

CORINA L.V.A. FERNANDES*

JOSÉ L.F.C. LIMA

ADÉLIO A.S.C. MACHADO

Departamento de Química

Faculdade de Ciências

4000 PORTO



UTILIZAÇÃO DE ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES NA DETERMINAÇÃO DO TEOR EM CLORETO DO LEITE

Descreve-se um estudo realizado com o fim de estabelecer processos de doseamento de cloreto no leite por potenciometria com eléctrodos selectivos de iões. Foram estudados os seguintes processos: titulação potenciométrica com catião prata(I), realizada em meio nítrico $\sim 10^{-1}$ M, usando como eléctrodo indicador um eléctrodo selectivo de catião prata(I); e potenciometria directa com eléctrodos selectivos de cloreto (com e sem filtração prévia), realizada em meio nítrico $\sim 10^{-3}$ M e força iónica fixada. Os resultados obtidos em cada um destes processos foram comparados com os do processo de Volhard usado nas normas oficiais: verificou-se que os resultados obtidos eram exactos, embora a potenciometria directa forneça uma precisão um pouco menor que o processo de Volhard. Verificou-se ainda que a razão de recuperação de ambos os processos potenciométricos com referência ao de Volhard não se afasta significativamente da unidade (com 95% de probabilidade) no intervalo 0,12-0,40% (de cloreto de sódio, massa/massa).

* Endereço permanente:

Estação Agronómica Nacional, Quinta do Marquês
2780 OEIRAS

1 — INTRODUÇÃO

O uso de eléctrodos selectivos de cloreto (de membrana cristalina ou de condutor móvel) tem sido repetidamente proposto para realizar o doseamento de cloreto no leite [1-4], bem como em derivados lácteos, nomeadamente queijo [5-7], por potenciometria directa. A determinação do cloreto no leite de vaca tem um interesse muito particular: a concentração do anião sobe quando os animais estão atacados por mastite, mesmo numa fase subclínica [8,9], pelo que o doseamento de cloreto pode constituir um processo simples de detecção deste tipo de infecção. O emprego de potenciometria directa na determinação visava simplificar e acelerar o doseamento, que é geralmente [10,11] realizado pelo processo de Volhard (precipitação do anião cloreto com excesso de catião prata(I) e titulação deste excesso com anião tiocianato). Verificou-se, porém, que o doseamento do cloreto no leite por potenciometria directa apresentava sérias limitações, pois foram sucessivamente relatados: uma dispersão de resultados elevada (± 75 em 1000 ppm) [1]; resultados inexactos, mais ou menos elevados [3,4] relativamente aos obtidos pelo processo oficial [10]; e resultados fortemente dependentes de tratamentos prévios [3]. Com vista a ultrapassar estas dificuldades, SWEETSUR [4], que parece ter sido o único autor a fazer uma análise pormenorizada do problema, propôs um processo baseado numa correlação empírica de resultados obtidos por potenciometria directa com resultados obtidos pelo processo de Volhard (versão oficial britânica) [10], que verificou ser linear no intervalo 100-250 mg de cloreto/100 ml (ou 70-170 mg de cloreto/100 g). Uma análise experimental do processo proposto por SWEETSUR [4], realizada anteriormente neste Departamento [12], revelou, porém, que a «calibração» obtida depende fortemente do tipo e marca de eléctrodo selectivo de cloreto utilizado (parece depender fundamentalmente do estado de agregação do sensor na membrana) e varia, para cada unidade, ao longo do tempo. Este facto arrasta como consequência que, no processo de SWEETSUR [4], se tenham de fazer «calibrações» frequentes dos resultados obtidos por potenciometria directa em função dos resultados obtidos pelo processo de Volhard, o que, à partida, ocasiona a perda das vantagens que o primeiro processo apresenta sobre este último.

A experiência colhida no estudo experimental do processo de SWEETSUR [4] realizado neste Departa-

mento [12], veio confirmar sugestões da literatura [1-4] segundo as quais as dificuldades encontradas nas determinações por potenciometria directa terão como causa fundamental o bloqueamento da superfície da membrana por componentes orgânicos do leite, nomeadamente gorduras e proteínas. Concluiu-se que tais dificuldades só poderiam ser ultrapassadas mediante processos que atenuassem drasticamente esta interferência ou fossem menos sensíveis a ela. HERRINGTON e KLEYN [13], num estudo do emprego de um eléctrodo de fio de prata para o doseamento de cloreto no leite por titulação potenciométrica com catião prata(I), concluíram que a adição de ácido nítrico ao leite (concentração $\sim 10^{-1}$ M) permitia eliminar este tipo de interferências. A adição de ácido nítrico já foi tentada para este fim em medições por potenciometria directa [3], mas sem êxito, possivelmente porque a concentração demasiado elevada ($\sim 0,5$ M) de ácido originou interferências na membrana do eléctrodo selectivo usado, à base de cloreto de prata e sulfureto de prata [14]. Em face desta análise da situação, pareceu valer a pena tentar o doseamento em meio acidulado com ácido nítrico, nitidamente ácido mas compatível com a manutenção da qualidade de resposta dos eléctrodos selectivos utilizados. Decidiu-se avaliar dois processos de realizar a determinação nestas condições: titulação potenciométrica com catião prata(I), usando como eléctrodo indicador um eléctrodo selectivo para este catião com sensor de sulfureto de prata(I), que permitiria trabalhar em meio muito ácido (ácido nítrico $\sim 10^{-1}$ M); e potenciometria directa com eléctrodos selectivos de cloreto em meio menos ácido (ácido nítrico $\sim 10^{-3}$ M). Este artigo descreve os resultados obtidos no estudo destes processos.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — APARELHAGEM E ELÉCTRODOS

A maior parte das medições de diferença de potencial foram efectuadas com um decimilivoltímetro Orion 801A (com comutador 605 e impressor 951); algumas foram realizadas com um decimilivoltímetro Orion 901, que inclui um microprocessador que permite ao aparelho fornecer directamente o valor

da concentração medida, uma vez que se tenha efectuado de forma adequada a calibração prévia do eléctrodo.

As titulações potenciométricas foram efectuadas com um sistema de titulação automático Radiometer (decimilivoltímetro PM64, unidade de comando TTT60, registador REC61 e bureta de pistão ABU12); o ponto de equivalência foi obtido a partir do registo das curvas de titulação por um processo gráfico que utiliza uma régua da marca Metrohm, modelo EA893.

A medição de pequenos volumes de soluções foi realizada com uma microseringa programável Hamilton Microlab P.

As titulações potenciométricas com catião prata(I) foram realizadas com eléctrodos selectivos de sulfureto/catião prata(I) com suporte de resina condutora construídos neste Departamento [15]. Nas medições por potenciometria directa usaram-se eléctrodos selectivos de cloreto deste mesmo tipo [14] ou comerciais Orion 94-17A, Philips IS550 Cl e Radiometer F3000 (activado com uma mistura de cloreto de prata(I) e sulfureto de prata(I) preparada conforme foi descrito anteriormente [14]). Como eléctrodos de referência usaram-se eléctrodos de dupla junção Radiometer K711 (nas titulações potenciométricas) e Orion 92-02-00 (nas medições por potenciometria directa), em ambos os casos com solução de nitrato de potássio 0,1 M no compartimento exterior.

2.2 — REAGENTES E SOLUÇÕES

Os reagentes utilizados eram de qualidade «p.a.» ou semelhante e não foram submetidos a qualquer purificação adicional. Na preparação das soluções foi usada água desionizada em resinas de leito misto. As soluções padrões utilizadas foram preparadas a partir de ampolas Titrisol Merck: cloreto de sódio (ref. 9945); ácido nítrico (ref. 9964); nitrato de prata (ref. 9990); tiocianato de amónio (ref. 9900).

Dada a dificuldade em obter amostras de leite natural, especialmente com teor de cloreto elevado, as amostras a dosear foram preparadas sinteticamente a partir de leite corrente adquirido no mercado (com teor em cloreto [11] de cerca de 0,17% ponderal) por dissolução de cloreto de sódio; usaram-se também amostras preparadas por diluição do leite comercial com água desionizada.

2.3 — ESTUDO DOS PROCESSOS POTENCIOMÉTRICOS

O estudo dos processos potenciométricos foi feito por comparação dos respectivos resultados com os obtidos pelo processo de Volhard (versão oficial portuguesa, NP 471, [11]). Com esta finalidade, foram feitas determinações paralelas, pelos processos potenciométricos e por este último processo, sobre diferentes tomas de cada amostra.

Como, segundo a referida norma NP471 [11], os resultados devem ser apresentados em percentagem de cloreto de sódio na amostra de leite (massa/massa), optou-se por efectuar medições quer do volume quer da massa das tomas, até porque a densidade do leite pode variar apreciavelmente de amostra para amostra.

Fez-se a determinação da «razão de recuperação», R , dos processos potenciométricos relativamente ao processo de Volhard [11], calculando o quociente entre o resultado obtido pelo processo potenciométrico e o resultado obtido pelo processo de Volhard (fizeram-se determinações repetidas sobre tomas diferentes da amostra por cada um dos dois processos, usando-se as respectivas médias como resultados). O valor teórico da razão de recuperação assim definida é igual à unidade.

Vulgarmente, a razão de recuperação de um processo analítico é determinada adicionando a uma amostra de concentração, c_o (medida por esse processo), quantidades conhecidas do determinando, Δ_i (medidas por outro processo), e medindo, outra vez pelo primeiro processo, as concentrações obtidas, c_i ; a razão de recuperação é dada por $(c_i - c_o)/\Delta_i$. No caso presente, era impossível medir com precisão suficiente os incrementos Δ_i de cloreto, por serem demasiado pequenos, pelo que se determinou a razão $R = c_i/(c_o + \Delta_i)$, em que c_i foi medido pelo processo potenciométrico e $(c_o + \Delta_i)$ pelo processo de controlo (Volhard). Substituindo c_i (em função de R) na definição anterior, vem

$$\frac{c_i - c_o}{\Delta_i} = \frac{R(c_o + \Delta_i) - c_o}{\Delta_i} = R + \frac{Rc_o - c_o}{\Delta_i}$$

Se se verificar, como se verificou no caso presente, que $R \approx 1$, a expressão anterior simplifica-se para $(c_i - c_o)/\Delta_i = R$, o que prova que a grandeza determinada neste trabalho é equivalente à usada mais vulgarmente.

2.4 — PROCEDIMENTO ANALÍTICO

Após a realização de ensaios preliminares obteve-se, para cada processo analítico, um procedimento satisfatório, que se descreve brevemente a seguir.

TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS. As tomas a titular foram preparadas por pesagem de um certo volume de leite ($2-5 \text{ cm}^3$) e sua diluição com dez vezes esse volume de ácido nítrico $0,1 \text{ M}$. As soluções obtidas foram tituladas potenciometricamente com padrão de nitrato de prata(I) $0,100 \text{ M}$.

As titulações foram indicadas por meio de electrodos selectivos de catião prata(I)/sulfureto com suporte de resina condutora [15]. Antes de cada titulação, o electrodo indicador (bem como o de referência) foi lavado com água desionizada; entre as titulações, o electrodo foi mantido em água desionizada.

POTENCIOMETRIA DIRECTA COM FILTRAÇÃO PRÉVIA. As tomas de leite foram tratadas conforme é previsto na norma NP-471 [11]. Obtida a solução filtrada prevista neste tratamento, tomou-se um certo volume (5 cm^3) dela, que se diluiu com o mesmo volume de uma solução aquosa 2 M em nitrato de potássio e $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ em ácido nítrico. As medições potenciométricas foram feitas sobre esta solução, cuja concentração em ácido nítrico é $\sim 10^{-3} \text{ M}$.

As leituras de potencial foram feitas quando a resposta do electrodo selectivo de cloreto tinha estabilizado a menos de $\pm 0,1 \text{ mV}$, o que ocorria, em geral, em cerca de dois minutos. Entre cada duas determinações o electrodo era lavado, limpo com papel de polimento (Orion 94-82-01) e lavado com água desionizada; quando não em uso, os electrodos foram conservados em água desionizada.

Os dados com que se traçaram as curvas de calibração dos electrodos foram obtidos com soluções preparadas de forma semelhante à das soluções-problema (diluição de padrões de cloreto com o mesmo volume de solução 2 M em nitrato de potássio e $2 \times 10^{-3} \text{ M}$ em ácido nítrico).

Os ensaios efectuados confirmaram as características de estabilidade e reprodutibilidade dos electrodos selectivos de anião cloreto [14], pelo que o traçado de uma recta de calibração com base em três pontos experimentais, no início de cada série de determinações, se mostrou perfeitamente suficiente.

POTENCIOMETRIA DIRECTA SEM FILTRAÇÃO PRÉVIA. As soluções para a realização das medições potenciométricas foram obtidas por pesagem de um certo volume (2 cm^3) de leite, que se tratou com um décimo desse volume de solução de acetato de zinco a 30% e de solução de hexacianoferrato(II) de potássio a 15% [11]; à solução obtida adicionou-se um volume de solução aquosa 2 M em nitrato de potássio e 2×10^{-3} M em ácido nítrico igual a 25 vezes o volume de leite tomado.

As medições potenciométricas foram realizadas e os eléctrodos tratados como no caso anterior. Também neste caso a calibração dos eléctrodos foi efectuada com soluções padrões preparadas de forma semelhante às soluções problemas, sendo o volume de leite substituído por igual volume de solução padrão de anião cloreto.

2.5 — CÁLCULOS

TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS. O volume equivalente foi determinado por um método gráfico (com a régua Methrom EA 893); a partir dele calculou-se directamente a percentagem de cloreto de sódio no leite.

POTENCIOMETRIA DIRECTA. A partir da leitura de potencial, por meio da recta de calibração do eléctrodo traçada em papel semilogarítmico, obteve-se a concentração de cloreto, a partir da qual se calculou a percentagem de cloreto no leite.

Alternativamente, substitui-se este processo gráfico de determinação da concentração de cloreto na solução problema a partir das concentrações do anião nos padrões, por um programa implementado numa calculadora Texas TI 59, que possibilitava maior precisão e rapidez. Os resultados apresentados neste artigo foram, porém, todos obtidos mediante leitura na recta de calibração, por ser este o processo geralmente usado nas condições triviais de trabalho de rotina.

RESULTADOS. Os resultados são apresentados, de acordo com a norma NP-471 [11], em percentagem de cloreto de sódio na amostra de leite (massa/massa), designada na norma por «teor em cloretos de um leite». Embora a norma prescreva que os resultados sejam apresentados com apenas dois algarismos, conservaram-se, por razões óbvias, todos os algarismos significativos (que, nas condi-

ções experimentais em que se trabalhou, são em número de três).

Para efeitos de aumento de precisão no cálculo estatístico (ver 2.6) nas médias de resultados (Tabelas 1 e 2), incluiu-se mesmo um algarismo não significativo (nos desvios padrões, incluiu-se também o algarismo correspondente).

2.6 — ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

A comparação dos resultados dos processos potenciométricos com os do processo de Volhard usado como controlo foi feita mediante a realização dos testes estatísticos referidos a seguir.

IDENTIDADE DAS MÉDIAS (COMPARAÇÃO DA EXACTIDÃO). Foi usado o método de Fischer [16], aplicável quando se obtém o mesmo número de resultados, n , por dois processos diferentes. O desvio padrão da diferença entre as médias (a e b referem-se aos dois processos)

$$d = \bar{x}_a - \bar{x}_b$$

é calculado por

$$\sigma_d = \sqrt{2V_e/n}$$

em que V_e é dado por

$$V_e = (A-B)/[2(n-1)]$$

com

$$\begin{aligned} A &= \Sigma(x_a^2) + \Sigma(x_b^2) - (1/2n)[\Sigma(x_a) + \Sigma(x_b)]^2 \\ B &= (1/n)[\Sigma(x_a)^2 + \Sigma(x_b)^2] - (1/2n)[\Sigma(x_a) + \Sigma(x_b)]^2 \end{aligned}$$

A partir de d e σ_d calcula-se

$$t_{\text{exp}} = d/\sigma_d$$

que se compara com o valor do parâmetro $t(N,P)$ da distribuição de Student, obtido da respectiva tabela para $N=2n-1$ e a probabilidade, P , desejada (em geral, 95% em trabalhos desta índole, a que corresponde $P=0,05$). Se $t_{\text{exp}} < t(N,P)$ a diferença das médias não tem significado, ao nível de probabilidade escolhido.

IDENTIDADE DOS DESVIOS PADRÕES (COMPARAÇÃO DAS PRECISÕES). Calcula-se a razão entre as

variâncias dos dois processos (de modo que a razão seja superior à unidade)

$$F_{\text{exp}} = \sigma_a^2 / \sigma_b^2$$

que se compara com o valor $F(n_a, n_b, P)$ obtido da tabela de valores críticos da distribuição F (tabela de Snedecor) [16] para a probabilidade desejada (em geral, 95%, $P=0,05$). Se $F_{\text{exp}} < F(n_a, n_b, P)$, a diferença dos desvios padrões não tem significado; caso contrário, o processo com menor desvio padrão pode considerar-se mais preciso que o outro, ao nível de probabilidade escolhido.

IDENTIDADE DA MÉDIA COM UM VALOR MÉDIO TEÓRICO. Este teste [17] foi usado para comparar a média de valores de razão de recuperação com a unidade, valor esperado para esta razão e, portanto, para a média dos seus valores. Calcula-se t_{exp} por

$$t_{\text{exp}} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{\sqrt{n}/\sigma}$$

em que μ é o valor médio teórico, que se compara com o valor do parâmetro $t(N, P)$, com $N=n-1$, pelo processo indicado no primeiro teste descrito.

3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 — TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS

Nas titulações potenciométricas, que foram realizadas em meio nítrico $\sim 10^{-1}$ M [13], com eléctrodos selectivos de catião prata(I)/sulfureto com suporte de resina condutora como eléctrodo indicador, obtiveram-se curvas de titulação contínuas muito bem definidas, com uma variação brusca de potencial da ordem de 20 a 30 mV na vizinhança de $\pm 1\%$ do ponto de equivalência.

Os resultados de determinações repetidas de duas amostras de leite comercial realizadas paralelamente por este processo e pelo processo prescrito na norma NP471 [11] (Tabela 1), foram submetidos aos testes estatísticos descritos em 2.6. Os resultados destes testes revelaram que não havia diferenças significativas quer nas médias quer nos desvios padrões dos resultados obtidos por cada um dos processos (Tabela 1). Os dois processos são, portanto, igualmente exactos e precisos.

Determinou-se, também, a razão de recuperação

Tabela 1
Comparação de resultados (percentagem de cloreto de sódio) obtidos por titulação potenciométrica, com os obtidos pelo processo de Volhard (NP471) [11]

Ensaio	Titulação Potenciométrica	Volhard	Testes estatísticos a)
Amostra 1			
1	0,179	0,173	Identidade das médias: $d = 0,0006$ $\sigma_d = 0,0014$ $t_{\text{exp}} = 0,43 < t(11) = 2,201$
2	0,178	0,180	
3	0,174	0,178	
4	0,175	0,179	
5	0,179	0,177	Identidade dos desvios padrões: $F_{\text{exp}} = 1,52 < F(6,6) = 4,28$
6	0,178	0,180	
\bar{x}	0,1772	0,1778	
σ	0,0021	0,0026	
Amostra 2			
1	0,170	0,174	Identidade das médias: $d = 0,0020$ $\sigma_d = 0,0012$ $t_{\text{exp}} = 1,67 < t(17) = 2,110$
2	0,172	0,173	
3	0,175	0,173	
4	0,177	0,173	
5	0,173	0,176	Identidade dos desvios padrões: $F_{\text{exp}} = 1,17 < f(9,9) = 3,18$
6	0,169	0,173	
7	0,172	0,179	
8	0,173	0,171	
9	0,171	0,178	
\bar{x}	0,1724	0,1744	
σ	0,0025	0,0027	

a) Para o significado dos símbolos e processos de cálculo, ver texto (secção 2.6).
Os valores de t e F dizem respeito a $P=0,05$ (probabilidade = 95%).

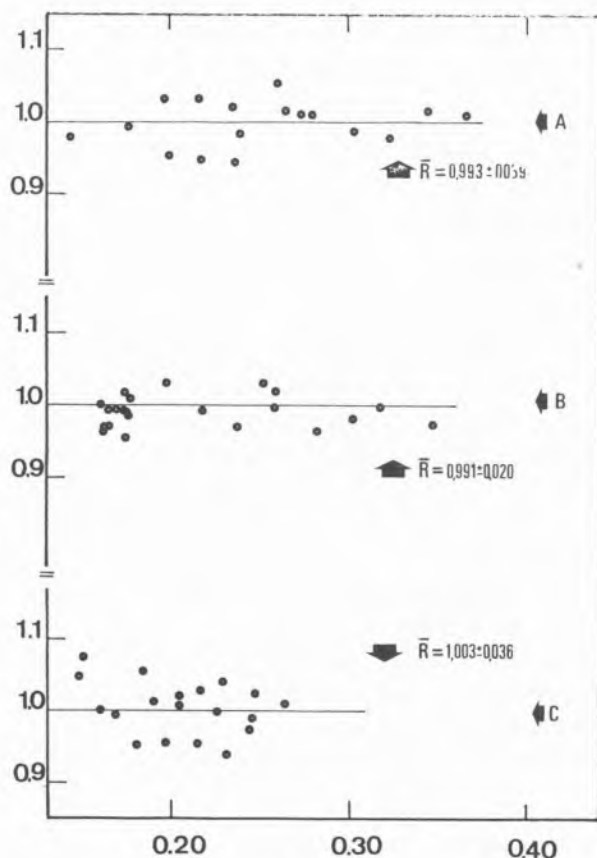


Fig. 1

Varição da razão de recuperação R com a percentagem de cloreto de sódio, determinada pelo processo de Volhard (NP471) [11]: (a) Titulação potenciométrica; (b) Potenciometria directa com filtração prévia (com o eléctrodo A da fig. 2); (c) Potenciometria directa sem filtração prévia. À direita de cada nuvem de pontos indica-se o valor médio de R e o respectivo desvio padrão.

(R) da titulação potenciométrica relativamente ao processo de Volhard (NP471) [11], para uma série de 18 amostras com percentagens de cloreto de sódio compreendidas no intervalo de 0,12 a 0,40%. Os resultados, apresentados na fig. 1.a, mostram que a razão de recuperação não depende da concentração de cloreto e conduzem a um valor médio de $\bar{R}=0,993$, com desvio padrão de $\sigma=0,037$. Estes valores foram submetidos ao teste estatístico de comparação da média com a média teórica (igual à unidade, no caso presente) descrito em 2.6, concluindo-se que a média não se afastava significativamente da unidade ($t_{\text{exp}}=0,79 < t(17;0,05)=2,110$). Ao longo de todos os ensaios efectuados, não se observou que os eléctrodos de sulfureto/catião prata(I) com suporte de resina condutora que foram utilizados nas titulações fossem de alguma forma afectados pela matriz; os eléctrodos usados não

foram submetidos a qualquer tratamento especial entre as titulações, sendo apenas lavados com água desionizada. Não surgiram, portanto, as dificuldades descritas por HERRINGTON [13], quando experimentou realizar a determinação de cloreto no leite por titulação potenciométrica com eléctrodo indicador de fio de prata: a acumulação de gordura e proteínas à superfície do metal exige limpeza frequente desta. Por outro lado, o eléctrodo de fio de prata, devido à sua lentidão de resposta, não permitiria fazer o registo automático da curva de titulação que foi facilmente conseguido com o eléctrodo selectivo de catione prata(I). Ao contrário do que sucede com o processo descrito por HERRINGTON [13], a titulação potenciométrica automática com este eléctrodo selectivo pode constituir uma alternativa real ao processo de Volhard para uso industrial.

3.2 — POTENCIOMETRIA DIRECTA

Experimentou-se realizar determinações por potenciometria directa com eléctrodos selectivos de cloreto sobre tomas de amostras tratadas como se indica na norma NP471 [11] e filtradas, após fixação do respectivo meio com nitrato de potássio ($a \sim 1$ M) e ácido nítrico ($a \sim 10^{-13}$ M) por diluição com uma solução destes compostos com concentrações convenientes. Verificou-se que, se os eléctrodos fossem simplesmente lavados com água desionizada entre as medições, a sua resposta se deteriorava rapidamente à medida que estas se iam realizando e o processo conduzia a resultados elevados, tal como foi observado em [3] e [4] (nos quais as condições experimentais eram, porém, diferentes). Na impossibilidade de ajustar a acidez a valores mais ácidos devido à interferência do catione hidrogénio na resposta dos eléctrodos selectivos de cloreto [14], decidiu-se proceder à limpeza da membrana, entre cada duas determinações, com papel de polimento (esta limpeza era seguida por lavagem com água desionizada). Verificou-se que este tratamento não afectava os eléctrodos, pois os resultados obtidos na calibração dos eléctrodos antes, durante e depois de uma série de determinações eram praticamente coincidentes; e que o procedimento melhorava imenso a qualidade dos resultados.

Com a finalidade de avaliar este processo de determinação em detalhe, fizeram-se determinações repetidas de duas amostras de leite comercial, realizadas paralelamente por este processo (com eléc-

trodos selectivos de cloreto de resina condutora [14]) e pelo processo de Volhard (NP471) [11]. Os resultados foram submetidos aos testes estatísticos já referidos (Tabela 2), verificando-se que não havia diferenças significativas nas médias, mas que os desvios padrões dos resultados obtidos por potenciometria directa eram significativamente maiores que os dos obtidos pelo processo de Volhard (o que era de esperar, dadas as características daquela técnica).

Com vista à determinação da razão de recuperação, fizeram-se séries de determinações por potenciometria directa e pelo processo de Volhard (NP471), sobre amostras com percentagens de cloreto de sódio compreendidas no intervalo de 0,12% a 0,40%. As medições foram feitas independentemente com dois eléctrodos (23 com o eléctrodo A, 22 com o B), que, como se pode ver na fig. 2, conduziram a resultados concordantes. Verificou-se que a razão de recuperação não dependia da concentração e não se afastava significativamente da unidade. Na fig. 1.b apresentam-se os resultados para o eléctrodo A ($t_{\text{exp}} = 2,14 \approx t(22; 0,05) = 2,074$). Com o fim de aumentar ainda mais a simplicidade do processo, estudou-se a possibilidade de efectuar a potenciometria directa sem submeter as amostras à operação prévia de filtração prevista na norma

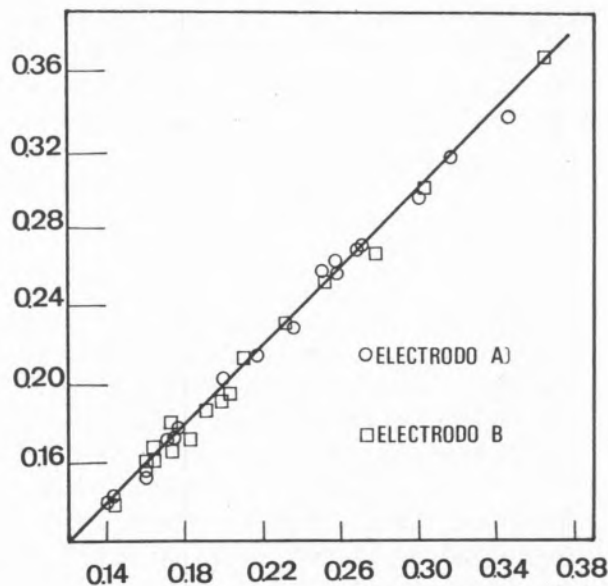


Fig. 2

Comparação dos resultados obtidos por potenciometria directa, com dois eléctrodos (A: \circ ; B: \square), com os obtidos pelo processo de Volhard (NP471) [11].

NP471 [11]. Usou-se um meio iónico mais concentrado (nitrato de potássio ~ 2 M) do que quando não se procedia à filtração, com o fim de atenuar o efeito de eventuais flutuações de composição de amostras; continuou-se a usar meio ácido (ácido

Tabela 2
Comparação dos resultados (percentagem de cloreto de sódio) obtidos por potenciometria directa com os obtidos pelo processo de Volhard (NP471) [11]

Amostra N.º	N.º de ensaio	Potenciometria Directa	Volhard	Testes estatísticos a)		
				Médias	Desvios Padrões	
Com filtração prévia:						
3	9	A b)	0,166/ /0,188	0,169/ /0,177		
		\bar{x}	0,1777	0,1729	$d = 0,0048 \quad \sigma_d = 0,0027$	$F_{\text{exp}} = 9,85$
		σ	0,0076	0,0024	$t_{\text{exp}} = 1,78 < t(17) = 2,110$	$F_{\text{exp}} > F(9,9) = 3,18$
4	10	A b)	0,152/ /0,173	0,161/ /0,168		
		\bar{x}	0,1603	0,1646	$d = 0,0043 \quad \sigma_d = 0,0022$	$F_{\text{exp}} = 8,56$
		σ	0,0065	0,0022	$t_{\text{exp}} = 1,95 < t(19) = 2,093$	$F_{\text{exp}} > F(10,10) = 2,97$
Sem filtração prévia:						
5	10	A b)	0,156/ /0,173	0,167/ /0,170		
		\bar{x}	0,1661	0,1684	$d = 0,0023 \quad \sigma_d = 0,0018$	$F_{\text{exp}} = 19,9$
		σ	0,0056	0,0011	$t_{\text{exp}} = 1,28 < t(19) = 2,093$	$F_{\text{exp}} > F(10,10) = 2,97$

a) Ver observação correspondente na Tabela 1.

b) A é a amplitude dos valores obtidos.

nítrico $\sim 2 \times 10^{-3}$ M). A avaliação da qualidade dos resultados obtidos por este procedimento foi feita como no caso anterior, sendo os resultados desta avaliação (Tabela 2 e fig. 1.c) idênticos aos obtidos quando se realizou a filtração prévia: o procedimento é exacto mas menos preciso que o processo de Volhard [11]. Pode-se, portanto, concluir que se pode prescindir da filtração.

Tal como já se referiu, este trabalho foi predominantemente realizado com eléctrodos selectivos de cloreto com suporte de resina condutora [14]; em particular, os resultados apresentados neste artigo foram obtidos com estes eléctrodos. Efectuaram-se, contudo, algumas experiências com eléctrodos selectivos de cloreto comerciais de marcas Orion, Philips e Radiometer (Selectrode de Ruzicka), este último activado com uma mistura de cloreto de prata(I) e de sulfureto de prata(I). Enquanto que nos dois primeiros casos se obtiveram resultados análogos aos descritos (desde que os eléctrodos fossem submetidos ao mesmo tratamento, nomeadamente a limpeza com papel de polimento entre as medições), no caso do eléctrodo Selectrode de Ruzicka não se obtiveram resultados aceitáveis, o que resulta das características mecânicas da membrana. Como esta é obtida por aplicação do sensor contra uma base de grafite hidrofobizada, é menos compacta que nos outros casos e, quando bloqueada, não é recuperável por polimento.

Para concluir, mencione-se ainda que nos ensaios em que se usou o decimilivoltímetro Orion 901, que tem incorporado um microprocessador e permite fazer a leitura directa do valor da concentração nas amostras problema (uma vez realizada a calibração com padrões), se obtiveram resultados comparáveis aos descritos.

4 — CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitem concluir que o doseamento do cloreto no leite por métodos potenciométricos com eléctrodos selectivos de iões é uma alternativa vantajosa relativamente ao processo de Volhard usado nas normas oficiais [10,11]. Quer a titulação potenciométrica com catião prata(I) usando o eléctrodo selectivo de catião prata(I)/sulfureto como indicador, quer o doseamento por potenciometria directa com eléctrodo selectivo de cloreto, quando realizados nas condições descritas, conduzem a resultados coincidentes (no que respeita a

exactidão) com os do processo de Volhard (norma NP471 [11]). Como esta norma prevê a apresentação dos resultados apenas com dois algarismos significativos, pode-se mesmo, na prática, afirmar que os dois processos conduzem a resultados iguais (por exemplo, ver Tabela 1, 0,18% para a amostra 1 e 0,17% para a amostra 2, por qualquer dos processos). A precisão dos resultados obtidos por potenciometria directa é inferior à dos do processo de Volhard, mas, se se atender a que a Norma Portuguesa NP471 prevê que os resultados sejam apresentados apenas com dois algarismos significativos, é mais que suficiente.

A comparação dos presentes resultados com os obtidos por outros autores [1-4] mostra que a acidulação do meio com ácido nítrico, a concentrações compatíveis com o funcionamento dos eléctrodos selectivos, é eficaz na eliminação do bloqueamento dos eléctrodos pelas gorduras e proteínas do leite; no caso da potenciometria directa, porém, é insuficiente, sendo necessário limpar as membranas com papel de polimento entre medições para eliminar completamente os efeitos desse bloqueamento.

Qualquer dos processos potenciométricos constitui uma alternativa ao processo de Volhard [11]. A titulação potenciométrica, já que não é exigido qualquer tratamento especial dos eléctrodos entre os ensaios, será de recomendar quando se pretenda uma automatização completa do processo de análise; devido ao investimento necessário para aquisição do equipamento exigido, a automatização só será justificável quando o número de amostras a dosear for muito elevado. A potenciometria directa, em virtude do tratamento que é exigido pelos eléctrodos entre as determinações, exige a presença contínua dum operador; não sendo automatizável no presente caso, tem a vantagem de a aparelhagem que exige ser corrente na maioria dos laboratórios (é, contudo, necessário não esquecer a interdependência entre as precisões da medição de diferença de potencial e do valor da concentração, pelo que é aconselhável que as determinações se efectuem com um aparelho capaz de efectuar medições com precisão de $\pm 0,1$ mV). A simplicidade da potenciometria directa permite também que seja usada como processo de campo.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do programa de Contratos de Desenvolvimento da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnologia — Contrato 50.78.127, entre esta entidade e a Faculdade de Ciências do Porto (Departamento de Química).

Agradece-se às duas entidades a concessão de verbas para equipamento e despesas correntes. Uma pequena parte do equipamento utilizado foi adquirido com verba atribuída pelo Instituto Nacional de Investigação Científica à linha 4A, Construção e Aplicação de Eléctrodos Selectivos de Iões, do Centro de Investigação em Química (U.P.).

Um de nós (C.L.V.A.F.) agradece à Estação Agronómica Nacional e à Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica as facilidades concedidas para estagiar no Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto.

Agradece-se ainda à Sr.^a D.M. Isabel R.G.F. Sampaio a colaboração prestada na execução de tarefas laboratoriais de rotina.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.F. HEHIR, C.G. BECK, PRETTEJOHN, *Aust. J. Dairy Technol.*, **26**, 110 (1971).
- [2] P.J. MULDOON, B.J. LISKA, *J. Dairy Sci.*, **54**, 117 (1971).
- [3] H.L. DE CLERCQ, J. MERTENS, D.L. MASSART, *J. Agr. Food Chem.*, **22**, 153 (1974).
- [4] A.W.M. SWEETSUR, *Analyst*, **99**, 690 (1974).
- [5] V.H. HOLSINGER, L.P. POSATI, M.J. PALLANSCH, *J. Dairy Sci.*, **50**, 1189 (1967).
- [6] V.G. HOLDINGER, L.P. POSATI, M.J. PALLANSCH, *Hung. Scient. Inst.*, **14**, 37 (1968).
- [7] A.W. RANDELL, P.M. LINK LATER, *Aust. J. Dairy Technol.*, **27**, 51 (1972).
- [8] J.V. WHELOCK, J.A.F. ROOK, F.K. NEAVE, F.H. DODD, *J. Dairy Res.*, **33**, 199 (1966).
- [9] A. TOLLE, *Milchwissenschaft*, **24**, 457 (1969).
- [10] BRITISH STANDARDS INSTITUTION, *Methods for the Chemical Analysis of Liquid Milk and Cream*, B.S. 1741 (1963).
- [11] Leite, *Determinação do teor em cloretos*, NP-471 (1967).
- [12] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, M.J. MONTE, Resultados não publicados.
- [13] B.L. HERRINGTON, D.H. KLEYN, *J. Dairy Science*, **43**, 1050 (1960).
- [14] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 153 (1979).
- [15] J.L.F.C. LIMA, A.A.S.C. MACHADO, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 15 (1979).
- [16] Y. LACROIX, «Analyse Chimique, Interprétation des Résultats par le Calcul Statistique», Masson et Cie, Paris (1962), p. 14-16 e 24-25.
- [17] P. MORITZ, «The Application of Mathematical Statistics in Analytical Chemistry», em G. SVEHLA (ed.), «Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry», vol. XI, Elsevier, Amsterdão, 1981, p. 27-28.

ABSTRACT

I.S.E. Potentiometry for the Determination of Chloride in Milk

Two potentiometric methods for the determination of chloride in milk with ISE have been evaluated: automatic potentiometric titration in nitric acid solution ($\sim 10^{-1}$ M) with silver(I) ion, using a silver(I) ISE; and direct potentiometry with chloride ISE in more diluted nitric acid solution ($\sim 10^{-3}$ M) with fixed ionic strength. Their results have been compared with those of Volhard method which is used in official portuguese and british standards. Both methods have been found to be accurate although the precision of the direct potentiometric procedure is smaller than that of Volhard's method. The recovery ratios of both potentiometric procedures with reference to Volhard's procedure (ratio of the results obtained by the two procedures on the same sample), have been found to be not significantly different from the unity (at 95% probability level) in the range 0,12-0,40% (of sodium chloride).