

RESPOSTA DE ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE SUPORTE DE RESINA
CONDUTORA COM SENSOR DE SULFURETO DE PRATA(I)
A BAIXAS CONCENTRAÇÕES DE CATIÃO PRATA(I)^a

M. Guilhermina P. Silva^b, José L.F.C. Lima
e Adélio A.S.C. Machado

CIQ(UP), Departamento de Química, Faculdade de Ciências,
4000 PORTO

Resumo: Apresentam-se e discutem-se os resultados obtidos no estudo do comportamento de eléctrodos selectivos de suporte de resina condutora com sensor de sulfureto de prata(I) em resposta a baixas concentrações de catião prata(I). As calibrações foram realizadas com soluções padrões de nitrato de prata(I) ($>10^{-8}$ M), com soluções tampões de complexação obtidos com o sistema catião prata(I)-EDTA (10^{-5} a 10^{-9} M em catião prata(I) livre), com soluções tampões de precipitação obtidas com halogenetos de prata(I) (10^{-7} a 10^{-15} M em catião livre) e com soluções de sulfureto com concentração de anião sulfureto fixada por variação de pC_H

-
- a) Apresentado como Comunicação à IV Reunião Nacional de Electroquímica, Braga, 1983 (ref.(1)).
- b) Endereço actual: Ematextil, Estrada Exterior da Circunvalação, 2123, Rio Tinto.

(10^{-20} a 10^{-22} M em catião prata(I) livre). Observou-se resposta linear em toda a gama de concentrações de 10^{-2} a 10^{-22} M em catião prata(I).

Abstract: Ion selective electrodes in which a silver(I) sulphide sensor is applied to a conductive epoxy support have been calibrated in response to low concentrations of silver(I) ion. The calibrations were performed with standard solutions of silver(I) nitrate and with silver(I) ion buffers; complexation buffers (silver(I)-EDTA system) and precipitation buffers (silver(I) halides and silver(I) sulphide systems) were used. Linear response was observed in the range 10^{-2} M to 10^{-22} M.

1 - INTRODUÇÃO

O limite inferior de resposta linear dos eléctrodos selectivos de membrana cristalina é, em teoria, determinado pelo valor do produto de solubilidade do constituinte activo da membrana; na prática, porém, os valores obtidos são, em geral, muito superiores ao valor teórico calculado a partir do produto de solubilidade e fortemente dependentes das condições experimentais em que se fazem as determinações. Um dos problemas que surge quando se pretende fazer a calibração directa dos eléctrodos a baixas concen-

trações é a obtenção de soluções padrões muito diluídas com concentrações precisas: é necessário, por exemplo, usar material volumétrico de elevada precisão, água e reagentes de elevada pureza, e material de natureza conveniente para diminuir a extensão de eventual adsorção, quando esta tem tendência a ocorrer. Por outro lado, o comportamento dos eléctrodos selectivos de membrana cristalina a baixas concentrações depende fortemente de vários factores referentes à sua construção e utilização, por exemplo, o método de preparação das membranas e a sua composição (incluindo impurezas), o tratamento da membrana antes das medições (nomeadamente quanto a polimento e condicionamento) e, por vezes, a própria "história" de utilização prévia do eléctrodo. Pelas razões anteriores, a calibração directa de eléctrodos selectivos de membrana cristalina só conduz a respostas lineares até valores de concentração da ordem de 10^{-7} M, (que, por exemplo, no caso de catião prata são de cerca de 10 ppb). Este valor é atingido, obviamente, apenas nos casos em que o valor teórico do limite inferior de resposta linear não é superior a ele, e só quando se trabalha em condições experimentais de qualidade suficiente e com extremas precauções. Para se calibrar eléctrodos selectivos a concentrações mais baixas, é necessário usar soluções tampões do ião principal, que podem ser obtidas por meio de equilíbrios de complexação ou de precipitação; se o ião principal estiver envolvido em equilíbrios de ácido-base, pode-se, ainda, usar tampões de pH para controlar a sua concentração.

Este trabalho teve como objectivo fazer o estudo experimental da resposta a baixas concentrações do eléctrodo selectivo para catião prata(I) com sensor de sulfureto de prata(I) aplicado sobre um suporte de resina condutora (2), construído segundo um processo geral desenvolvido neste Departamento (2,3). No trabalho original (2) encontrou-se, para o referido eléctrodo, um valor de limite inferior de resposta linear da ordem de $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ em catião prata(I); naquela altura não se pode investigar, devido a dificuldades de ordem experimental, se seria possível estender a zona de resposta linear até 10^{-7} M , valor de limite inferior de resposta linear obtido por Combrie, Moody e Thomas (4) para o eléctrodo Orion 94-16A que tem o mesmo sensor. Por outro lado, posteriormente, introduziram-se refinamentos no processo de construção de eléctrodos com suporte de resina condutora (3) que permitiram melhorar a qualidade das membranas obtidas: passaram-se a obter membranas mais compactas e de mais fácil polimento. Estes factos justificam que se tivesse decidido reavaliar a resposta do eléctrodo a baixas concentrações de catião prata(I), em calibrações directas. Como, por outro lado, se tem verificado que os eléctrodos selectivos com sensor de sulfureto de prata(I), se calibrados por meio de tampões de complexação e de precipitação de catião prata(I), respondem linearmente até concentrações extremamente baixas (da ordem de 10^{-22} M) (1,5) incluiu-se, também, no estudo, a avaliação da resposta do eléctrodo com suporte de resina condutora nestas condições.

O trabalho consistiu na calibração de diversas unidades do eléctrodo por diversas técnicas de calibração: adição de quantidade conhecida (calibração directa por titulação ou geração coulométrica de catião prata(I)), utilização de tampões de complexação (sistema: catião prata(I)-EDTA), utilização de tampões de precipitação (sistemas: halogenetos de prata(I)) e calibração em resposta a sulfureto utilizando tampões de PC_H . Fizeram-se, também, experiências para avaliar a influência de tratamentos prévios das membranas nas respostas dos eléctrodos.

2 - PARTE EXPERIMENTAL

2.1 - Aparelhagem e eléctrodos

2.2.1 - Traçado de curvas de calibração pelo método de adição de quantidade conhecida

Medições de diferença de potencial. As determinações de diferença de potencial entre os eléctrodos foram efectuadas com um decimilivoltímetro marca Orion, modelo 801 A (sensibilidade: $\pm 0,1 \text{ mV}$), com comutador da mesma marca, modelo 605. A ligação dos eléctrodos de resina condutora com o comutador foi efectuada usando adaptadores de eléctrodos de construção local (6,7).

Eléctrodos. Utilizaram-se eléctrodos com suporte de resina condutora com sensor de sulfureto de prata(I) de construção local (3) e, para comparação, um eléctrodo comercial da marca Orion, modelo 94-16 A (já utilizado durante

um largo período de tempo) e um eléctrodo da marca Philips IS550 (também já largamente utilizado). As membranas dos eléctrodos foram polidas com papel de polimento Orion 94-82-01.

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

Calibrações. As determinações foram efectuadas, inicialmente, com as soluções tituladas em vasos de vidro de paredes duplas, à temperatura de $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$, mantida por circulação de água termostatada (termostato com circulação da marca Heidolp, modelo T 51). Devido aos fenómenos de adsorção de catião prata(I) se darem em maior extensão em vidro do que em material de Teflon(4), utilizaram-se, depois, cubas de Teflon da marca Metrohm, modelo EA-1157-20, para determinações que envolviam baixas concentrações de catião prata(I), o que obrigou a que as determinações fossem efectuadas à temperatura ambiente.

A adição de soluções titulantes foi efectuada com uma microbureta da marca Metrohm, modelo E-457.

2.2.2 - Traçado de curvas de calibração por coulometria

Medições de diferença de potencial. As determinações de diferenças de potencial foram efectuadas, indistintamente, com um decimilivoltímetro da marca Orion, modelo

lo 701 A, a que se acoplou um comutador Fisher, modelo 157, ou com um decimilivoltímetro marca Orion, modelo 801 A, a que se acoplou um comutador de construção local(6,7).

Geração coulométrica de catião prata(I). Para a geração coulométrica de catião prata(I), utilizou-se um coulometro da marca Metrohm, modelo E-524, com um eléctrodo gerador de placa de prata construído para o efeito e um eléctrodo inerte de platina da marca Metrohm, modelo 6.0326.000.

Calibrações. As calibrações foram efectuadas num vaso de Teflon da marca Metrohm, modelo EA-1157-20, à temperatura ambiente.

2.1.3 - Traçado de curvas de calibração com tampões de precipitação e com tampões de complexação

Medições de diferença de potencial. Nas determinações de diferença de potencial utilizou-se um decimilivoltímetro da marca Sargent Welch, modelo pH 6050, a que acoplou um comutador Fisher, modelo 157.

Eléctrodos. Nas calibrações com tampões de complexação, para as medições de p_{H} realizadas simultaneamente com a medição de diferença de potencial, usou-se um eléctrodo de vidro da marca Philips, modelo GAH110.

Calibrações. As soluções usadas para a calibração foram colocadas em cubas de vidro de paredes duplas; a temperatura foi mantida a $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ por circulação de água termostatada.

No caso da calibração com tampões de precipita-

ção, devido aos halogenetos de prata serem sensíveis à luz, os recipientes em que se preparavam as soluções e a cuba foram cobertos com papel de estanho.

No caso da calibração com tampões de complexação, para a adição de pequenos volumes de solução titulante usou-se uma microbureta da marca Metrohm, modelo E-457, e uma seringa micrométrica da marca Agla, modelo MS01.

2.2 - Reagentes e soluções

Reagentes. Utilizaram-se reagentes de qualidade "p.a" ou semelhantes sem terem sido submetidos a qualquer purificação adicional: nitrato de potássio (Merck ou BDH), EDTA (BDH), nitrato de prata(I) (BDH), cloreto de sódio (J. T. Baker), iodeto de sódio (M & B), hidróxido de sódio (Merck) e soluções de nitrato de prata (Titrisol, Merck, ref. 9992) e EDTA (Titrisol, Merck, ref. 9992).

Água. A água foi desionizada num desionizador com resinas de leito misto e, seguidamente, bidestilada em quartzo.

Soluções. As soluções de nitrato de prata(I) foram obtidas por diluição de uma solução padrão mais concentrada, preparada a partir de ampola de Titrisol (Merck, ref. 9992), sendo a sua força iónica ajustada a 0,1 M com nitrato de potássio.

As soluções mais diluídas de nitrato de prata(I) e as soluções de nitrato de potássio foram preparadas diariamente.

As soluções de iodeto de sódio foram tituladas potenciométricamente com nitrato de prata(I), imediatamente antes de serem utilizadas.

Tampões de pH. Para a calibração do eléctrodo de vidro em função da concentração de catião hidrogénio, usou-se o processo discutido em pormenor em (8,9), em que se utilizam soluções tampões de dihidrogenofosfato de potássio e hidrogenofosfato de sódio 1:1 e de borax com força iónica ajustada a 0,1 M com nitrato de potássio. As soluções foram preparadas pelo processo descrito em (8,9) e as suas concentrações de catião hidrogénio a 25°C são, respectivamente, $1,644 \times 10^{-7}$ M e $9,056 \times 10^{-10}$ M.

Desoxigenação do azoto. Para a desoxigenação do azoto utilizado, preparou-se uma solução alcalina de pirogalhol (350 g/dm^3 de hidróxido de sódio e 30 g/dm^3 de pirogalhol).

2.3 - Realização das calibrações

Traçado de curvas de calibração pelo método de adição de quantidade conhecida. As determinações foram efectuadas, mergulhando os eléctrodos numa solução de nitrato de potássio 0,1 M e adicionando a esta solução pequenos volumes de uma solução padrão de nitrato de prata(I) 0,01 M (com força iónica ajustada a 0,1 M com nitrato de potássio); efectuaram-se determinações na zona de concentrações de catião prata(I) entre 10^{-8} e 10^{-4} M.

Todo o material foi previamente lavado de modo especial para eliminar, na medida do possível, a adsorção

de catião prata(I) à sua superfície: depois da lavagem habitual, o material e eléctrodos de referência eram deixados em ácido nítrico $\approx 0,1 \text{ M}$ ou em EDTA $\approx 10^{-3} \text{ M}$; imediatamente antes da utilização, o material era lavado com água desionizada e bidestilada em quartzo.

Traçado de curvas de calibração por coulometria.

Para realizar a calibração por este processo, o eléctrodo gerador de prata, o eléctrodo de referência e os eléctrodos selectivos foram mergulhados numa solução de nitrato de potássio $0,1 \text{ M}$; o eléctrodo inerte de platina foi imerso num recipiente com fundo poroso, que continha a mesma solução de eléctrolito inerte e estava mergulhado na solução anterior. Com esta montagem realizou-se a electrólise durante um certo tempo, após o qual se fez a leitura do potencial de resposta do eléctrodo selectivo e da quantidade de electricidade usada; repetiu-se este procedimento várias vezes, o que provocou sucessivos aumentos da concentração de catião prata(I) em solução, isto é, a obtenção dos sucessivos pontos da calibração.

O estudo prévio da eficiência da corrente foi efectuado gerando diferentes quantidades de catião prata(I) em soluções de nitrato de potássio $0,1 \text{ M}$, sendo as concentrações calculadas através das quantidades de electricidade que se fizeram passar através do sistema. Estes valores foram comparados (fig. 1) com concentrações de catião prata(I) determinadas por análise das soluções por espectrofotometria de absorção atômica, com um espectrofotómetro da marca IL, modelo 551.

TABELA 1

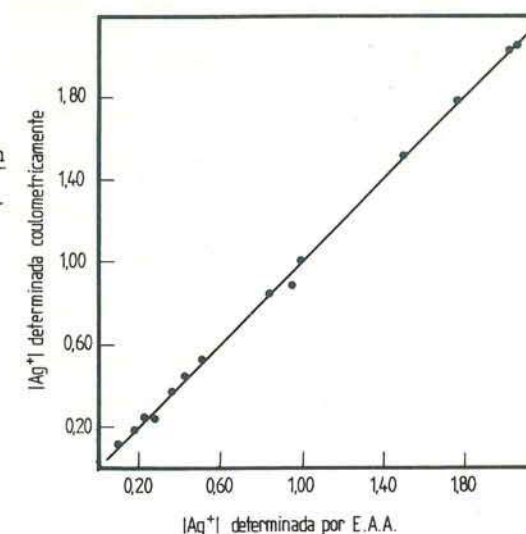
Preparação dos tampões de precipitação de prata(I) com base em halogenetos de prata(AgX)

X	Concentrações de soluções, M^a		pK_{so}^b	pAg
	NaX	AgNO_3		
Cl	$1,19 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-2}$	9,77	8,51
	$1,19 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$		7,51
Br	$1,12 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-2}$	12,11	10,82
	$1,12 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$		9,82
I	$1,06 \times 10^{-1}$	$1,00 \times 10^{-2}$	16,01	14,69
	$1,06 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-3}$		13,69

a) Misturadas em volumes iguais.

b) Ref. (5).

Fig. 1 - Estudo da eficiência da corrente na geração coulométrica de catião prata(I)



Traçado de curvas de calibração com tampões de complexação. Nas calibrações com tampões de complexação partiu-se de uma solução de nitrato de prata(I) cerca de $\approx 10^{-5}$ M; a esta solução adicionaram-se pequenos volumes, rigorosamente medidos, de uma solução de EDTA 10^{-5} M. O p_{c_H} foi mantido numa zona de concentrações próxima de $p_{c_H} = 8$ por adição de uma solução de NaOH 0,1 M. No final da adição das duas soluções fez-se a leitura da diferença de potencial e do p_{c_H} . A solução titulada foi mantida sob atmosfera de azoto.

As concentrações de catião prata(I) livre em solução foram calculadas por meio das constantes de formação do sistema catião prata(I) - EDTA, determinadas para o mesmo meio e temperatura ($I = 0,1$ M(KNO_3), $25^\circ C$): $\log K_{AgY} = 7,3$, $\log_{AgH}^{H,Ag} = 6,49$, EDTA = $H_4Y(10)$, e as constantes de protólise usadas por estes mesmos autores, $pK_{a1} = 2,07$, $pK_{a2} = 2,75$, $pK_{a3} = 6,24$ e $pK_{a4} = 10,34$.

Este processo permitiu cobrir a gama de concentrações de catião prata(I) de 10^{-5} a 10^{-9} M.

Traçado de curvas de calibração com tampões de precipitação. As determinações de diferença de potencial foram efectuadas mergulhando os eléctrodos em soluções de concentração variável de catião prata(I), preparadas por mistura de volumes iguais de soluções padrões de halogeneto e de nitrato de prata(I) de concentrações convenientes para se obter excesso de halogeneto em solução, em equilíbrio com halogeneto de prata(I) precipitado. A concentração de catião prata(I) foi calculada a partir da concentração de halogeneto remanescente em solução, usando os valores de

produtos de solubilidade incluídos na Tabela 1, onde se apresentam detalhes sobre a preparação destas soluções.

Utilizando este processo, pôde-se fazer calibrações no intervalo de concentração de catião prata(I) de 10^{-7} a 10^{-15} M.

Traçado de curvas de calibração em resposta a anião sulfureto. Para cobrir um intervalo de concentrações de catião prata(I) ainda mais baixas ($< 10^{-20}$ M), fizeram-se calibrações dos eléctrodos por variação da concentração de sulfureto por controle de p_{c_H} nestas calibrações, fez-se a medição simultânea do potencial do eléctrodo selectivo e do p_{c_H} (com um eléctrodo de vidro), de uma solução em que se variou p_{c_H} por sucessivas adições de solução de ácido nítrico; a variação de p_{c_H} conduzia à variação da concentração de anião sulfureto livre em solução. A solução de sulfureto foi mantida sob atmosfera de azoto. A concentração de anião sulfureto livre em solução foi calculada a partir do valor da concentração total de sulfureto e da segunda constante de protólise estequiométrica do sulfureto de hidrogénio ($pK_{a2} = 14,44$, $I = 0,1$ M), segundo Hsew e Rechnitz (11), que desprezaram o efeito da primeira protólise; a partir da concentração de sulfureto livre calculou-se a concentração de catião prata(I) por meio do produto de solubilidade do sulfureto de prata(I) ($pK_{s_o} = 50,0$) (12).

3 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 - Calibração pelo método da quantidade conhecida

Estas calibrações foram realizadas em condições experimentais tanto quanto possível adequadas para que se reduzisse ao mínimo a influência da manipulação das soluções na qualidade dos resultados, já que esta tem sido uma causa frequentemente apontada para justificar valores altos para o limite inferior de resposta linear de eléctrodos com sensor de sulfureto de prata(I), quando calibrados em resposta a catião prata(I). Assim, por exemplo, utilizou-se um recipiente de teflon para conter as soluções e lavou-se o material de modo especial para eliminar a adsorção do catião à superfície das paredes dos instrumentos de medida. Tomadas estas precauções, verificou-se que os valores do limite inferior de resposta linear do eléctrodo selectivo de suporte de resina condutora eram fundamentalmente determinados pelo tipo de condicionamento e lavagem prévia da membrana do eléctro.

O condicionamento dos eléctrodos, entre ensaios, em soluções de nitrato de prata(I) cerca de 10^{-3} M, procedimento normal quando se utiliza o eléctrodo em situações correntes, não é adequado para medições de catião prata(I) a concentrações muito baixas, uma vez que conduz a rectas de calibração que apresentam desvios da lineariedade a cerca de 5×10^{-5} M, muito provavelmente devido a retenção da solução de condicionamento à superfície da membrana, em pequenas cavidades detectáveis por microscopia electrónica(13), ou simplesmente a excesso de catião prata(I) adsorvido à

superfície do sensor sólido.

O condicionamento numa solução de EDTA 10^{-3} M durante períodos que não excediam doze horas, seguido de lavagem com água com agitação enérgica, mostrou-se muito mais eficaz, pois permitiu obter valores para o limite inferior de resposta linear entre 10^{-7} e 5×10^{-7} M em catião prata(I) (fig.2). Um condicionamento demasiado prolongado (por exemplo, cerca de dois dias) com a referida solução de EDTA deu origem a rectas de calibração com declive significativamente mais baixo que o teórico, possivelmente devido a um progressivo ataque da membrana, com extracção de catião prata(I) pela solução de condicionamento, uma vez que se verificou que as características da membrana podiam ser recuperadas por polimento.

É interessante referir que o eléctrodo selectivo comercial(marca Orion)ensaiado paralelamente com os de suporte de resina condutora pareceu menos sensível a condicionamentos prolongados com soluções de EDTA, provavelmente devido ao grau de aglutinação do sensor na membrana ser maior, o que tem influência no comportamento dos eléctrodos, como se demonstrou recentemente(14). Genericamente, as características de resposta dos eléctrodos de suporte de resina condutora e Orion são muito semelhantes, embora, com este último, se tivessem obtido, em algumas experiências, valores para o limite inferior de resposta linear inferiores a 10^{-7} M. Por exemplo, na fig. 2 inclui-se uma calibração com limite inferior de resposta linear de cerca de 5×10^{-8} M em catião prata(I), o valor mais baixo descrito

TABELA 2

Calibração com tampões de complexação (EDTA) vs calibração directa^a

Calibração	pAg	Nº de pontos	$\frac{s}{\text{mV/dec}}$	$\frac{E^0}{\text{mV}}$ b	R ^c
Directa	2-5	4	58,4	540,5	0,99999
EDTA	5,5-9	15	56,4	524,3	0,99994
Global	2-9	19	57,8	537,2	0,99991

a) Meio: I = 0,1 M(KNO₃); 25°C.

b) Relativamente ao eléctrodo de referência utilizado (E.S.C.).

c) Coeficiente de correlação do ajuste.

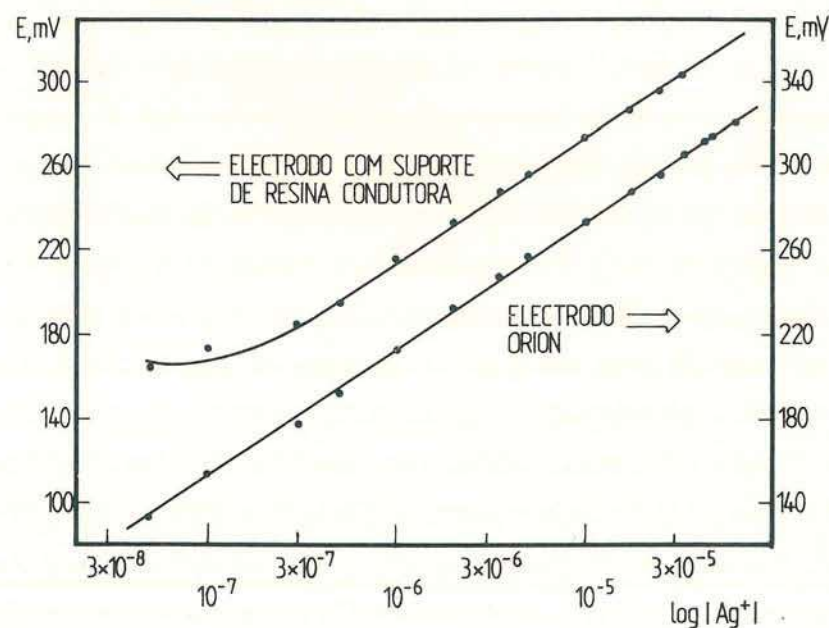


Fig. 2 - Calibração dos eléctrodos

na literatura, tanto quanto os autores têm conhecimento, para o limite inferior de resposta linear de eléctrodos de sulfureto de prata(I), em resposta a catião prata(I), nestas condições experimentais.

Como a retenção de catião prata(I) à superfície do material sensor parece ser o fenómeno que condiciona os valores do limite inferior de resposta linear dos eléctrodos com sensor de sulfureto de prata(I), não é possível avançar com procedimento geral seguro para efectuar o condicionamento destes eléctrodos com vista a medições de concentrações da ordem de 10^{-6} - 10^{-7} M em catião prata(I). Por exemplo, em ensaios com um eléctrodo Philips IS 550, os processos de condicionamento referidos não se mostraram tão eficazes como nos outros dois tipos de eléctrodos, possivelmente devido à irregularidade da superfície de contacto lateral da membrana com o corpo do eléctrodo.

De notar, ainda, que resultados recentes(17) obtidos com um outro tipo de eléctrodos em que o sensor de sulfureto de prata(I) é aglutinado por perspex de modo a constituir uma membrana sensora, mostraram que a utilização de soluções de EDTA é adequada para o condicionamento, podendo ser usadas mesmo com membranas heterogêneas.

Com o fim de comprovar que, para os níveis de concentração de catião prata(I) a que se efectuaram as calibrações, os problemas ligados com a manipulação das soluções de catião prata(I) (nomeadamente, a adsorção do catião) não eram críticos para os valores de limite inferior de resposta linear obtidos, fez-se também a calibração do

eléctrodo com suporte de resina condutora por geração coul m trica do catão na solução onde o eléctrodo estava mergulhado, não se tendo observado diferenças significativas nos resultados obtidos.

3.2 - Calibrações com tampões de complexação

O uso de tampões de complexação permite ampliar a linearidade de resposta dos eléctrodos selectivos de iões para concentrações inferiores ao limite inferior de resposta linear obtido por calibração directa. No caso presente, usaram-se tampões de complexação com EDTA, cuja concentração livre se fez variar por adição de base forte.

Na fig. 3 estão representados resultados obtidos na calibração de um eléctrodo de resina condutora com tampões de complexação (sistema Ag-EDTA); incluem-se também pontos referentes à calibração do eléctrodo com soluções não tamponadas ($> 10^{-5} M$). A figura mostra que o eléctrodo responde linearmente a catão prata(I) até concentrações $10^{-9} M$ do catão, embora haja ligeiras discrepâncias quanto aos parâmetros (declive, s, e potencial normal, E^0) das duas calibrações (Tabela 2). Estas discrepâncias poderão resultar de ligeiras variações ao longo do tempo do E^0 e do declive dos eléctrodos, já que decorreu algum tempo entre as duas calibrações. Refira-se, no entanto, que quando se calibram eléctrodos de vidro por técnicas diferentes se observam também discrepâncias deste tipo (8,9).

Ao contrário do que se verificou suceder nas ex-

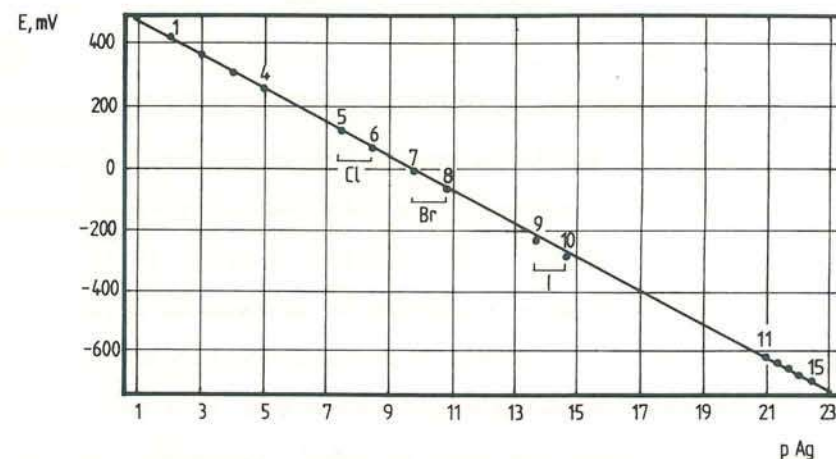
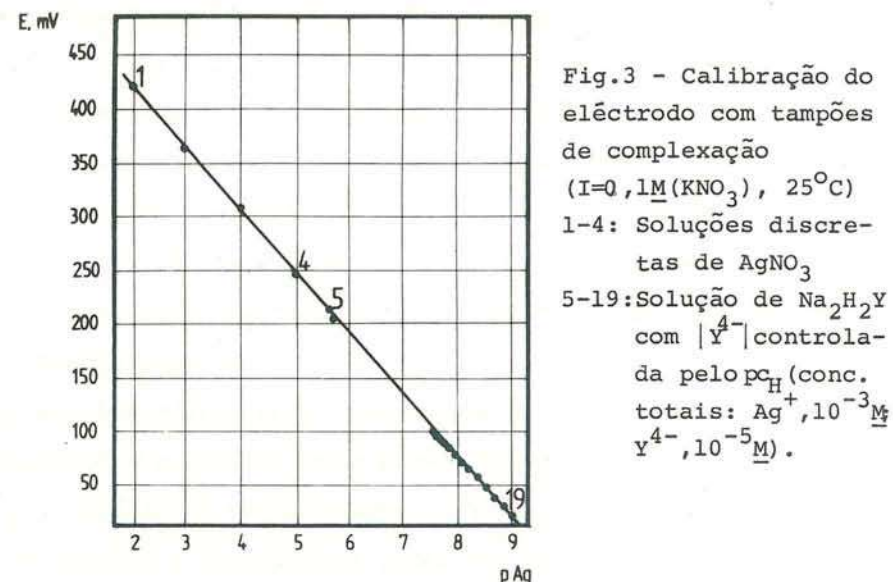


Fig. 4 - Calibração do eléctrodo com tampões de precipitação ($I=0,1M(KNO_3)$, $25^\circ C$).
 1-4: Soluções discretas de $AgNO_3$
 5-10: Tampões de precipitação ($5,7,9 [X^-]=0,0100M$; $6,8,10 [X^-]=0,1000M$)
 11-15: Solução de Na_2S com $[S^{2-}]$ controlada pelo pC_H (conc. total: $S^{2-}, 10^{-3} M$)

periências de calibração directa a baixas concentrações de catião prata(I), em que os resultados obtidos para o limite inferior de resposta linear dependiam fortemente do condicionamento e lavagem da membrana do eléctrodo, nas calibrações com soluções tampões de complexação o modo de condicionamento da membrana quando a calibração é feita com tampões de complexação deixa de ser significativo. Por outro lado, a resposta dos eléctrodos é muito mais rápida e estável do que em soluções não tamponadas muito diluídas de catião prata(I). Estas observações sugerem que a presença do complexante em solução desempenha um papel de condicionamento contínuo da membrana, controlando a quantidade de catião prata(I) à superfície do sensor.

3.3 - Calibrações com tampões de precipitação

Para se ampliar a zona de concentrações utilizada para o estudo da resposta dos eléctrodos, utilizaram-se tampões de precipitação de halogenetos de prata(I) (5). Recorreu-se sucessivamente a tampões de cloreto de prata(I), brometo de prata(I) e iodeto de prata(I), aproveitando-se o facto dos produtos de solubilidade destes sais serem sucessivamente decrescentes para se cobrir intervalos de concentrações cada vez menores. Utilizando o método de soluções separadas, fizeram-se calibrações no intervalo de concentrações de catião prata(I) de 10^{-7} a 10^{-15} M. Para se ampliar a calibração até valores de concentração de catião prata(I) ainda mais baixas, realizou-se a calibração dos

eléctrodos em resposta a anião sulfureto, cuja concentração se faz variar por controle dos p_{H} (11).

Na fig. 4 são apresentados resultados de calibração obtidos numa calibração por este processo; incluem-se, também, pontos referentes a calibração directa com soluções não tamponadas de catião prata(I) de concentrações mais elevadas ($> 10^{-5}$ M). A figura mostra que o eléctrodo de resina condutora, em soluções tamponadas, responde linearmente a catião prata(I) até concentrações da ordem de 10^{-22} M.

Verifica-se ainda que, quando se faz a calibração por meio de tampões de precipitação, o condicionamento da membrana deixa de ser significativo, tal como sucede quando se usam tampões de complexação, e a velocidade de resposta dos eléctrodos continua a ser extremamente rápida. Estes factores sugerem que o papel desempenhado no caso anterior pelo EDTA é agora desempenhado pelo precipitante.

4 - CONCLUSÕES

Os resultados obtidos anteriormente (2), em ensaios de calibração directa a catião prata(I), de eléctrodos de resina condutora com sensor de sulfureto de prata(I), pelo método de calibração directa por adição de quantidade conhecida, conduziram a um limite inferior de resposta linear de cerca de 2×10^{-6} M, análogo ao obtido com um eléctrodo da marca Orion, em calibrações efectuadas simultanea

mente.

Posteriormente, introduziram-se refinamentos no processo de construção dos eléctrodos com suporte de resina condutora(3), que permitiram obter membranas que podem ser polidas mais eficazmente, em cuja superfície não se detectam visualmente quaisquer cavidades. As irregularidades à superfície da membrana, nomeadamente cavidades, são responsáveis por retenção de solução e, portanto, causa de respostas erróneas que afectam o valor obtido para o limite inferior de resposta linear. No presente trabalho, estudaram-se eléctrodos construídos por esta nova técnica e, tendo-se melhorado, também, as condições experimentais de determinação do limite inferior de resposta linear, obtiveram-se valores para o limite inferior de resposta linear em calibrações directas a catião prata(I) entre 10^{-7} e 5×10^{-7} M, significativamente mais baixas que no estudo primitivo(2).

A realização das calibrações directas a baixas concentrações revelou, também, que os resultados obtidos para o limite inferior de resposta linear dependem criticamente do condicionamento e lavagem da membrana do eléctrodo. Os valores de limite inferior de resposta linear mais baixos foram obtidos quando se condicionavam os eléctrodos em EDTA, durante um período de tempo não excessivo. É, contudo, difícil defender qualquer técnica bem precisa de condicionamento e lavagem das membranas dos eléctrodos que resulte com segurança, uma vez que é impossível controlar, na prática, a quantidade de catião prata(I) que o condicio

namento deixa à superfície da membrana, quantidade essa que depende do grau de agregação do sensor na membrana e das características de superfície desta. Estas características dependem de factores de controlo muito difícil, como, por exemplo, os detalhes de preparação do sólido, e variam com o estado de conservação da membrana, isto é, ao longo da vida do eléctrodo.

Para concentrações muito baixas de catião prata(I) (10^{-6} - 10^{-7} M) a velocidade de resposta é reduzida, o que dificulta a realização de calibrações ao nível de concentração indicado.

Quando os eléctrodos de resina condutora com sensor de sulfureto de prata(I) foram calibrados por geração coulométrica, apresentaram limites inferiores de resposta linear semelhantes aos obtidos pelo método de calibração por adição de quantidade conhecida. A coulometria conduz, portanto, a resultados análogos aos obtidos por calibração directa, o que sugere que, nas condições experimentais utilizadas, a adsorção do catião prata(I) à superfície dos recipientes e instrumentos de medição não constitui causa de obtenção de valores elevados para o limite inferior de resposta linear.

Os resultados obtidos em calibrações com tampões de complexação (sistema catião prata(I)-EDTA), com a concentração de EDTA livre controlada pelo pC_H , mostraram que o eléctrodo selectivo de resina condutora com sensor de sulfureto de prata(I) responde linearmente a catião prata(I) até concentrações da ordem de 10^{-9} M; verificou-se que,

nestas condições, os resultados não dependiam do modo de condicionamento, e que a resposta do eléctrodo era mais rápida e estável do que em soluções não tamponadas e diluídas.

Finalmente, verificou-se que o eléctrodo selectivo de resina condutora com sensor de sulfureto de prata(I), quando calibrado com tampões de precipitação, responde linearmente a catião prata(I) até concentrações da ordem de 10^{-22} M. Estes resultados são análogos aos obtidos por Vesely(5) para outros eléctrodos selectivos com sensor de sulfureto de prata(I), num estudo em que foi utilizado o mesmo tipo de tampões. Note-se que, a estes níveis de concentração, os valores das concentrações tem apenas um significado estatístico(16), sendo absurdos quando são considerados a nível macroscópico.

Em conclusão, pode afirmar-se que os eléctrodos com suporte de resina condutora com sensor de sulfureto de prata(I) se comportam de modo semelhante a outros eléctrodos com o mesmo sensor, quer a concentrações macroscópicas (caso em que foi feita uma avaliação comparativa com o eléctrodo Orion, modelo 94-16A) quer a concentrações microscópicas (comparação com avaliações descritas na literatura(5,17)). Os resultados obtidos a concentrações microscópicas mostram que o limite inferior de resposta linear destes eléctrodos é fixado pelo produto de solubilidade do sensor presente na membrana, desde que não ocorram outros efeitos limitantes.

Um estudo da resposta do eléctrodo a baixas con-

centrações de anião sulfureto está ainda em progresso(18).

Agradecimentos. Este trabalho foi realizado no âmbito das actividades da Linha 4A (Construção e Aplicação de Eléctro dos Selectivos de Iões) do Centro de Investigação em Química(U.P.). Agradece-se o suporte financeiro do Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa, e do Departamento de Química da Faculdade de Ciências do Porto.

BIBLIOGRAFIA

- 1 - M. G. P. Silva, J. L. F. C. Lima e A. A. S. C. Machado, "Resumos das Comunicações à IV Reunião Nacional de Electroquímica", Braga, Comunicação C30.5(1983).
- 2 - J. L. F. C. Lima e A. A. S. C. Machado, Rev.Port.Quim., 21, 15(1979).
- 3 - J. L. F. C. Lima e A. A. S. C. Machado, "Inexpensive ISEs With Solid Sensor Coating Applied to Electrically Conductive Epoxy", em J. Albaiges(Ed), "Analytical Techniques in Environmental Chemistry , vol.2", Pergamon Press, Oxford, p.419(1982).
- 4 - D. J. Combrie, G. J. Moody e J. D. R. Thomas, Anal. Chim.Acta, 80, 1(1975).
- 5 - J. Vesely, O. J. Jensen e B. Nicolaisen, Anal.Chim. Acta, 62, 1(1972).

- 6 - M. A. R. F. Barros, J. L. F. C. Lima e A. A. S. C. Machado, Química Nova, 6, 00 (1984).
- 7 - M. A. R. P. Barros, J. L. F. C. Lima e A. A. S. C. Machado, Portugaliae Electrochim Acta, 1, 277 (1983).
- 8 - M. T. S. D. Vasconcelos, "Determinação Potenciométrica (pH e pM) de Constantes de Formação de Complexos", Tese de Doutoramento, Porto, (1983).
- 9 - M. T. S. D. Vasconcelos e A. A. S. C. Machado, Rev. Port.Quim., submetido (1984).
- 10 - H. Wikerg e A. Ringbom, Suomem Chem., B41, 177 (1968).
- 11 - T. M. H. Hsew e G. A. Rechnitz, Anal.Chem., 40, 1054 (1968).
- 12 - L. G. Sillen e A. E. Martell, "Stability Constants, Special Publication 17", The Chemical Society, Londres (1964).
- 13 - J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado e C. M. Sã, "Resumos das Comunicações ao 6º Encontro Nacional de Química", Aveiro, Comunicação PC36, (1983).
- 14 - M. H. R. Fernandes, J. L. F. C. Lima e A. A. S. C. Machado, "Resumos das Comunicações à IV Reunião Nacional de Electroquímica", Braga, Comunicação C30.2, (1983).
- 15 - J. L. F. C. Lima, A. A. S. C. Machado, J. M. Paulis e S. Alegret, "Comunicaciones a la VI Reunion del Grupo de Electroquímica de la R.S.E.Q.", Murcia, Comunicação E-12, (1983).

- 16 - A. A. S. C. Machado, Educ.Chem., 17, 92 (1980).
- 17 - R. A. Durst, "Analytical Techniques and Applications of Ion Selective Electrodes", em R. A. Durst (Ed.), "Ion-Selective Electrodes", NBS Special Publication 314, Washington, p.375 (1969).
- 18 - M. G. P. Silva, J. L. F. C. Lima e A. A. S. C. Machado, "Resumos das Comunicações ao 5º Encontro Nacional de Química", Porto, Comunicação C31.11 (1982).

(Received 31 May 1984)