

12. R.S. Nicholson and I. Shain, *Anal. Chem.* **36** (1964) 706.
13. H.P. Agarwal, *J. Electroanal. Chem.* **5** (1963) 236.
14. L.M. Peter, W. Dürr and H. Gerischer **71** (1976) 31.
15. S. Pons, M. Datta, J.F. McAleer and A.S. Hinman, *J. Electroanal. Chem.* **160** (1984) 369.
16. A. Wieckowski and M. Szklarczyk, *J. Electroanal. Chem.* **142** (1982) 157.
17. J.W.Schultze, *International Symposium Industrial Electrochemistry, Madras, India* (1976).
18. D.M. Kolb, *Adv. Electrochem. and Electrochem. Eng. Vol.11* (1973), 125.
19. L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3rd ed. N.Y. (1960).
20. J. O'M. Bockris, R.J. Mannan and A. Damjanovic, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 5344.
21. G.J. Horanyi, *J. Electroanal. Chem.* **31** (1971) 95.
22. B.R. Scharifker, K. Chandrasekaran, M.E. Gamboa-Aldeco, P. Zelenay and J. O'M. Bockris, *Electrochim. Acta*, in press.
23. E.L. Goldstein and M.R. Van de Mark, *Electroch. Acta*, **27** (1982) 1079.

(Received 27 November 1987

Revised form 23 February 1988)

## ELÉCTRODO SENSÍVEL AO ANIÃO 5,5 -DIETILBARBITURATO COM MEMBRANA DE PVC , SEM SOLUÇÃO DE REFERÊNCIA INTERNA COM SENSOR DE TETRAOCTILAMÓNIO EM 2-NITROFENILOCTILÉTER.

José L. F. C. Lima , M. Conceição B. S. M. Montenegro e A. M. Roque da Silva.

Departamento de Química - Física  
Faculdade de Farmácia  
4000 Porto.

RESUMO: Descreve-se a construção e as características gerais de funcionamento de um eléctrodo sensível a 5,5 - dietilbarbiturato , sem solução de referência interna em que o sistema sensor 5,5 - dietilbarbiturato de tetraoctilamónio /2-nitrofeniloctiléter disperso em PVC é usado como membrana aplicada num suporte condutor.

ABSTRACT: **5,5 - Diethylbarbiturate ion- selective electrode with a PVC membrane without inner reference solution with tetraoctylammonium sensor in 2- nitrophenyloctylether.** We describe the construction and general performance characteristics of an ion- selective membrane electrode sensitive to 5,5 - diethylbarbiturate ion without inner reference solution , in which tetraoctylammonium 5,5 - diethylbarbiturate /2- nitrophenyloctylether dispersed in PVC is used as sensor membrane applied on a conductive support.

KEYWORDS : 5,5 - Diethylbarbiturate, selective electrode, PVC membrane.

### INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem sido feito um esforço de investigação significativo no campo específico da aplicação da potenciometria com eléctrodos selectivos de iões ao controlo analítico de produtos farmacêuticos [1, 4] já que a técnica constitui uma boa alternativa às metodologias sugeridas na maioria das farma-

copeias, que, embora precisas, são geralmente lentas e difíceis. Realmente o uso de eléctrodos selectivos de iões oferece numerosas vantagens sob o ponto de vista da simplicidade e rapidez permitindo, em muitos casos, uma análise completa em poucos minutos pois podem ser utilizados directamente na determinação de espécies em formulações farmacêuticas sem recurso a separações prévias.

Contudo, muito dos eléctrodos sensíveis a espécies com interesse farmacêutico construídos até ao momento, apresentam características de funcionamento deficientes quer por limitações que decorrem da composição das membranas quer por deficiências originadas pelo processo de construção. Esta situação justifica que se procure a preparação de novos sensores ou a modificação de processos de construção, visando a obtenção de eléctrodos selectivos com melhores características de funcionamento.

Neste artigo refere-se a construção e avaliação de um eléctrodo sensível ao anião 5,5 - dietilbarbiturato com membrana de PVC e sem solução de referência interna e em que o sensor é constituído por uma solução de 5,5 - dietilbarbiturato de tetraoctilamónio em 2-nitrofeniloctiléter.

Tanto quanto se julga saber foi somente construído até ao momento um eléctrodo selectivo para o anião 5,5 - dietilbarbiturato em que o sensor na forma líquida era suportado por uma placa porosa [5].

## PARTE EXPERIMENTAL

### APARELHAGEM E ELÉCTRODOS

As determinações dos valores da diferença de potencial entre os eléctrodos foram realizadas com um decimilivoltímetro da marca Crison, modelo 517 acoplado a um comutador de eléctrodos da marca Orion, modelo 605. Os registos contínuos das variações de potencial foram efectuados com um registor da marca Metrohm, modelo E 586 ligado ao decimilivoltímetro.

Usou-se, em todas as medidas, um eléctrodo de referência de AgCl/Ag, de dupla junção da marca Orion, ref. 90-02-00 com uma solução da mesma marca (Ref. 90-00-02), no compartimento interior e uma solução de sulfato de potássio 0,033 M no compartimento exterior. A primeira solução confere ao eléctrodo o potencial do eléctrodo saturado de calomelanos.

Todas as medidas foram realizadas em soluções termostatadas a  $25,0 \pm 2^\circ\text{C}$ .

## REAGENTES E SOLUÇÕES

Foram usados reagentes de qualidade p. a ou semelhante sem terem sido submetidos a purificação adicional excepto o brometo de tetraoctilamónio que foi recristalizado em acetato de etilo.

As soluções utilizadas nos ensaios foram preparadas a partir da pesagem rigorosa do respectivo sólido dissolvendo-o em água bidesionizada (condutividade inferior a  $0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ).

### PREPARAÇÃO DO SENSOR

O 5,5 - dietilbarbiturato de tetraoctilamónio foi preparado dissolvendo 0,2 g de brometo de tetraoctilamónio em 1,8 g de ortonitrofeniloctiléter e  $5 \text{ cm}^3$  de clorofórmio. Esta solução foi agitada energeticamente com aproximadamente o mesmo volume de uma solução de 5,5 - dietilbarbiturato de sódio 0,1 M e deixou-se separar as duas camadas, regeitando a aquosa. O processo foi repetido 8 vezes com novas soluções do sal.

Por fim, o clorofórmio foi evaporado com uma corrente de azoto, restando a solução sensora (12% (p/p)) de 5,5 - dietilbarbiturato de tetraoctilamónio em 2-nitrofeniloctiléter (soluções sensoras com proporções de sal de amónio e solvente mediador entre cerca de 8% e 12% (p/p) originaram membranas com características de funcionamento semelhantes).

### CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Usou-se o processo de construção referido anteriormente [6], com pequenas variantes, designadamente substituindo a resina condutora com base de prata por uma mistura de Araldite e grafite em pó [7].

As membranas foram aplicadas sobre o suporte condutor usando uma solução constituída por 0,21 g de solução sensora, 0,09 g de PVC dissolvido em cerca de  $3 \text{ cm}^3$  de tetrahidrofurano. Esta quantidade era, em média, suficiente para preparar 4 eléctrodos.

Uma vez preenchida completamente a cavidade talhada no suporte condutor os eléctrodos eram deixados, cerca de 12 h ao ar de modo a garantir a evaporação completa do tetrahidrofurano, após o que eram colocados a condicionar numa solução de 5,5 - dietilbarbiturato de sódio 0,1 M.

## RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

As características das curvas de calibração dos eléctrodos foram avali-

adas, efectuando calibrações repetidas das unidades construídas com soluções de 5,5 - dietilbarbiturato de sódio ou em soluções do ião em que a força iónica era ajustada a 0,1 M com sulfato de sódio (Fig. 1). As determinações foram realizadas garantindo que o pH da solução a que se adiciona a quantidade conhecida de ião principal, se mantinha dentro da zona correspondente ao patamar operacional do diagrama de Reilley (Fig. 2)

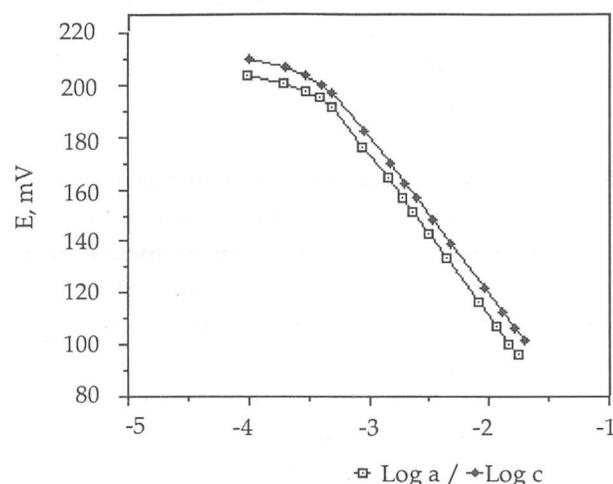


Fig. 1- Curva de calibração do eléctrodo construído, sem ajuste de força iónica (□) e com força iónica ajustada a 0,1 M com sulfato de potássio (✕)

Em qualquer uma das condições experimentais utilizadas, os eléctrodos construídos apresentavam um limite inferior de resposta linear de cerca de  $5 \times 10^{-4}$  M, um declive de cerca de - 60 mV/ década de concentração e um limite inferior de detecção de  $2 \times 10^{-4}$  M.

Estas características são superiores às do eléctrodo sensível à mesma espécie anteriormente construído [5] designadamente no que se refere à sensibilidade, pois este eléctrodo apresentava um declive de -50 mV/ década de concentração.

A estabilidade do potencial dos eléctrodos varia durante o seu tempo de vida, de modo semelhante à de outros eléctrodos de condutor móvel com o mesmo tipo de construção (por exemplo, [6,8]). Nos primeiros três dias de vida observa-se um deslizamento significativo de potencial dos eléctrodos, a que se segue uma fase de estabilização passando os valores do potencial correspondentes a qualquer concentração do ião principal, no intervalo de resposta linear a não diferirem mais de 1 mV durante um dia de trabalho. As causas desta diferença de comportamento, ao longo do tempo de vida do eléctrodo, já foram discutidas anteriormente (por exemplo, [6,8]).

Os eléctrodos construídos apresentavam uma elevada velocidade de resposta adquirindo um potencial estável ( $\pm 0,2$  mV) em cerca de 20 segundos quando se triplica a concentração no ião principal no intervalo de resposta linear. Na zona de concentrações incluída entre o limite inferior de resposta linear e o limite inferior de detecção a resposta é mais lenta sendo necessário aguardar 1 a 2 minutos até que o eléctrodo apresente um potencial estável.

Também neste aspecto as características do eléctrodo construído são superiores às do eléctrodo com sensor na forma líquida [5] que apresenta uma velocidade de resposta de 2 a 5 minutos para concentrações superiores a  $10^{-3}$  M e ainda mais elevada para concentrações menores. Os processos de construção usados, designadamente a forma de imobilização do sensor, estão na origem das diferenças significativas de velocidade de resposta entre os dois tipos de eléctrodos.

O estudo do comportamento dos eléctrodos ao longo do tempo permitiu concluir que, em média, o seu tempo de vida é superior a 7 meses o que constitui uma manifesta vantagem em relação aos eléctrodos em que o sensor é usado na forma líquida. Ao longo deste período os eléctrodos foram mantidos numa solução de 5,5 - dietilbarbiturato de sódio 0,1 M, quando não se encontravam a uso.

Durante o estudo realizado verificou-se não ser necessário manter os eléctrodos condicionados com soluções do ião principal quando fora de uso; estes mantinham igualmente as suas características de funcionamento quando entre os ensaios eram mantidos secos e ao ar, sendo suficiente condicioná-los numa solução 0,1 M de 5,5 - dietilbarbiturato de sódio cerca de 15 minutos antes de nova utilização, tempo que parece ser suficiente para a hidratação da camada superficial da membrana.

Efectuou-se a determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos referente a várias espécies aniónicas, para quatro valores de concentração do ião principal e de interferente, pelo método das soluções separadas (Tabela 1).

Os valores obtidos revelam uma elevada interferência do anião nitrato, aliás esperada, já que anteriormente foi demonstrado que o nitrato de tetraoctilamónio é um bom sensor para a construção de eléctrodos sensíveis a esta espécie [8,9]. O valor do coeficiente de selectividade potenciométrico relativamente ao anião 5,5-dietilbarbiturato, sugere que outros aniões derivados do ácido barbitúrico poderão ser também espécies interferentes. Contudo este tipo de interferência não é de reear na perspectiva do doseamento de formulações farmacêuticas, já que estas não contêm mais que um barbiturato como princípio activo.

Tabela 1 - Coeficientes de selectividade potenciométricos ( $\log K_{X,Y}^{Pot}$ ) do eléctrodo<sup>a)</sup>

Y	Concentração M			
	$10^{-3}$	$5 \times 10^{-3}$	$10^{-2}$	$5 \times 10^{-2}$
Sulfato	-1.05±0.02	-1.51±0.02	-1.71±0.02	-2.16±0.04
Cloreto	-0.64±0.04	-0.76±0.01	-0.82±0.01	-0.89±0.02
Nitrato	+1.43±0.03	+1.34±0.03	+1.32±0.03	+1.27±0.03
Malonato	-0.99±0.07	-1.61±0.03	-1.80±0.07	-2.24±0.08
5-etil-5-fenil- -barbiturato	+0.71±0.04	+0.58±0.04	+0.53±0.03	+0.31±0.03

a) Determinações efectuadas pelo método das soluções separadas, à concentração indicada, quer para o ião interferente quer para o ião principal; os valores apresentados são a média de 6 valores obtidos em 2 determinações com 3 eléctrodos

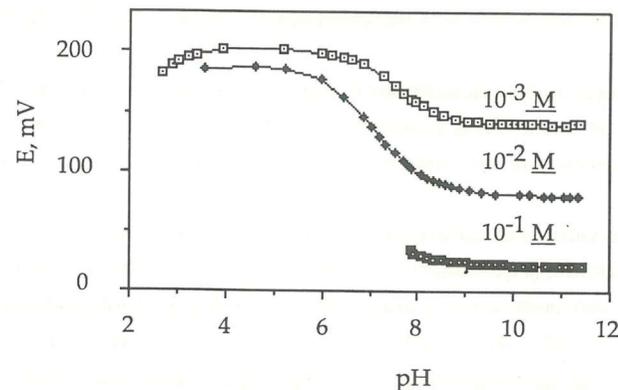


Fig. 2- Variação com o pH do potencial do eléctrodo em soluções de diversas concentrações de 5,5 - dietilbarbiturato

É de salientar a pequena interferência do anião sulfato no eléctrodo construído, que se constata a partir dos valores apresentados na Tabela 1. Esta interferência é tão pouco significativa que os valores do limite inferior de resposta linear e de detecção determinados em soluções que só contêm 5,5 - dietilbarbiturato de sódio são iguais aos determinados em soluções, do ião principal, mas com a força iónica ajustada com sulfato de sódio.

O traçado dos diagramas de Reilley (Fig. 2) para soluções de concentrações  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-3}$  M em 5,5 - dietilbarbiturato mostram que os eléctrodos apresentam um patamar operacional localizado aproximadamente entre 8 e 11 unidades de pH. Para valores de pH inferiores a 8 unidades observa-se inicialmente uma subida de potencial dos eléctrodos seguida de uma estabilização devida à formação do ácido 5,5 - dietilbarbitúrico (espécie bastante insolúvel); por fim ocorre uma ligeira descida que se atribui à presença de uma elevada concentração do anião do ácido usado para acidular a solução. Quando o pH da solução é superior a 11 unidades observa-se um decréscimo do valor do potencial devido à interferência do anião hidróxido, (não claramente ilustrado na fig. 2) mas que surge nitidamente em outras experiências que incluíam determinações a valores de pH mais elevados.

Quer a extensão das interferências quer a influência do pH nos eléctrodos sem solução de referência interna não podem ser comparados com iguais características do eléctrodo de membrana líquida anteriormente construído [5] por estes parâmetros não serem referidos pelos autores.

### CONCLUSÕES

As características gerais de funcionamento do eléctrodo sensível ao anião 5,5 - dietilbarbiturato referido neste artigo são boas, considerando que se trata de um eléctrodo baseado num condutor móvel e são superiores às do eléctrodo anteriormente construído sensível à mesma espécie [5], também com sensor de condutor móvel, mas na forma líquida, suportado numa placa porosa.

É de destacar que o eléctrodo construído é uma unidade que não utiliza solução de referência o que o torna mais robusto e fácil de manipular.

A estabilidade dos potenciais e a excelente velocidade de resposta dos eléctrodos são características que o recomendam para ser usado em determinações do anião 5,5 - dietilbarbiturato por potenciometria directa.

Agradecimentos: À Reitoria da Universidade do Porto o subsídio de investigação através do contrato nº 9/ 86.

#### REFERÊNCIAS

1. V. V. Cosofret, *Ion-Sel. Electrode Rev.*, 2, 159 (1980).
2. V. V. Cosofret, *Membrane Electrodes in Drug - Substances Analysis*, Pergamon Press, Oxford (1982).
3. J. Koryta, *Anal. Chim. Acta*, 159, 1 (1984)
3. J. Koryta, *Anal. Chim. Acta*, 183, 1 (1986)
5. E. Hopirtean e E. Veress, *Rev. Roum. Chim.*, 23, 273 (1978).
6. J. L. F. C. Lima e A. A. S. C. Machado, *Analyst*, 111, 799 (1986).
7. S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. L. F. C. Lima e A. A. S. C. Machado, *Proceedings of the 2nd International Meeting on Chemical Sensors*, Comunicação 8-11, Bordéus (1986).
8. J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado, A. Florido, S. Alegret e J. M. Paulís, *Quim. Anal.*, 4, 145 (1985).
9. H. J. Nielsen e E. H. Hansen, *Anal. Chim. Acta*, 85, 1 (1976).

(Received 20 January 1988

Revised form 7 April 1988)

#### Journal Review.

Bulletin of Electrochemistry - Published by the Central Electrochemical Research Institute (Karaikudi-623006, Tamilnadu, India).

Editor-in-chief - Prof. Dr. K. I. Vasu.

This is an international research journal devoted to all subareas of electrochemical science and technology.

It accepts for consideration for publication original research papers and state-of-art reviews in all fields of electrochemistry and its interface with chemistry and other sciences; all contributions are refereed before acceptance.

It is the policy of the journal to include, in each issue, at least one paper within its eight thematic divisions: Batteries and Fuel Cells; Corrosion Science and Engineering; Industrial Metal Finishing; Electrochemicals (organic/inorganic); Electrometallurgy/Electrothermics; Electrochemical Materials Science; Electrode/Electrobiology; Electrochemical Instrumentation.

It also publishes book reviews and information on conferences, and a limited space is available for advertisements.

The Bulletin of Electrochemistry is being covered by international indexing/abstracting services, such as: Chemical Abstracts, Cambridge Abstracts, Metals Abstracts, Surface Treatment Technology Abstracts, World Aluminium Abstracts and World Surface Coating Abstracts.

A fast rate of publication appears to be achieved by this journal which has been published bimonthly; moreover, from 1988 (its fourth year of publication)