que, na fig. 2, só no caso *a*) se consegue determinar directamente as coordenadas do ponto de intersecção; nos casos *b*) e *c*) há uma interrupção da escala das ordenadas entre as duas curvas, o que impede a sua determinação por simples prolongamento dos segmentos de resposta linear. Os valores dos produtos de solubilidade obtidos por este processo coincidem bastante bem com os da literatura, transcritos na Tabela 7 [54, 55], já que as diferenças nem sequer atingem uma década.

Tabela 6
Determinação dos K_{so} dos halogenetos de prata a partir das curvas de calibração dos eléctrodos

Eléctrodo	Concentração de intersecção (M) $a_{Ag^+} = a_{X^-}$	Potencial de intersecção (mV) ^(a)	$K_{so} = a_{Ag^+} \times a_{X^-} (M^2)$
Cl	$1,0 \times 10^{-5}$	275	$1,0 \times 10^{-10} = 10^{-10,00}$
Br	$6,6 \times 10^{-7}$	197	$4,4 \times 10^{-13} = 10^{-12,36}$
I	$3,8 \times 10^{-9}$	76	$1,4 \times 10^{-17} = 10^{-16,85}$

(a) Referido ao eléctrodo saturado de calomelanos, expresso em mV adicionar +242,0 mV para obter valores referidos ao eléctrodo normal de hidrogénio.

Recentemente, MOODY e col. [65] determinaram o valor do produto de solubilidade do iodeto de prata(I) pelo mesmo processo, usando um eléctrodo Orion 94-53A, obtendo um valor, $K_{so}(AgI) = 4 \times 10^{-16} M^2$, ligeiramente mais alto que o deste trabalho. Esta ligeira discordância está de acordo com o facto de neste trabalho se ter encontrado um declive para o eléctrodo Orion superior ao obtido para o eléctrodo selectivo de iodeto de resina condutora (ver discussão na secção *Declives* atrás). O valor encontrado por MOODY [65] para o potencial no ponto de intersecção, 75 mV, está em perfeito acordo com o obtido neste trabalho. Note-se, ainda, que da fig. 2 do artigo de MORF e col. [64], em que se apresentam resultados de resposta a catião prata(I) e anião iodeto de um eléctrodo de membrana prensada de iodeto de prata(I), se obtêm valores para as coordenadas do ponto de intersecção também concordantes com os anteriores (potencial, cerca de 80 mV, actividade de iodeto, cerca de $10^{-8} M$), apesar de a curva de resposta a iodeto apresentar uma subida brusca de potencial no intervalo $10^{-7} - 10^{-5} M$ (conforme discutido atrás).

Também no caso do cloreto de prata(I) há bom acordo entre as coordenadas do ponto de intersecção obtidas neste trabalho (Tabela 6) e as de MORF e colabs. [64] que obtiveram, usando um eléctrodo de membrana prensada de cloreto de prata(I), os valores seguintes (lidos na fig. 1 da ref. [64]): potencial, cerca de 265 mV; actividade de cloreto, cerca de $1,1 \times 10^{-5} M$. Num outro estudo, realizado com um eléctrodo selectivo de cloreto Beckman 39604 [61] obtiveram-se ainda valores aparentemente concordantes com os anteriores. Neste caso, o eléctrodo de referência usado foi um eléctrodo de sulfato de dimercúrio(I) em que se utilizou uma solução de sul-

fato de sódio 2 M, cujo potencial exacto não é indicado. Como não se conhece o valor do coeficiente de actividade $f_{SO_4^{2-}}$ para esta última solução, também não é possível calcular o potencial de eléctrodo. Pode-se fazer apenas uma estimativa da situação, usando o potencial normal do par Hg_2SO_4/Hg , $E^0 = 612$ mV [68], como valor grosseiro da grandeza. Com este valor, a partir da fig. 2 da ref. [61], pode estimar-se que o potencial correspondente ao ponto de intersecção dos segmentos de respostas lineares a catião prata(I) e anião cloreto poderá ser, no caso em análise, da ordem de 260-270 mV (referido ao eléctrodo saturado de calomelanos). A abcissa do referido ponto, lida na mesma figura, após sobreposição das escalas, é de cerca de $2,0 \times 10^{-5} M$ em cloreto.

Em conclusão, os valores obtidos por este processo para os produtos de solubilidade dos halogenetos parecem ser praticamente independentes do facto do halogeneto de prata(I) ser utilizado como sensor isolado ou misturado com sulfureto de prata(I) (caso em que para o iodeto até se admite a existência do composto Ag_3IS) ou, ainda, do facto de a membrana ser cristalina homogênea ou heterogênea [35, 36]. Esta independência pode parecer surpreendente já que é do conhecimento geral que o produto de solubilidade depende do estado de agregação do sólido, nomeadamente do tamanho das suas partículas. No entanto, tem de se ter em atenção que, como este processo de cálculo usa os segmentos de respostas lineares dos eléctrodos, os valores obtidos têm por base resultados experimentais referentes a concentrações elevadas de catião prata(I) ou de anião halogeneto, isto é, a situações em que a solubilidade da membrana é desprezável e, portanto, pequenas diferenças de solubilidade não fazem sentir os seus efeitos.

Para se obterem resultados referentes a situações em que a solubilização ocorre em maior extensão, é preciso usar os dados experimentais na região das curvas de calibração em que a resposta se afasta da linearidade, segundo o tratamento desenvolvido e aplicado ao eléctrodo selectivo de cloreto Beckman 39650 por PARTHASARATHY e col. [61] e, também recentemente aplicado por MOODY e col. [65] ao eléctrodo selectivo de iodeto Orion 94-53A. Este tratamento está correntemente a ser investigado com os eléctrodos por nós construídos.

3.3 — CARACTERÍSTICAS DINÂMICAS DA RESPOSTA

As características dinâmicas da resposta de um eléctrodo selectivo condicionam a sua aplicabilidade prática. Há duas características deste tipo particularmente importantes: o tempo de resposta prática [35, 36] que mede a rapidez da resposta, e a estabilidade de resposta (isto é, de potencial) quando se mantém o eléctrodo mergulhado numa solução de concentração constante no respectivo ião primário.

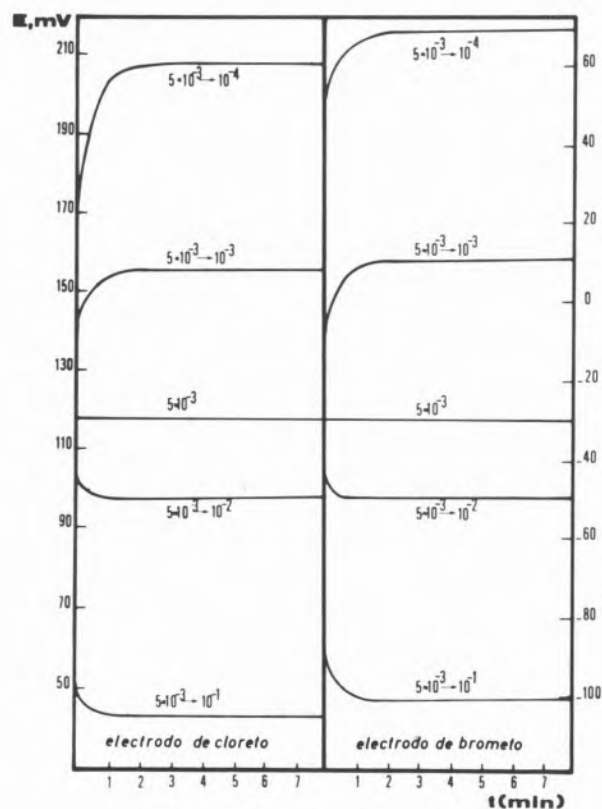


Fig. 3

Varição no tempo do potencial de eléctrodos selectivos de resina condutora de cloreto e de brometo quando se mudam os eléctrodos de uma solução $5 \times 10^{-3} M$ no respectivo halogeneto para outra cuja concentração tem o valor indicado. As determinações foram realizadas com soluções de halogeneto de sódio com a força iónica ajustada a $I = 0,1 M$ com KNO_3

As medições de tempos de resposta práticos foram realizados sobre curvas de variação do potencial com o tempo após alteração de concentração do ião primário (ver 2.3). Nas figs. 3 e 4 apresentam-se exemplos típicos de curvas deste tipo; note-se que, na fig. 3, a pequena diferença entre as amplitudes

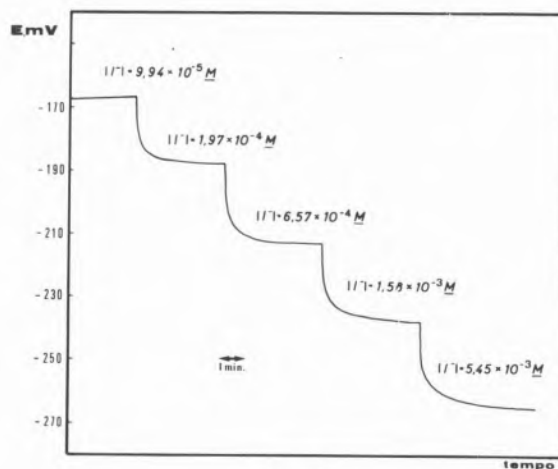


Fig. 4

Varição no tempo do potencial de um eléctrodo selectivo de resina condutora de iodeto quando se altera a concentração de iodeto em solução entre os valores indicados, por adição de solução padrão de NaI (força iónica fixada a $I = 0,1 M$ com KNO_3)

da variação de potencial correspondente à alteração $5 \times 10^{-3} M \rightarrow 10^{-4} M$ resultam de a concentração final atingida não corresponder à zona de resposta linear para o eléctrodo selectivo de cloreto. Conforme se pode concluir das figuras, o tempo de resposta prática dos eléctrodos de resina condutora por nós preparados é da ordem de 1 a 2 minutos em condições vulgares de operação. Estes valores não podem, porém, ser tomados como absolutos, uma vez que os valores obtidos podem depender das condições experimentais em que os eléctrodos são utilizados, nomeadamente da velocidade de agitação e da grandeza e sentido das variações de concentração a que os eléctrodos são submetidos.

Os ensaios realizados simultaneamente com eléctrodos comerciais revelaram que a velocidade de resposta dos eléctrodos por nós preparados é, de um modo geral, idêntica à das unidades comerciais Orion e Philips correspondentes; apenas no caso de os eléctrodos serem submetidos a grandes variações de concentração no sentido decrescente se notou que, por vezes, os eléctrodos por nós construídos apresentavam uma resposta ligeiramente mais lenta do que a dos eléctrodos Orion correspondentes. Conforme se referiu atrás (ver 3.1), procurou-se obter unidades com maior rapidez de resposta à custa de polimento da membrana, no que não se obteve êxito, o que pode dever-se à técnica de polimento não ser suficientemente perfeita para permitir um aumento do grau de alisamento da super-

fície da membrana ou a outras causas ligadas à própria natureza do eléctrodo.

Quanto a estabilidade de resposta, não se observou qualquer tendência acentuada para a ocorrência de translação de potencial [35, 36], isto é, variação lenta da resposta com sentido definido, durante períodos da ordem de alguns dias ou semanas.

3.4 — INFLUÊNCIA DO pH NA RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS

Na utilização de um eléctrodo selectivo é conveniente que eventuais variações de pH não afectem o valor do respectivo potencial quando mergulhado numa solução de concentração constante de ião primário livre. Como é, em geral, incómodo (e pode

ser mesmo inconveniente) proceder a tamponação das soluções, é desejável que a resposta do eléctrodo seja independente do pH num intervalo desta grandeza tão amplo quanto possível. Como se impõe, em qualquer caso, conhecer este intervalo, fez-se o traçado dos chamados diagramas de Reilly (E em função do pH) para os eléctrodos selectivos de halogenetos por nós preparados e, simultaneamente, em paralelo, para os eléctrodos selectivos Orion e Philips. Alguns resultados típicos são apresentados na fig. 5.

A análise dos resultados permite concluir que os eléctrodos selectivos de halogenetos de resina condutora não alteram significativamente o valor do seu potencial de resposta ao respectivo ião primário quando o pH varia entre aproximadamente 2 e 11 unidades para o eléctrodo selectivo de cloreto e aproximadamente 2 e 12 unidades para os eléctrodos selectivos de brometo e de iodeto. A fig. 5 evidencia, ainda, que o comportamento dos eléctrodos por nós preparados é, também no que diz respeito a este aspecto, perfeitamente competitivo com o dos eléctrodos comerciais Orion (é, também, com o dos eléctrodos Philips, conforme se verificou nos ensaios simultâneos de que se não apresentam resultados). De notar que, na fig. 5, a concordância de curvas encontrada para os eléctrodos de resina condutora e Orion de cloreto e brometo, em contraste com a ligeira discordância observada para os de iodeto, pode ser consequência da menor reprodutibilidade da resposta (ao longo do tempo) destes últimos eléctrodos, conforme foi discutido atrás.

Os estudos de variação do potencial com o pH para eléctrodos selectivos de halogenetos de prata(I) descritos pormenorizadamente na literatura não são muito abundantes. Os intervalos de pH onde as respostas são constantes encontrados para os eléctrodos por nós construídos e para os eléctrodos comerciais, são análogos a valores genéricos referidos por BAILEY [69] (cloreto: 2-11; brometo: 2-12; iodeto: 3-12). RUŽICKA [45] apresenta diagramas de Reilly para eléctrodos Radiometer Selectrode por si construídos que sugerem intervalos mais limitados, já que a partir de valores de pH da ordem de 9-10 unidades se deixa de verificar constância de potencial de resposta para eléctrodos sensíveis a qualquer um dos três halogenetos. SYKUT [43] apresenta, também, o mesmo tipo de diagramas para um eléctrodo de iodeto em que o sensor é disperso

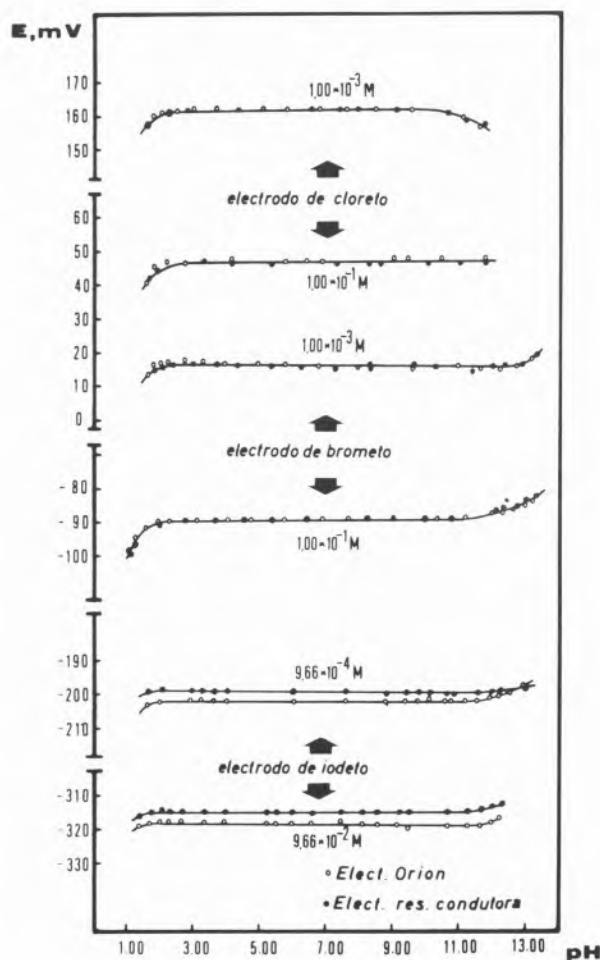


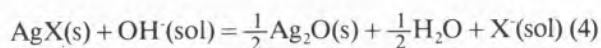
Fig. 5

Variação com o pH do potencial de eléctrodos selectivos de resina condutora (círculos cheios) e comerciais Orion (círculos vazios) de halogenetos. As concentrações de halogenetos são as indicadas, a força iónica foi ajustada a 0,1 M (KNO_3 e/ou HNO_3)

em PVC, com limite superior desta mesma ordem de grandeza para o intervalo de pH de potencial de resposta constante. Para um eléctrodo selectivo de cloreto cuja membrana é uma pastilha prensada de cloreto de prata(I) e pó de prata, P_{APESCHI} e col. [38] obtiveram resposta constante no intervalo entre aproximadamente 3,5 e 9,5 unidades de pH. Embora não seja lícito fazer uma comparação absoluta entre estes resultados e os do presente trabalho, porque, possivelmente, as condições de meio usadas por estes autores foram diferentes das nossas (em que a força iónica foi mantida constante, $I = 0,1\text{ M}$, enquanto em nenhum dos citados artigos se refere qualquer ajustamento de força iónica), parece, portanto, que os eléctrodos por nós construídos acusam um efeito de variação de pH menos significativo que as outras unidades referidas na literatura.

A fig. 5 mostra que, para qualquer dos eléctrodos a que diz respeito, se verifica, para valores de pH inferiores a 2, 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 [53]. Quanto ao limite superior do intervalo de pH em que há constância do potencial de eléctrodo, uma comparação das curvas referentes a cada eléctrodo e diferentes concentrações de ião primário mostra que, para o eléctrodo de cloreto, esse limite baixa à medida que baixa a concentração do ião primário, sucedendo precisamente o contrário com os eléctrodos de brometo e iodeto. Além disso, para o eléctrodo de cloreto, verifica-se um abaixamento de potencial a valores de pH superiores a esse limite enquanto para os eléctrodos de brometo e iodeto ocorre uma subida de potencial. Este comportamento não é aleatório pois foi verificado repetidamente em experiências realizadas com as mesmas unidades ou com unidades diferentes.

Para os eléctrodos de cloreto o comportamento observado é o esperado, já que o anião hidróxido é uma interferência de eléctrodo [35, 36]: a pH elevado ocorre a reacção ($X = \text{Cl}^-$)



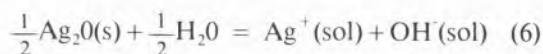
Esta reacção é responsável por um aumento de concentração de anião cloreto em solução que provoca

um abaixamento do potencial de eléctrodo; em termos relativos, o aumento de concentração será tanto maior quanto menor for a concentração de anião e, por isso, a interferência faz-se sentir a valores de pH tanto mais baixos quanto menor for a concentração de cloreto, isto é, a extensão do patamar de potencial constante diminui com a diminuição de concentração do ião primário.

A constante de equilíbrio da reacção traduzida por (4), expressa nos produtos de solubilidade K_{so} dos sólidos, é dada por

$$K_{\text{X,OH}} = \frac{a_{\text{X}^-}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{K_{\text{so}}(\text{AgX})}{K_{\text{so}}(\text{Ag}_2\text{O})} \quad (5)$$

em que $K_{\text{so}}(\text{Ag}_2\text{O})$ se refere ao equilíbrio



Os valores da constante de equilíbrio $K_{\text{X,OH}}$ para os três halogenetos são calculados na Tabela 7, a partir de valores K_{so} tabelados [54, 55, 70]. Para o cloreto, o valor da constante é $K_{\text{Cl,OH}} = 1 \times 10^{-2}$, o que quer dizer que, por exemplo, a $\text{pH} = 12$, a concentração de cloreto proveniente da solubilização do cloreto de prata(I) por acção do hidróxido segundo o

Tabela 7
Valores da constante do equilíbrio traduzido pela expressão (4)

X	$K_{\text{so}}(\text{AgX})^{(a)}$	$K_{\text{X,OH}} = K_{\text{so}}(\text{AgX})/K_{\text{so}}(\text{Ag}_2\text{O})^{(b)}$
Cl ⁻	$10^{-9,71}$	$10^{-2,00} = 1 \times 10^{-2}$
Br ⁻	$10^{-12,20}$	$10^{-4,49} = 3 \times 10^{-5}$
I ⁻	$10^{-16,01}$	$10^{-8,30} = 5 \times 10^{-9}$

(a) A 25°C, extrapoladas para $I = 0$ (54,55).

(b) $K_{\text{so}}(\text{Ag}_2\text{O}) = 10^{-7,71}$, a 25°C, corrigido para $I = 0$ (70,55).

equilíbrio traduzido por (4) é de $[\text{Cl}^-] \cong K_{\text{Cl,OH}}[\text{OH}^-] \cong 10^{-4}\text{ M}$ (a aproximação decorre de se terem substituído actividades por concentrações molares, mas o erro cometido não é grande, já que os dois coeficientes de actividade são quase iguais, $f_{\text{OH}^-} \cong f_{\text{X}^-}$, mesmo a força iónica elevada [49]). Esta concentração é desprezável quando a concentração em cloreto da solução em que o eléctrodo está mergulhado é de 10^{-1} M mas não quando essa concentração é de 10^{-3} M , caso em que a solubilização pode aumentar apreciavelmente a concentração. Estes cálculos suportam, portanto, as afirmações feitas e explicam o compor-

tamento encontrado para os eléctrodos de cloreto a pH elevado.

Para o brometo e o iodeto as constantes $K_{X,OH}$ são muito menores, pelo que não é de esperar que este efeito actue a não ser em meio muito alcalino, sendo de prever que a resposta de eléctrodo se mantivesse constante a valores de pH mais elevados do que àqueles para que se começou a notar desvios da resposta dos eléctrodos de cloreto. Observa-se, porém, uma subida de potencial que começa a ocorrer a pH tanto mais elevado quanto mais diluída no ião primário for a solução. É difícil encontrar uma explicação segura para este comportamento. Uma hipótese a considerar será a ocorrência de oxidação do brometo e iodeto em meio bastante alcalino (ver potenciais normais relevantes, por exemplo, em [71]) que provocará diminuição da concentração do respectivo anião em solução; se esta fosse a causa do aumento de potencial seria de esperar, porém, que em soluções mais diluídas no ião primário o seu efeito se fizesse sentir a valores de pH mais baixos, precisamente o contrário do que se observa. É claro que como esta causa e a anterior (solubilização do halogeneto da membrana por hidróxido) têm efeitos contrários, os resultados observados poderiam ser consequência da sua acção conjunta. Se ocorresse a oxidação referida, porém, seria de esperar uma certa dispersão na extensão dos desvios em experiências repetidas. Observa-se, porém, concordância qualitativa dos resultados, pelo que a hipótese de o efeito ser devido a oxidação é pouco provável. Este ponto merece investigação mais detalhada, a realizar em trabalho posterior.

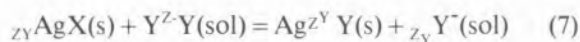
Note-se, finalmente, que o extenso intervalo de pH dentro do qual se pode trabalhar com este tipo de eléctrodos é, sem dúvida, a sua grande vantagem relativamente a outro tipo de eléctrodos selectivos de halogenetos, desenvolvido recentemente por LECHNER e col. [72, 74], no qual a utilização de sais de mercúrio permite obter, para certos halogenetos, um limite inferior de resposta linear mais baixo: este último tipo de eléctrodos apresenta resposta constante num intervalo de pH muito mais restrito ($pH \leq 6$).

3.5 — INTERFERÊNCIAS E COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMÉTRICOS

Considerando apenas interferências de eléctrodo [35,36], são de esperar interferências na res-

posta de um eléctrodo de membrana cristalina quando estiverem presentes em solução, além do ião primário, outras espécies que interactuem com o respectivo sensor.

No caso presente de eléctrodos com sensores de halogenetos de prata(I) e sulfureto de prata(I) as interferências de catiões são pouco frequentes já que os catiões que reagem com os halogenetos de prata(I) (libertando catião prata(I) e ficando precipitados sob a forma de halogenetos) são raros. A única interferência importante deste tipo é a do catião mercúrio(II). As interferências de aniões são mais vulgares, pois há bastantes aniões que formam compostos insolúveis de catião prata(I). Se o composto formado por um dado anião, Y^{Z-} , com este catião for mais insolúvel que o halogeneto de prata(I) existente no sensor, AgX , é de esperar uma interferência apreciável do referido anião na determinação do halogeneto, devido à ocorrência da reacção



que provoca precipitação de $Ag_{Z_Y}X$ na superfície da membrana do eléctrodo, principalmente se a concentração do anião Y^{Z-} for bastante elevada, o que desloca o equilíbrio para a direita. Os aniões halogenetos, sulfureto, cianeto e tiocianato (além de hidróxido, conforme referido atrás) interferem segundo este esquema. Finalmente, podem também ocorrer interferências de complexantes que ataquem a membrana por coordenação do catião prata(I).

A interferência de aniões, pela sua importância, tem sido bastante estudada e, na sua interpretação teórica, há a considerar duas situações [64]:

1) Se se forma uma fase simples de AgY (supõe-se, para simplificar e porque foi esta a situação analisada experimentalmente, que $Z_Y = -1$) que recobre completamente a fase AgX , quando se põe a membrana em contacto com uma solução cuja actividade em Y^- é nitidamente superior ao limite de detecção, o eléctrodo responde ou a X^- ou a Y^- . Se

$$a_X < \frac{K_{so}(AgX)}{K_{so}(AgY)} a_Y \quad (8)$$

o eléctrodo responde a Y^- segundo

$$E = E_Y - 2303 (RT/F) \log a_Y \quad (9)$$

Se, pelo contrário, a actividade de X^- for mais elevada

$$a_{X>} \frac{K_{so}(AgX)}{K_{so}(AgY)} a_Y \quad (10)$$

não ocorre a fase AgY e o eléctrodo responde segundo

$$E = E_X^0 - 2303(RT/F) \log a_X \quad (11)$$

O coeficiente de selectividade potenciométrico, $K_{X,Y}^{POT}$, é dado por

$$K_{X,Y} = \frac{K_{so}(AgX)}{K_{so}(AgY)} \quad (12)$$

2) Se se forma uma fase mista AgX-AgY, ambos os aniões contribuem para a resposta do eléctrodo (se as suas actividades forem superiores aos respectivos limites de detecção) que se faz segundo

$$E = E_X - 2303(RT/F) \log (a_X + K_{X,Y}^{POT} a_Y) \quad (13)$$

em que o coeficiente de selectividade potenciométrico $K_{X,Y}^{POT}$ é dado pela mesma expressão (12). Conhecem-se exemplos dos dois tipos de comportamento: a interferência de tiocianato no eléctrodo de brometo de prata(I) é do primeiro tipo [75]; o sistema cloreto de prata(I)/brometo de prata(I) exemplifica o segundo [76].

Em qualquer dos casos, a teoria prevê que o coeficiente de selectividade potenciométrica é determinado pelos produtos de solubilidade dos sólidos em equilíbrio com a solução e pode ser calculado em função destes. É frequente encontrar na literatura,

por exemplo [41, 64, 77], a afirmação de que há bom acordo entre os valores de coeficientes de selectividade potenciométrica calculados teoricamente e valores experimentais, mas conforme KLASSENS e GOOSEN [76] fizeram notar recentemente, nem sempre isto se verifica.

Na Tabela 8 apresentam-se os valores teóricos dos coeficientes de selectividade potenciométricos de eléctrodos de halogenetos de prata(I) para as interferências dos halogenetos que inicialmente não existem nas respectivas membranas, bem como valores experimentais de PUNGOR e TOTH [41, 77] e de KLASSENS e GOOSEN [78] e valores de catálogo de eléctrodos das marcas Philips [47] e Radiometer [79] (na última coluna apresentam-se os valores obtidos neste trabalho, a discutir a seguir). Quanto aos valores teóricos é de notar que, por definição, é $K_{X,Y}^{POT} = 1/K_{Y,X}^{POT}$. Os valores experimentais de PUNGOR e TOTH [41, 77] referem-se, apenas, às interferências de cloreto e brometo no iodeto e do cloreto no brometo, isto é, dos halogenetos que, para cada eléctrodo, formam com catião prata(I) sólidos mais solúveis do que o halogeneto de prata(I) existente na membrana: esses valores experimentais são concordantes com os teóricos. Quanto aos eléctrodos comerciais, desconhecem-se os métodos pelos quais foram determinados os coeficientes de selectividade potenciométricos que podem ter influência apreciável nos valores obtidos [80]; a tabela mostra, porém, que enquanto nos casos anteriores os valores experimentais são aproximadamente da ordem de grandeza dos teóricos, nos casos em que, pelo contrário, o halogeneto

Tabela 8
Valores dos coeficientes de selectividade potenciométrica, $K_{X,Y}$

X, Y	Valores teóricos ^(a)	PUNGOR ^(b) [41, 77]	Phillips ^(c) [47]	Radiometer ^(c) [79]	Resina condutora ^(b)
I, Cl	$10^{-6,30} = 5,0 \times 10^{-7}$	$10^{-6}(?)$	$6,6 \times 10^{-6}$	7×10^{-6}	$\sim 5 \times 10^{-6}(10^{-6})$
I, Br	$10^{-3,81} = 1,6 \times 10^{-4}$	$10^{-3,7}(10^{-6})$	$6,5 \times 10^{-5}$	1×10^{-4}	$\sim 3 \times 10^{-4}(10^{-6})$
Br, Cl	$10^{-2,49} = 3,20 \times 10^{-3}$	$10^{-2,75}(10^{-5})$	6×10^{-3}	5×10^{-3}	$\sim 3 \times 10^{-3}(10^{-5})$
Br, I	$10^{+3,81} = 6,4 \times 10^3$	—	20	2	$\sim 2(10^{-5})$
Cl, Br	$10^{+2,49} = 3,1 \times 10^2$	—	1,2	2	$\sim 3 \times 10(10^{-4})$
Cl, I	$10^{+6,30} = 2,0 \times 10^7$	—	86,5 $5(10^{-4})^{(d), [78]}$	2	$\sim 6 \times 10(10^{-3})$

(a) Calculados pela equação (12), a partir dos valores de K_{so} dados na Tabela 7.

(b) Determinados pelo método das soluções misturadas [35, 36] com a concentração molar do ião primário fixada ao valor entre parênteses.

(c) Determinados por método não especificado.

(d) Determinado pelo método da interferência fixada, com a concentração molar desta indicada entre parênteses.

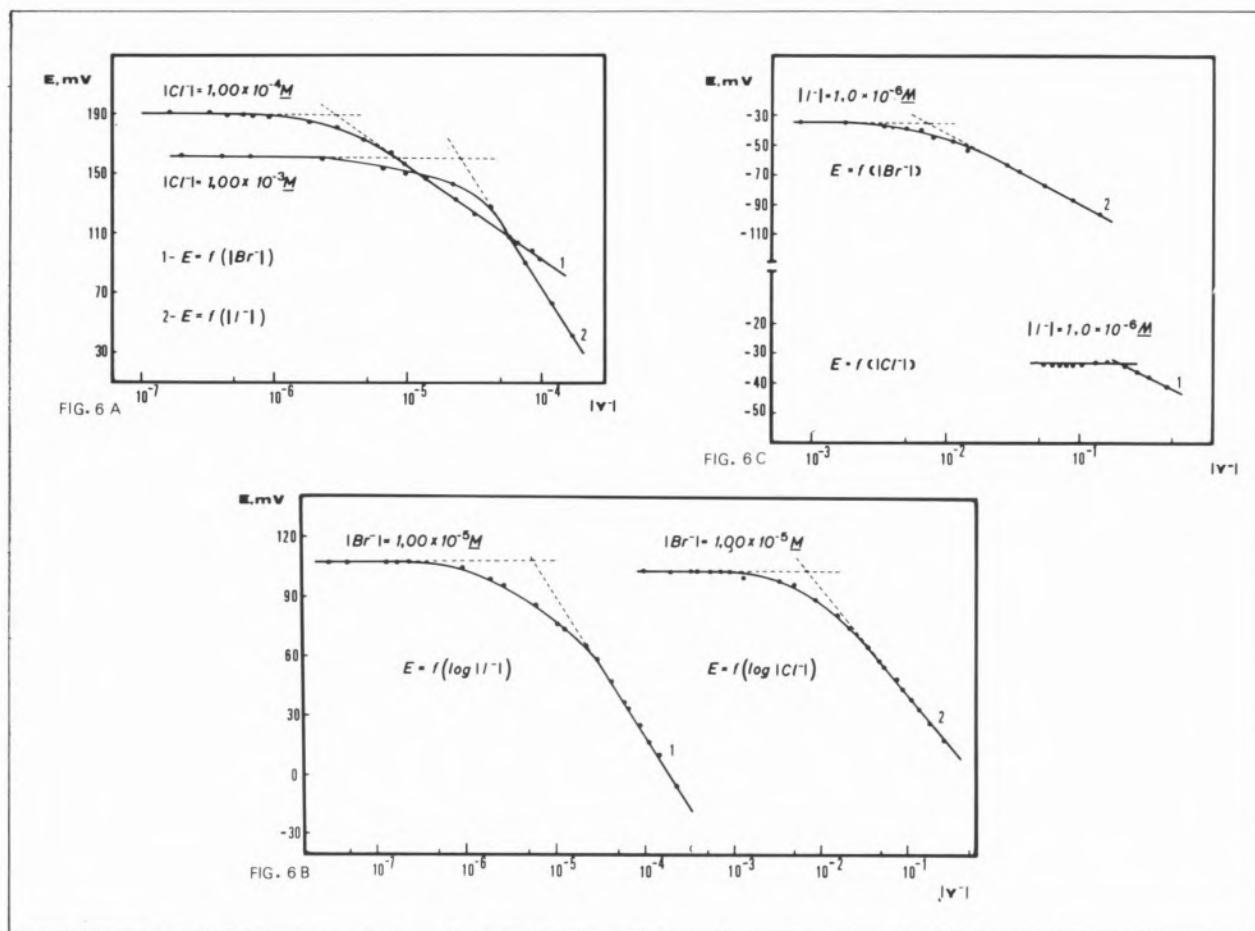


Fig. 6

Determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos selectivos de resina condutora de halogenetos às concentrações de ião primário indicadas: a) eléctrodo de cloreto, $K_{Cl,I}$ (curva 1) e $K_{Cl,Br}$ (curva 2); b) eléctrodo de brometo, $K_{Br,I}$ (curva 1) e $K_{Br,Cl}$ (curva 2); c) eléctrodo de iodeto, $K_{I,Cl}$ (curva 1) e $K_{I,Br}$ (curva 2). A força iónica foi ajustada a 0,1 M com KNO_3 , excepto para a curva 1 do gráfico c, caso em que o aumento de concentração de NaCl o impediu

interferente forma com catião prata(I) um composto menos solúvel que o halogeneto de prata(I) do eléctrodo, os coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos comerciais Philips e Radiometer são bastante inferiores aos previstos teoricamente. Estes últimos casos correspondem a situações em que as reacções (7) de ataque às membranas ocorrem em extensão muito elevada. A discrepância encontrada para a interferência de iodeto no eléctrodo de cloreto Philips IS550Cl foi confirmada por trabalho recente de GLASENS e GOOSSEN [78] que obtiveram $K_{Cl,I} = 5$. É interessante notar que, pelo contrário, MORF e col. [64] obtiveram, mesmo para estes últimos casos, valores experimentais em concordância com os teóricos (fig. 5 da referência), embora não indiquem o modo como os valores foram obtidos.

Em consequência destes factos foi decidido fazer um estudo sistemático das interferências dos halogenetos nos eléctrodos selectivos de halogenetos de resina condutora por nós preparados. Usou-se o método das soluções misturadas [35, 36] e as mesmas condições experimentais que PUNGOR utilizou [41, 77], a fim de se poderem comparar os valores com os obtidos por este. Resultados experimentais típicos são apresentados nas figs. 6; os valores de coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos de resina condutora incluídos na última coluna da Tabela 8 são valores médios de várias determinações e indicam apenas a ordem de grandeza destes parâmetros, já que os valores experimentais podem variar um pouco de experiência para experiência (ver discussão adiante).

Os valores mostram que, no primeiro tipo de situa-

ção (interferência de halogenetos cujos sais de prata(I) são menos solúveis que o halogeneto de prata(I) da membrana), há um acordo bastante perfeito quer com os valores previstos teoricamente (equação 12) quer com os determinados por PUNGOR sobre eléctrodos com o mesmo tipo de sensor em suporte de borracha de silicone, exactamente pelo mesmo método e nas mesmas condições [41, 77], quer com os dos eléctrodos comerciais, determinados por métodos não especificados. No segundo tipo de situação (interferências de halogenetos que formam sais de prata(I) menos solúveis do que o halogeneto de prata(I) da membrana e, portanto, tendem a recobri-la), os coeficientes de selectividade obtidos são muito inferiores aos valores teóricos, sendo, na realidade, aproximadamente da ordem de grandeza indicada pelos fabricantes para os eléctrodos comerciais e do valor obtido por KLASSENS e GOOSSEN [78] para o coeficiente $K_{Cl,I}$ do eléctrodo de cloreto Philips IS550C1.

Estas discrepâncias não são de estranhar já que a verificação da equação (12) pressupõe, nestes casos em que os equilíbrios (7) se apresentam deslocados em grande extensão para a direita, que a camada superficial da membrana seja substituída completamente pela nova fase precipitada e que se atinja equilíbrio entre a solução e esta fase. Na prática, estas condições não se verificam: por exemplo, um estudo fotográfico [78] sobre o aspecto da membrana do eléctrodo de cloreto Philips IS550C1 após interferência de iodeto provou que ocorre deposição de cristais de iodeto de prata(I) sobre a membrana, mas as características destes dependem das condições. A baixas concentrações de iodeto estes cristais são bastante desenvolvidos e não formam qualquer camada contínua; uma parte apreciável da membrana subjacente continua em contacto com a solução, pelo que o eléctrodo continua a responder a cloreto praticamente sem alteração do declive. Só após se ter mergulhado o eléctrodo em soluções de iodeto de potássio bastante concentradas ($10^{-2} M$ ou superiores) é que se observou a formação de uma camada de pequenos cristais quase contínua (com orifícios entre eles) e o eléctrodo passou a responder instável e erráticamente a cloreto. Na presente investigação observaram-se factos concordantes com estes: após as experiências de determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos, por exemplo, com eléctrodos de cloreto, observou-se o

aparecimento de precipitados amarelados (iodetos de prata(I) ou brometo de prata(I)) sobre a membrana negra inicial e verificou-se que a resposta a cloreto das unidades nestas condições era errática e instável.

Recentemente, HULANICKI e LEWENSTAM [81] desenvolveram um método de cálculo de coeficientes de selectividade potenciométricos de eléctrodos selectivos com contacto metálico directo sobre a membrana baseado no chamado «modelo da camada de difusão» em que se dá atenção especial aos fenómenos de difusão à superfície da membrana e se ignora o que se passa no interior desta. Enquanto, para interferências cujos sais de prata(I) são mais solúveis que o halogeneto de prata(I) existente no eléctrodo, o cálculo por este modelo conduz a valores iguais aos obtidos pela expressão (12), para a situação oposta os valores são muito maiores, por exemplo $K_{Cl,Br} \simeq 1$. Repare-se que o valor experimental obtido neste trabalho para o coeficiente $K_{Cl,Br}^{POT}$ do eléctrodo selectivo de resina condutora de cloreto é de ordem de grandeza intermédia entre este valor e o calculado por (12).

Quando ocorrem interferências que deixam depósitos à superfície das membranas dos eléctrodos, é que se evidencia a vantagem de se dispor de membranas cujo sensor seja facilmente recuperável por polimento, como as que presentemente se estão a usar nos eléctrodos de resina condutora por nós construídos. O processo de recondicionamento sugerido por PUNGOR [77], que consiste em colocar o eléctrodo afectado algumas horas em solução relativamente concentrada de ião primário, mostrou-se, em situações deste tipo, manifestamente insuficiente para proporcionar a recuperação; o polimento é, porém, eficaz, possivelmente porque elimina completamente a camada exterior de sensor contaminada por halogeneto interferente e expõe uma zona interior, não afectada, da membrana. A dificuldade de recuperação por polimento das membranas à base de borracha de silicone usadas por PUNGOR [41, 77] pode constituir a razão pela qual este autor não determinou os coeficientes de selectividade potenciométricos nos casos em que o interferente deixava depósito na membrana, inutilizando-a. Os resultados experimentais obtidos na determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos pelo método das soluções misturadas em que se fixa a concentração do ião primário e se varia a do

interferente, do tipo dos apresentados na fig. 6, deveriam depender de se formar ou uma fase simples (AgY a recobrir AgX) ou uma fase mista AgX-AgY , conforme discutido atrás, e poderiam, portanto, indicar de qual destas duas situações a interferência está mais próxima em cada caso. A análise dos resultados obtidos não permite, porém, tirar conclusões a este respeito. Verifica-se que, em cada caso, o declive do segmento linear que traduz a variação de potencial com a concentração da espécie interferente varia de experiência para experiência, possivelmente por variar o tempo que demora a sua realização, o que arrasta como consequência que o valor obtido para o coeficiente de selectividade potenciométrica varie também de experiência para experiência, razão pela qual os valores dados (valores médios) indicam apenas a ordem de grandeza do parâmetro. Este comportamento é compatível com as observações feitas por KLASSENS e GOOSEN [78] sobre o aspecto da membrana após ser sujeita à acção de interferências, já mencionadas. Estes factos evidenciam que os valores de potencial obtidos na zona em que este varia devido à variação de concentração da espécie interferente dizem respeito a estados em que a superfície da membrana não é homogênea e a solução não está em equilíbrio com ela. Os resultados obtidos contrastam com os apresentados por ROSS [75] para a determinação de $K_{\text{Br,SCN}}^{\text{POT}}$ (interferência de tiocianato num eléctrodo selectivo de brometo), em que o declive do segmento de resposta linear a tiocianato em presença de concentração fixa de brometo é o teórico, revelando que a superfície da membrana passou a ser formada exclusivamente por tiocianato de prata(I) mas, por si sós, também nada permitem concluir sobre a formação de fases mistas.

É interessante notar que, apesar de falta de reprodutibilidade na resposta à espécie interferente, os resultados obtidos apresentam certas tendências características bem definidas. Assim, o declive da zona de resposta linear ao ião interferente é geralmente superior ao teórico quando ele forma um sal de prata(I) mais insolúvel que o presente na membrana, mas inferior quando sucede o contrário. Por outro lado, quando se comparam entre si os declives correspondentes a dois iões interferentes num eléctrodo selectivo do terceiro halogeneto, concluiu-se que é maior o que diz respeito ao halogeneto que forma um sal de prata(I) mais insolúvel. Além

disso, a análise de valores do potencial apresentado por um eléctrodo selectivo cujo sensor contém AgX quando mergulhado em soluções de concentração fixa de outro halogeneto, Y^- , permite concluir que o valor deste potencial é intermédio entre o do mesmo eléctrodo a responder ao seu próprio anião, X^- à mesma concentração, e o de um eléctrodo selectivo do halogeneto Y^- (sensor com AgY) a responder a Y^- (ainda à mesma concentração), mas mais próximo deste último do que do primeiro; esta proximidade é tanto mais chegada quanto menor for a diferença de solubilidades entre os dois halogenetos de prata(I). Projecta-se prosseguir com o estudo destas correlações com o fim de investigar a sua extensão e o seu fundamento.

4 — CONCLUSÕES

Os resultados apresentados na secção anterior mostram que, tal como já tinha sucedido para o eléctrodo selectivo de sulfureto e catião prata(I) [1], os eléctrodos selectivos de halogeneto agora descritos têm características de resposta perfeitamente competitivas com as dos eléctrodos selectivos comerciais para as mesmas espécies, nomeadamente com os da marca Philips, série IS550, e Orion, série 94-00-A. Como a utilização de resina condutora como base de aplicação dos sensores permite o estabelecimento de contacto metálico directo interno com a membrana, não sendo necessário usar eléctrodo de referência interno nem qualquer solução para enchimento, os eléctrodos por nós construídos são de manuseamento mais prático que os eléctrodos selectivos de marca Philips da série IS550. Em termos de qualidade relativa, consideram-se os eléctrodos de cloreto e brometo superiores ao de iodeto, já que este último apresenta resultados menos reprodutíveis ao longo do tempo. No entanto, mesmo este, pode ser usado, na prática, sem quaisquer limitações, já que uma calibração diária permite eliminar completamente os efeitos da ligeira irreprodutibilidade observada. Este comportamento ligeiramente errático foi encontrado, também, para os eléctrodos selectivos de iodeto comerciais (em comparação com os de cloreto e brometo).

A única desvantagem encontrada, relativamente aos eléctrodos selectivos Orion, foi a velocidade de resposta ser ligeiramente mais longa quando se submetem os eléctrodos a grandes variações de concen-

tração no sentido decrescente; na prática, esta desvantagem não acarreta quaisquer inconvenientes já que os eléctrodos raramente são usados em condições tão drásticas como estas quanto a variação de concentração. Procurou-se eliminar esta desvantagem passando a construir unidades de membrana polida, mas não se conseguiu. A obtenção de unidades de membrana polível, porém, tem grande interesse do ponto de vista prático, por permitir a recuperação da membrana quando se deteriora por envelhecimento ou envenenamento por interferências. Verificou-se, aliás, que o sensor pode ser integralmente substituído por outro, o que permite quer a recuperação total dos eléctrodos quer a sua utilização para diferentes funções.

Os resultados obtidos permitem concluir que os eléctrodos de resina condutora respondem a halogenetos como eléctrodos de segunda espécie de halogenetos de prata(I), já que o seu comportamento e, em especial, os respectivos potenciais normais são concordantes com os dos sistemas $\text{Ag}/\text{AgX(s)}, \text{X(sol)}$. Segundo a teoria, para os eléctrodos selectivos de iões com contacto metálico directo com a membrana, a concordância observada ocorre quando o contacto interno é de prata metálica, o que sugere que a resina condutora à base de prata, usada para servir de suporte ao sensor, funciona como um contacto de prata metálica. Neste aspecto, os presentes resultados confirmam os anteriormente obtidos com o eléctrodo de sulfureto de prata(I) construído pela mesma técnica [1].

No que respeita à influência do pH na resposta dos eléctrodos verifica-se que esta é independente do pH num largo intervalo desta grandeza (cerca de 2-11 unidades de pH). Em consequência, a este respeito, as limitações ao uso de eléctrodos com suporte de resina condutora são as mesmas que para os eléctrodos comerciais baseados no mesmo tipo de sensor. Quanto a interferências, os resultados obtidos mostram que os coeficientes de selectividade potenciométricos são, também, da mesma ordem de grandeza que os dos eléctrodos comerciais. Comprovou-se, ainda, que a interferência de um halogeneto cujo sal de prata(I) é menos solúvel que o existente no sensor é, na prática, muito menor do que o previsto a partir dos produtos de solubilidade dos dois halogenetos de prata(I). Em consequência, a principal inconveniência das interferências deste tipo parece ser o ataque e substituição da membrana

e não propriamente a introdução de erros significativos nos resultados (a não ser que a razão de concentrações do interferente para o ião primário seja muito desfavorável).

Os eléctrodos selectivos de resina condutora de halogeneto construídos têm sido usados, neste Departamento, em diversas situações de rotina: doseamento de halogenetos em complexos de metais de transição; o de iodeto, na determinação do índice de iodo de gorduras, o de cloreto, no doseamento de cloreto em leite. O comportamento dos eléctrodos e os resultados obtidos nestas aplicações têm sido perfeitamente satisfatórios, comprovando que os eléctrodos selectivos por nós construídos podem substituir os comerciais sem quaisquer desvantagens.

Finalmente, o trabalho realizado evidenciou alguns problemas que merecem investigação adicional por permitirem aumentar os conhecimentos actuais sobre a natureza e funcionamento dos eléctrodos selectivos de membrana cristalina. Esses problemas, presentemente em estudo neste projecto ou a serem investigados posteriormente, são: identificação das causas da relativa irreprodutibilidade das respostas dos eléctrodos de iodeto; influência da composição da resina condutora sobre o potencial normal dos eléctrodos selectivos de halogeneto; influência do produto de solubilidade do sensor na zona das curvas de calibração em que começa a ocorrer afastamento da linearidade; causa da interferência de hidróxido nos eléctrodos selectivos de halogeneto (mais precisamente forma dos diagramas de Reilley a pH elevado); e, finalmente, funcionamento dos eléctrodos quando imersos em soluções de halogenetos interferentes.

Recebido 28/Novembro, 1979

AGRADECIMENTOS

O trabalho relatado neste artigo foi realizado no âmbito do programa de Contratos de Desenvolvimento da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica — Contrato 50.78.127, entre a JNICT e a Faculdade de Ciências do Porto (Departamento de Química). Agradece-se a estas duas instituições o financiamento concedido para equipamento e despesas correntes.

Agradece-se, ainda, o apoio do Instituto Nacional de Investigação Científica à Linha 4A, Construção e Aplicações de Eléctrodos Selectivos de Iões, do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto.

Agradece-se à Sr.^a D. M. Isabel R. G. F. Sampaio e ao Sr. António J. T. Sousa a colaboração prestada na execução de tarefas laboratoriais de rotina.

BIBLIOGRAFIA

- [1] LIMA, J. L. F. C. e MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **1**, 15(1979).
- [2] SEKERKA, I., LECHNER, J. F. e WALES, R., *Water Res.*, **9**, 663(1975).
- [3] HINDIN, E., *Water Sewage Work*, Set., 60(1975).
- [4] SEKERKA, I., LECHNER, J. F. e HARRISON, L., *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **60**, 625(1977).
- [5] MARSHALL, G. B. e MIDGLEY, D., *Analyst*, **103**, 438(1978).
- [6] KRIEG, D. R. e SUNG, D., *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **8**, 109(1977).
- [7] HAYNES, S. J., *Talanta*, **25**, 85(1978).
- [8] OLADE, M. A., *J. Min. Geol.*, **13**, 28(1976).
- [9] DE CLERG, H. L., MERTENS, J. e MASSART, D. L., *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 153(1974).
- [10] MULDOON, P. J. e LISKA, B. J., *J. Dairy Sci.*, **54**, 117(1971).
- [11] HEHIR, A. F., BECK, C. G. e PRETTEJOHN, H. F., *Aust. J. Dairy Technol.*, **26**, 110(1971).
- [12] SWEETSUR, A. W. M., *Analyst*, **99**, 690(1974).
- [13] RANDELL, A. W. e LINKLATER, P. M., *Aust. J. Dairy Technol.*, **27**, 51(1972).
- [14] HOLSINGER, V. H., POSATI, L. P. e PALLANSCH, M. J., *J. Dairy Sci.*, **50**, 1189(1967).
- [15] SU, Y. S., MAGLIOCCA, T. S., SUGAWARA, K. F., STRZEGOWSKI, W. R. e WILLIAMS, J. P., *Anal. Chim. Acta*, **98**, 115(1978).
- [16] SAFFIGNA, P. G., KEENEY, D. R. e HENDRICKSON, L. L., *Commun. Soil Sci. Plant Analysis*, **7**, 691(1976).
- [17] BANKS, H. J., DESMARCHELIER, J. M. e ELEK, J. A., *Pestic. Sci.*, **7**, 595(1976).
- [18] CONACHER, H. B. S. e MCKENZIE, A. D., *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **60**, 918(1977).
- [19] SELIG, W., *Mikrochim. Acta*, 453(1973).
- [20] CRECELIUS, E. A., *Anal. Chem.*, **47**, 2034(1975).
- [21] O'REILLEY, J. E., *J. Chem. Ed.*, **56**, 279(1979).
- [22] HONDA, A., KASHIMOTO, M. e HONDA, S., *Anal. Chim. Acta*, **97**, 391(1978).
- [23] ELMEHRIK, Y. I., MAREI, S. A. e HASSAN, S. S. M., *The Libyan Journ. of Science*, **6A**, 23(1976).
- [24] MOTOMAKA, J., IKEDA, S. e TANAKA, N., *Anal. Chim. Acta*, **105**, 417(1979).
- [25] IKEDA, S., *Anal. Lett.*, **7**, 343(1974).
- [26] IKEDA, S. e MOTOMAKA, J., *Anal. Chim. Acta*, **90**, 257(1977).
- [27] CHRISTOVA, R. e NOVIRISHKA, M., *Mikrochim. Acta*, 483(1978).
- [28] CHRISTOVA, R., IVANOVA, M. e NOVIRISHKA, M., *Anal. Chim. Acta*, **85**, 301(1976).
- [29] OSCH, G. W. S. e GRIEPINK, B., *Z. Anal. Chem.*, **284**, 267(1977).
- [30] VANDEPUTTE, M., DRYON, L. e MASSART, D. L., *Anal. Chim. Acta*, **91**, 113(1977).
- [31] KOJIMA, T., ICHISE, M. e SEO, Y., *Japan Analyst*, **20**, 20(1971).
- [32] KOJIMA, T., ICHISE, M. e SEO, Y., *Japan Analyst*, **24**, 7(1975).
- [33] KOJIMA, T., ICHISE, M. e SEO, Y., *Anal. Chim. Acta*, **101**, 273(1978).
- [34] DEGUCHI, T., KUMA, T. e NAGAI, H., *J. Chromatogr.*, **152**, 349(1978).
- [35] I. U. P. A. C., Analytical Chemistry Division on Analytical Nomenclature, «Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes», *Pure Appl. Chem.*, **48**, 129, 1976.
- [36] 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).
- [37] LAKSHMINARAYANAIH, N., «Membrane Electrodes», Academic Press, 1976, p. 114.
- [38] PAPESCHI, G., BORDI, S. e CARLA, M., *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1807(1978).
- [39] ROSS, J. W., «Solid-State and Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes», em Drust, R. A. (Ed.), «Ion-Selective Electrodes», National Bureau of Standards Special Publication n.º 314. Washington, 1969, cap. 2, p. 78.
- [40] PUNGOR, E., HARAS, J. e TOTH, K., *Z. Chem.*, **5**, 9(1965).
- [41] PUNGOR, E. e TOTH, K., *Analyst*, **95**, 625(1970).
- [42] MESARIC, S. e DAHMEN, E. A. M. F., *Anal. Chim. Acta*, **64**, 431(1973).
- [43] SYKUT, K. e PRZEGALINSKI, M., *Folia Societatis Scientiarum Lublinensis*, **16**, 15(1974).
- [44] RUZICKA, J., LAMM, C. G. e TJELL, J. C., *Anal. Chim. Acta*, **62**, 15(1972).
- [45] RUZICKA, J. e LAMM, C. G., *Anal. Chim. Acta*, **54**, 1(1971).
- [46] ORION RESEARCH INC., «Instruction Manual, Halide Electrodes», 1973.
- [47] PHILIPS INDUSTRIES, «Guide of the use of Ion Selective Electrodes, Solid State IS550 series», Eindhoven, 1973.
- [48] MOODY, G. J. e THOMAS, J. D. R., «Selective Ion Sensitive Electrodes», Merrow, Watford, 1971, p. 16.
- [49] KIELLAND, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675(1937).
- [50] WELLS, A. F., «Structural Inorganic Chemistry», 4.ª ed., Clarendon Press, Oxford, 1975, p. 349.
- [51] VESELEY, J., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 710(1974).
- [52] KENNEDEY, J. H. e BOODMAN, E., *J. Phys. Chem.*, **74**, 2174(1970).
- [53] BAILEY, P. L., «Analysis with Ion-Selective Electrodes», Heyden & Son, Ltd., Londres, 1976, p. 96.

- [54] HASS, K. e JELLINEK, K., *Z. Phys. Chem.*, **162A**, 153 (1933).
- [55] SILLEN, L. G. e MARTELL, A. E., «Stability Constants of Metal Ion Complexes», Special Publication n.º 17, The Chemical Society, Londres, 1964.
- [56] MARTON, A. e PUNGOR, E., *Anal. Chim. Acta*, **54**, 209 (1971).
- [57] BUCK, R. P. e SHEPARD JR., V. R., *Anal. Chem.*, **46**, 2097 (1974).
- [58] Ref. 53, p. 81.
- [59] CZABAN, J. D. e RECHNITZ, G. A., *Anal. Chem.*, **45**, 471 (1973).
- [60] RECHNITZ, G. A. e KRESZ, M. R., *Anal. Chem.*, **38**, 1786 (1966).
- [61] PARTHASARATHY, N., BUFFLE, J. e MONNIER, D., *Anal. Chim. Acta*, **68**, 185 (1974).
- [62] PUNGOR, E., *Anal. Chem.*, **39**, 28A (1967).
- [63] COVINGTON, A. K., «Heterogenous Membrane Electrodes», em Durst, R. A. (Ed.), ref. (39), p. 96.
- [64] MORE, W. E., KAHR, G. e SIMON, W., *Anal. Chem.*, **46**, 1538 (1974).
- [65] KONTOYANNAKOS, J., MOODY, G. J. e THOMAS, J. D. R., *Anal. Chim. Acta*, **85**, 47 (1976).
- [66] RECHNITZ, G. A., KRESZ, M. R. e ZAMOCHNICK, S. B., *Anal. Chem.*, **38**, 973 (1966).
- [67] VAN DER LEEST, R. E. e GEVEN, A., *J. Electroanal. Chem.*, **90**, 97 (1978).
- [68] COVINGTON, A. K., «Reference Electrodes», em Durst, R. A. (Ed.), ref. 39, p. 123.
- [69] Ref. 53, pág. 95.
- [70] BIEDERMANN, G. e SILLEN, L. C., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 717 (1960).
- [71] COTTON, F. A. e WILKINSON, G., «Advanced Inorganic Chemistry», 3.ª edição, Interscience, 1972, p. 475.
- [72] LECHNER, J. e SEKERKA, I., *J. Electroanal. Chem.*, **57**, 317 (1974).
- [73] LECHNER, J. e SEKERKA, I., *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 339 (1976).
- [74] SEKERKA, I. e LECHNER, J. F., *Anal. Lett.*, **9**, 1099 (1976).
- [75] Ref. 39, pág. 82.
- [76] BUCK, R. P., *Anal. Chem.*, **40**, 1432 (1968).
- [77] PUNGOR, E. e TOTH, K., *Anal. Chim. Acta*, **47**, 291 (1969).
- [78] KLASSENS, H. A. e GOOSSEN, J., *Anal. Chim. Acta*, **88**, 41 (1977).
- [79] RADIOMETER A/S, «Selectrodes F1012 Cl, F1022 Br, F1032 I Data Sheets», Copenhaga.
- [80] Ref. 48, pág. 19-20.
- [81] HULANICKI, A. e LEWENSTAM, A., *Talanta*, **24**, 171 (1977).

ABSTRACT

Chloride, bromide and iodide ion-selective electrodes have been made by lining a suport of electrically conductive silver epoxy with a layer of mixture of silver(I) halide and silver(I) sulphide. The performance of the electrodes in response to halides and silver(I) has been determined. Calibration curves, Reilley's diagrams, response times and potentiometric selectivity coefficients are discussed in this paper. These tests show that the electrodes have quality similar to that of commercial Orion 94-00-A and Philips IS550 halide ion selective electrodes.