

25. E.Metzger, D.Ammann, R.Asper and W.Simon, *Anal.Chem.*, 58, 132, (1986).
26. D.Ammann, W.E.Morf, P.Anker, P.C.Meier, E.Pretsch and W.Simon, *Ion-selective Electrode Rev.*, 5, 3, (1983).
27. V.P.Gadzepko, J.M.Hungerford, A.M.Kadry, Y.A.Ibrahim, R.Y.Xie and G.D.Christian, *Anal.Chem.*, (in the press).
28. G.J. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 7017 (1967).
29. J.G. Schindler, G. Stork, H.J. Strüh and W. Schäl, *Fres. Z. Anal. Chem.*, 290, 45 (1978).
30. K. Sasaki and G. Pacey, *Anal. Chim. Acta*, 174, 141 (1985).
31. J.M. Lehn and J.P. Sauvage, *Chem. Comm.*, 440 (1971).
32. A. Ullrich, P. Baierl and G. ten Bruggencate, *Brain Res.*, 192, 287 (1980).
33. G. ten Bruggencate, A. Ullrich and P. Baierl, in "Ion-Selective Microelectrodes and Their Use in Excitable Tissues". Eds. E. Sykova, P. Hnik and L. Vyklicky, Plenum New York, 1981.
34. A.M.Y. Jaber, G.J.Moody and J.D.R. Thomas, *Analyst*, 102, 943, (1977).
35. P.C. Meier, W.E. Morf, M. Laübli and W. Simon, *Anal. Chim. Acta*, 156, 1 (1984).

CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE UM ELÉCTRODO SELECTIVO PARA ANIÃO BROMETO COM SENSOR DE Hg_2Br_2/HgS APLICADO SOBRE RESINA CONDUTORA

José L.F.C. Lima e Adélio A.S.C. Machado

CIQ (U.P.), Departamento de Quimica, Faculdade de Ciências, 4000 Porto

RESUMO: Descreve-se a construção de um eléctrodo selectivo para anião brometo com sensor formado por uma mistura de brometo de dimercúrio(I) e sulfureto de mercúrio (II) (2:1 em massa) aplicada sobre um suporte de resina epoxi condutora e os resultados da avaliação das suas características de funcionamento em resposta ao anião brometo e ao catião dimercúrio(I). Em resposta a brometo, o eléctrodo comporta-se como um eléctrodo de segunda espécie. O eléctrodo tem qualidade superior ao eléctrodo marca Graphic Controls, ref. PHI 91300, que usa o mesmo tipo de sensor.

ABSTRACT: BROMIDE ELECTRODE BASED ON Hg_2Br_2/HgS MIXTURE APPLIED TO ELECTRICALLY CONDUCTIVE EPOXY. A bromide selective electrode based on mercury salts applied to a support of electrically conductive epoxy has been prepared and tested. A 2:1 (by weight) mixture of mercurous bromide and mercuric sulphide was used as sensor. Response characteristics to bromide and mercurous ion were determined by standard procedures, showing that the electrode responds to bromide as a second kind electrode. The electrode shows a better performance than the PHI 91300 Graphic Controls commercial electrode, which uses the same type of sensor.

INTRODUÇÃO

No âmbito de um projecto cujo objectivo é o desenvolvimento de processos de construção de eléctrodos selectivos de lões que sejam fáceis de concretizar e possam ser utilizados em laboratórios não especialmente vocacionados ou apetrechados para a montagem de eléctrodos, desenvolveu-se, neste Departamento, um processo de construção de eléctrodos de membrana cristalina que consiste em aplicar o sensor sobre um suporte de resina condutora. Este processo foi utilizado, com êxito, na obtenção de eléctrodos com sensores baseados em misturas de sulfureto de prata(I) com outros sais de catião prata(I) ou com sulfuretos de catiões bivalentes [1-6]. Posteriormente, o processo foi aplicado à construção de eléctrodos selectivos de membrana cristalina com sensores constituídos por misturas de sulfureto de mercúrio(II) com sais de catião dimercúrio(I), introduzidos por SEKERKA E LECHNER [7-9],

tendo-se recentemente relatado a construção de um eléctrodo selectivo para cloreto com sensor deste tipo aplicado sobre um suporte de resina condutora [10]. No presente artigo, descreve-se a construção de um eléctrodo do mesmo tipo sensível a anião brometo, com sensor constituído por mistura de sulfureto de mercúrio(II) e brometo de dimercúrio(I), bem como a avaliação das suas características de resposta.

O presente estudo teve como objectivos específicos (para além dos gerais mencionados em estudos anteriores [1,3,4,10]), tentar esclarecer as discrepâncias encontradas entre os resultados obtidos por diferentes autores que construíram eléctrodos com a mesma mistura sensora [8,9,11,12] e aferir comparativamente os resultados obtidos por nós para eléctrodos selectivos para cloreto com o mesmo tipo de sensor [10,13].

PARTE EXPERIMENTAL

No presente estudo, dum modo geral, usaram-se procedimentos e equipamento já descritos [1,4-6,10,13]. As observações a seguir referem-se a aspectos específicos do trabalho realizado.

Aparelhagem e eléctrodos

Nas determinações de velocidade de resposta, usou-se um decimilivoltímetro de marca Crison, modelo 517, com um registador da marca Philips, modelo PM 8222.

Para comparação de propriedades, usou-se um eléctrodo comercial com sensor constituído por brometo de dimercúrio(I) e sulfureto de mercúrio(II) (Graphic Controls, ref. PHI 91300), o qual, porém, enquanto foi usado, apresentou um comportamento tão irregular que se não conseguiu caracterizá-lo completamente.

Reagentes e soluções

Usaram-se reagentes de qualidade p.a. ou semelhante, sem qualquer purificação adicional (a não ser quando se explicitar o contrário). A extensão da oxidação do nitrato de dimercúrio(I) foi, porém, verificada segundo o procedimento descrito em [14]. Detalhes quanto à preparação de soluções podem ser encontrados em [13].

Construção dos eléctrodos

Preparação do sensor. O sensor foi obtido por mistura íntima, num almofariz de ágata, de brometo de dimercúrio(I) e sulfureto de mercúrio(II), preparados como se indica a seguir, na proporção de 2:1 em massa. Esta proporção foi usada por TSENG E OUTKNECHT [11] na preparação de eléctrodos com o mesmo tipo de sensor prensado em disco.

O brometo de dimercúrio(I) foi preparado por um processo semelhante ao descrito por estes autores [11]. Adicionou-se, lentamente e ao abrigo da luz, um determinado volume de uma solução de brometo de sódio 0,2 M a igual volume de uma solução de nitrato de dimercúrio(I) 0,1 M em ácido nítrico 0,6 M, fortemente agitada; a agitação foi mantida durante

algumas horas após cessar a adição. Seguidamente, o precipitado foi separado por decantação, lavado sucessivas vezes com água, filtrado, seco em estufa a 100° C e, por fim, triturado num almofariz de ágata e guardado num exsiccador com gel de sílica, ao abrigo da luz.

O sulfureto de mercúrio(II) foi preparado como anteriormente [10].

Montagem dos eléctrodos. A montagem dos eléctrodos foi realizada como foi descrito em pormenor em [3,10].

Avaliação dos eléctrodos

A reprodutibilidade das unidades e a estabilidade da sua resposta foi avaliada mediante o traçado sucessivo de calibrações (geralmente duas por dia, espaçadas de duas horas, pelo menos), durante várias semanas, com soluções discretas de brometo de sódio com concentrações entre 10^{-4} e 10^{-2} M, cuja força iónica foi ajustada a 0,1 M e o pH a cerca de 3 unidades com nitrato de potássio recristalizado e ácido nítrico. Para a determinação do limite inferior de resposta linear, as calibrações foram realizadas pelo método da adição de quantidade conhecida, nestas mesmas condições de meio ou, então, em soluções sem força iónica ajustada mas com o pH fixado a 2 ou 3 unidades.

Nas determinações da velocidade de resposta, a força iónica e o pH das soluções foram ajustados a 0,1 M e 3 unidades, respectivamente, do modo que se indica acima. No traçado dos diagramas de Reilley não se ajustou a força iónica; usaram-se soluções de brometo com concentrações entre 10^{-5} e 10^{-1} M, cujo pH se ajustou inicialmente a uma unidade.

A determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos dos aniões foi realizada pelo método das soluções misturadas (concentração de brometo fixada a 10^{-1} M), com a força iónica fixada a 0,1 M e o pH a cerca de 4 unidades como nos casos anteriores. Nestas experiências, como pode ocorrer formação de um precipitado à superfície da membrana, a superfície desta foi completamente restaurada após cada experiência: a membrana foi polida com papel Orion ref. 94-82-01 (se muito afectada, foi polida previamente com vidro áspero), deixou-se a condicionar em água durante a noite, pelo menos, e, antes da nova experiência, o funcionamento do eléctrodo foi testado mediante o traçado de uma nova calibração.

A resposta a catião dimercúrio(I) foi avaliada mediante o traçado de calibrações pelo método da adição de quantidade conhecida, no intervalo de concentrações do catião de 2×10^{-5} a 5×10^{-3} M, com força iónica ajustada a 0,1 M e o pH a 2 unidades com os reagentes indicados atrás.

RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Calibrações

Na Tabela 1 apresentam-se os resultados obtidos em calibrações sucessivamente repetidas de uma das unidades preparadas (designada por A), em resposta a anião brometo, durante um período de quase dois meses, os quais são típicos dos encontrados para outras unidades. Na Tabela 2 apresentam-se valores médios dos parâmetros de calibração de seis unidades, calibradas repetidamente como a unidade A (as unidades A a C foram sempre ensaiadas simultâneamente numa mesma

Tabela 1
Variação no tempo dos parâmetros de calibração do eléctrodo em resposta a anião brometo (unidade A)^a

Tempo (dias)	Calibração			Potencial de resposta ^{b,d}	
	s	E ⁰ b	R ^c	10 ⁻²	10 ⁻⁴
1	-56,9	-86,8	0,9999	26,9	140,7
1	-56,4	-85,6	9	27,2	139,9
2	-56,8	-85,3	6	28,3	141,8
2	-57,0	-85,6	8	28,3	142,2
3	-56,0	-84,2	8	28,9	141,9
3	-56,1	-82,9	8	29,3	141,5
4	-58,2	-87,7	4	28,7	145,1
4	-55,5	-79,0	9	32,0	143,1
9	-56,0	-83,5	9	28,6	140,6
9	-55,5	-82,2	8	28,7	140,0
10	-56,8	-84,7	9	28,9	142,5
10	-56,7	-84,3	9	29,1	142,6
11	-55,0	-77,9	9	32,1	142,1
11	-55,4	-79,5	8	31,4	142,3
12	-56,3	-81,2	8	30,8	143,9
12	-54,1	-74,7	8	33,6	141,9
48	-57,4	-81,1	8	33,7	148,4
48	-56,0	-76,2	8	35,8	147,7
50	-56,5	-77,7	7	35,3	148,3
50	-56,6	-78,1	9	35,2	148,2
55	-55,9	-76,5	7	35,4	147,2
55	-55,6	-75,6	4	35,5	146,7
Média(desvio padrão)					
	-56,2(0,9)	-81(4)		31(3)	144(3)

a) Ensaios em soluções com I=0,1M (KNO₃) e pH=3 (HNO₃)

b) Referido ao eléctrodo de referência usado (E.S.C.), expresso em mV

c) Coeficiente de correlação do ajuste (só se apresentam os algarismos diferentes de 9)

d) As concentrações indicadas (M), lido da calibração

experiência, bem como as unidades D a F). Os eléctrodos não foram geralmente polidos entre as calibrações, tendo sido imersos em água quando não estavam a ser utilizados. Na Fig.1 apresenta-se uma curva de calibração típica obtida na determinação do limite inferior de resposta linear.

Estabilidade de resposta e reprodutibilidade entre as diversas unidades. Verificou-se que quer a estabilidade de resposta (Tabela 1) quer a reprodutibilidade entre as diversas unidades (Tabela 2) são ligeiramente inferiores às encontradas para o eléctrodo selectivo de cloreto preparado anteriormente pela mesma técnica de construção [10]; para várias unidades mergulhadas numa mesma solução, verificou-se ocorrerem frequentemente diferenças de potencial de resposta da ordem de alguns milivolts. A comparação das referidas características com as do eléctrodo selectivo para brometo com sensor de sais de prata(I) [3,4] mostra que, a este respeito, este último é claramente superior. Não é possível estabelecer comparações com outros eléctrodos com o mesmo tipo de sensor por a literatura não conter dados sobre este ponto.

No que respeita à estabilidade de resposta do eléctrodo durante um dia de trabalho (ver calibrações repetidas para o mesmo dia na Tabela 1), verificou-se uma certa irregularidade de comportamento: cada unidade ora apresentava uma boa reprodutibilidade de resposta (diferenças inferiores a 1 mV) ora apresentava diferenças de potencial superiores, da ordem de 2 ou 3 mV, sem que ocorresse variação apreciável de declive (ver adiante) e houvesse, aparentemente, qualquer outra causa para o fenómeno. Embora nas experiências realizadas os eléctrodos tivessem sido submetidos a variações de concentração muito superiores às que são de esperar em aplicações analíticas normais que envolvam potenciometria directa, e não tivessem sido polidos entre as calibrações (foram mergulhados em água quando não estavam a ser utilizados), o comportamento observado sugere que o emprego destes eléctrodos em potenciometria directa se deve fazer com cuidado, impondo-se a realização de calibrações frequentes.

A comparação do eléctrodo apresentado neste artigo com outros eléctrodos com o mesmo tipo de sensor é difícil, por os dados incluídos na literatura serem muito escassos ou dizerem respeito a experiências realizadas de modo diferente [8,11,12]. O manual do eléctrodo comercial Graphic Controls, modelo 91300 [15], prevê uma estabilidade de potencial de 1 mV por dia; a unidade que se ensaiou, porém, apresentou um comportamento extremamente irregular, que sugere ser este valor algo optimista, embora não se considere legítimo tirar conclusões a partir de um estudo realizado só com uma unidade.

Tabela 2
Parâmetros da calibração (em resposta a anião brometo) médios de seis unidades do eléctrodo ^{a,b}

Unidade	s	E ⁰
A	-56,2(0,9)	-81(4)
B	-56(2)	-83(9)
C	-57(2)	-88(9)
D	-56(1)	-83(9)
E	-57(1)	-85(9)
F	-56(1)	-81(4)

a) Referentes a 22 calibrações realizadas durante 55 dias, como se indica na Tabela 1, que se refere à unidade A

b) Desvios padrões indicados entre parentesis

c) Referidos ao eléctrodo de referência usado (E.S.C.), expresso em mV

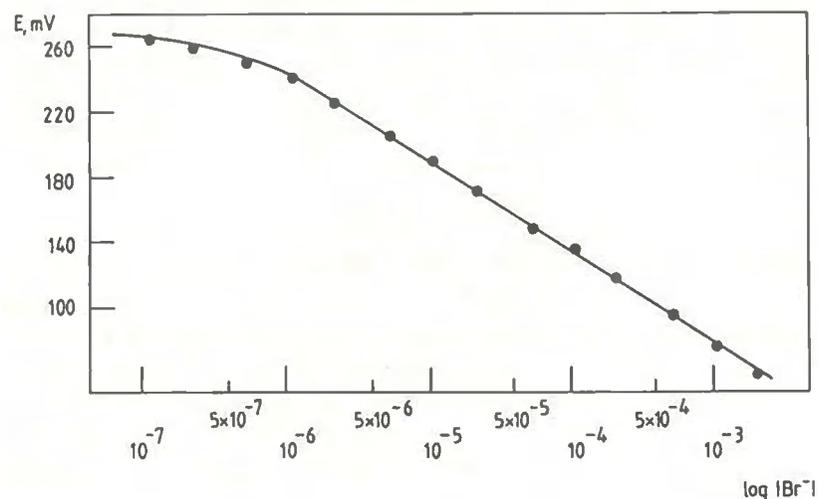


Fig. 1. Calibração do eléctrodo (I = 0,1 M (KNO₃ e pH=2 (HNO₃))

Limite inferior de resposta linear e limite inferior de detecção.

Os valores obtidos para estes parâmetros (Fig. 1) foram de, respectivamente, cerca de 10⁻⁶ M e cerca de 5 × 10⁻⁷ M; tal como no caso dos eléctrodos selectivos para cloreto com sensores de sais de mercúrio [10,13], o limite inferior de detecção é próximo do limite inferior de resposta linear. O valor obtido para o limite inferior de resposta linear é comparável aos encontrados na literatura para eléctrodos semelhantes: 5 × 10⁻⁶ M [8,12] ou 10⁻⁶ M [11,14].

No caso do eléctrodo selectivo para brometo, o aumento de sensibilidade conseguido pelo uso de sais de mercúrio, em vez de sais de prata, é muito menos vantajoso do que no caso dos eléctrodos selectivos para cloreto [10,13]; de facto, os eléctrodos selectivos para brometo com sensor de sais de prata apresentam limite inferior de detecção de cerca de 5 × 10⁻⁶ M [4], pelo que o ganho de sensibilidade conseguido com a mudança de sensor é limitado. A grande vantagem do presente eléctrodo é que permite trabalhar a baixas concentrações muito mais cómoda e expeditamente que o eléctrodo com sensor de sais de prata, pois a sua operação, em termos de manutenção das características de resposta, é mais fácil.

Por outro lado, verificou-se que, no caso do eléctrodo selectivo para brometo, os efeitos de memória eram muito menos acentuados que os encontrados no caso dos eléctrodos selectivos de cloreto com sensor de sais de mercúrio [10,13].

Declive. Os valores obtidos para este parâmetro foram de -56 a -57 mV por década de concentração (Tabela 2), semelhantes ao referido por HULANICKI E COL. [12]. TSENG E GUTKNECHT [11] apresentam valores mais baixos, de -52 a -54 mV por década de concentração (para determinações realizadas a 20-21°C, cujo valor teórico é de cerca de -58 mV por década). Para o eléctrodo da marca Graphic Controls, o fabricante indica [15] -57 mV por década. No entanto, a unidade que se avallou apresentou muito frequentemente valores inferiores a -50 mV por década e, mesmo quando o eléctrodo apresentou funcionamento aceitável (após polimento e condicionamento), o valor do declive nunca ultrapassou -56 mV por década.

Para o eléctrodo construído, verificou-se, ainda, que a diminuição do declive constitui um primeiro sintoma de deterioração da superfície da membrana e indica a necessidade de a restaurar por polimento.

Potencial normal. A precisão deste parâmetro é naturalmente limitada pela variabilidade de potencial de resposta entre as diversas unidades e pela instabilidade da resposta, como mostram os dados coligidos na Tabela 2. O valor médio (média pesada) do potencial normal para as seis unidades incluídas nesta tabela (e respectivo desvio padrão) é de -82(2) mV, concordante com o obtido por HULANICKI E COL. [12] (-86 mV, referido ao E.S.C.) para um eléctrodo com sensor semelhante, o único valor encontrado na literatura.

Corrigido o valor obtido para o referir ao E.N.H. (+242 mV) e atender à força iónica usada (-7 mV, calculado como em [1], usando $f_{Br^-} = 0,755$ [16]), obtem-se o valor de +153(2) mV. Este valor, embora um pouco mais elevado, está em razoável acordo com o do potencial normal do par óxido-redutor $Hg_2Br_2(s)/Hg(l)$, +139 mV [17], o que sugere que, à semelhança dos eléctrodos selectivos para halogenetos com sensores de sais de prata [4] e dos eléctrodos selectivos para cloreto com sensor constituído por mistura de sulfureto de mercúrio(II) com cloreto de dimercúrio(I) [10,13], o presente eléctrodo funciona como um eléctrodo de segunda espécie, com actividade de mercúrio metálico na membrana igual à unidade.

Características dinâmicas de resposta

A velocidade de resposta do eléctrodo com suporte de resina condutora, nas condições em que foi determinada, mostrou-se nitidamente inferior a um minuto (Fig. 2). Para concentrações muito baixas ou para situações em que a concentração decresceu, a resposta observada foi mais lenta.

O eléctrodo comercial de marca Graphic Controls ensaiado apresentou-se com uma resposta muito lenta: o potencial deslizava lentamente, sendo necessário um longo intervalo de tempo para se atingir resposta estável.

Influência do pH na resposta dos eléctrodos

Na Fig.3 apresentam-se resultados típicos obtidos no traçado experimental dos diagramas de Reilly. A resposta do eléctrodo mostrou-se independente do pH desde um valor de pH de cerca de 2 unidades até um valor que variou entre cerca de 7 unidades, a concentração

de brometo de 10^{-5} M, até cerca de 11 unidades, a concentração de brometo de 10^{-1} M. O limite superior do patamar é, portanto, fortemente dependente da concentração, semelhantemente ao que sucede com os eléctrodos de cloreto com o mesmo tipo de sensor [10,13]. A interpretação da variação do referido limite com a concentração pode ser feita como se pormenorizou anteriormente [13].

O patamar operacional do presente eléctrodo selectivo para brometo é muito mais amplo que o dos eléctrodos selectivos para cloreto com sensor de sais de mercúrio [10,13], o que é uma consequência da solubilidade do brometo de dimercúrio(I) ser inferior à do cloreto de dimercúrio(I). O coeficiente de selectividade potenciométrico para a interferência de hidróxido, $K^{POT} = (a_{Br^-}/a_{OH^-})$, pode ser facilmente

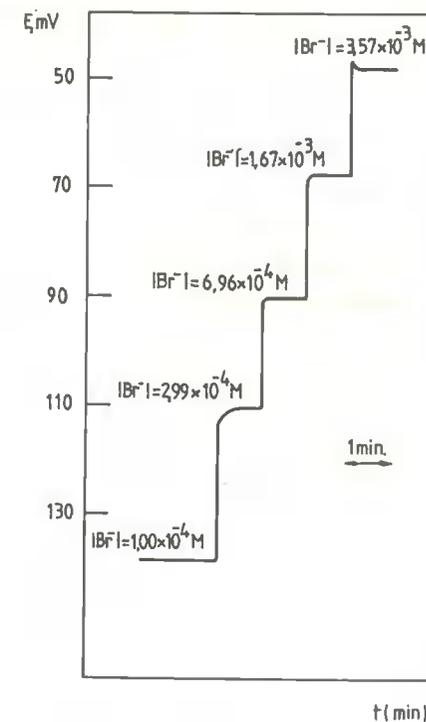


Fig. 2. Registo da velocidade de resposta do eléctrodo

calculado [10,13]. A partir dos valores $K_{SO}(Hg_2Br_2) = 5,8 \times 10^{-23} M^3$ e $K_{SO}(Hg_2O) = 1,6 \times 10^{-23} M^2$ [18], obtem-se $K^{POT} = 1,9$. Este valor é muito inferior ao de $K^{POT} = 3 \times 10^2$, o que Br,OH explica a menor interferência do Cl,OH hidróxido, e a maior extensão do patamar operacional, no presente caso.

Semelhantemente ao que sucede para o eléctrodo selectivo para cloreto com sensor constituído por sais de mercúrio [10,13], a literatura [8,11,12] ignora a influência da concentração de brometo na extensão do intervalo de valores de pH a que o respectivo eléctrodo mantém potencial constante. SEKERKA E LECHNER [8] referem como limite superior do patamar operacional o valor de pH = 6 (a concentração de brometo $10^{-4} M$), estranhamente idêntico ao que encontraram para o eléctrodo selectivo para cloreto do mesmo tipo [7]; TSENG E GUTKNECHT [11] apresentam como zona operacional de pH o intervalo 3,5-9 (a concentração de brometo $10^{-3} M$), cujo limite inferior parece anormalmente elevado. Finalmente, o

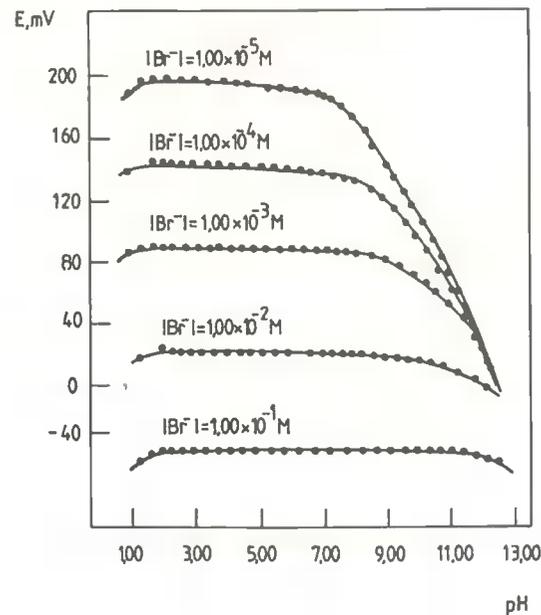


Fig. 3. Diagrama de Reilley obtido para o eléctrodo

fabricante do eléctrodo da marca Graphic Controls indica [15] o intervalo de pH 1-6 como operacional, sem qualquer referência à concentração.

Para concluir, deve mencionar-se que o eléctrodo apresentado neste artigo mantém resposta estável em meio ácido a valores de pH ligeiramente mais baixos que o eléctrodo selectivo para brometo com sensor de sais de prata [4], o que constitui uma vantagem relativamente a este.

Coefficientes de selectividade potenciométricos

Tendo em consideração as anomalias verificadas com a grandeza relativa dos coeficientes de selectividade potenciométricos referentes às interferências de halogenetos e tiocianato nos eléctrodos selectivos para cloreto com sensor de sais de mercúrio, quer com suporte de resina condutora [10] quer comerciais [13], fez-se a determinação, para os eléctrodos estudados neste trabalho, dos coeficientes de selectividade referentes às interferências de cloreto, tiocianato e iodeto. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3, juntamente com valores calculados a partir dos produtos de solubilidade pelo processo descrito anteriormente [4], e com valores obtidos da literatura para eléctrodos com o mesmo tipo de sensor.

Verificou-se que os coeficientes de selectividade do eléctrodo com suporte de resina condutora são da mesma ordem de grandeza, mas consistentemente superiores, aos obtidos simultaneamente por nós para o eléctrodo Graphic Controls ref. PHI 9300. Os valores foram obtidos em experiências com os dois tipos de eléctrodos em paralelo, pelo que se pode garantir que estes foram submetidos exactamente às mesmas variações de concentração e deixados a estabilizar antes das leituras de potencial durante os mesmos intervalos de tempo. Pode-se, portanto, concluir que o efeito do interferente se faz sentir mais rapidamente no eléctrodo com suporte de resina condutora do que no eléctrodo Graphic Controls. Este facto pode resultar de este último apresentar genericamente uma resposta mais lenta que o primeiro. Para a diferença de comportamento pode contribuir, também, o facto de no eléctrodo Graphic Controls, cuja membrana é prensada, a aglutinação do sensor ser mais apertada. Verificou-se, também, que para as interferências de cloreto e tiocianato, os valores obtidos para os coeficientes de selectividade são superiores aos calculados e razoavelmente concordantes com os da literatura (consideradas as limitações de comparações deste tipo, discutidas anteriormente [4,13]); as discrepâncias encontradas entre valores

experimentais e valores calculados são superiores às encontradas no caso dos eléctrodos com sensores de sais de prata [4] para casos como este, em que a interferência é fraca por a solubilidade do sal formado no processo de interferência ser superior à do existente na membrana. Pelo contrário, para a interferência do iodeto, os valores obtidos para os coeficientes de selectividade são muito inferiores ao calculado, verificando-se, por outro lado, grandes discrepâncias relativamente aos valores indicados na literatura (e entre estes); o facto de se obterem valores experimentais muito mais baixos que o calculado é semelhante ao que foi observado no caso de eléctrodos com sensores de sais de prata, para interferências fortes (sal formado no processo de interferência menos solúvel que o existente na membrana) [4], bem como no caso dos eléctrodos selectivos para cloreto com sensor de sais de mercúrio estudados anteriormente [10,13], em que todas as interferências avaliadas verificavam a condição anterior e conduziam ao mesmo tipo de efeito.

Finalmente, verificou-se que, para os eléctrodos agora estudados, a ordem dos coeficientes de selectividade experimentais é a prevista pelos produtos de solubilidade, ao contrário do que se verificou suceder com os eléctrodos selectivos para cloreto com sensor de sais de mercúrio, quer de resina condutora quer comerciais [10,13]. No entanto, no caso presente, só o iodeto constitui uma interferência forte, pelo que as duas situações não são estritamente comparáveis.

Resposta do eléctrodo a catião dimercúrio

Na Tabela 4 apresentam-se os resultados obtidos na calibração em resposta a catião dimercúrio(I) de uma das unidades montadas (designada por A'), sucessivamente repetida durante cerca de três semanas, os quais são representativos dos encontrados para várias unidades; na Tabela 5 incluem-se os valores médios dos parâmetros de calibração de quatro unidades, calibradas simultaneamente com a unidade A'.

O valor do declive obtido para as diversas unidades (Tabela 5) foi concordante com o teórico, embora ligeiramente superior a ele. Quanto ao valor do potencial normal do eléctrodo, a média pesada dos valores referentes às quatro unidades a que a Tabela 5 diz respeito é de 540(2) mV (referido ao E.S.C.); introduzida a correcção de +242 mV para referir o potencial ao E.N.H. e a correcção de +13 mV para atender à força iónica

Tabela 3
Coeficientes de selectividade potenciométricos, $K_{Br, X}^{POT}$, determinados para eléctrodos com sensor de Hg_2Br_2/HgS

X^-	Presente trabalho ^a /Eléctrodo		Calculado ^b		Literatura (Ref.)	
	Resina condutora ^c	g. Controlo ^d			SEKERKA(8) ^e	TSENG(11) ^f g. Controlo(15)
Cl^-	$7,5(\pm 0,6) \times 10^{-3}$	$5,2(\pm 0,6) \times 10^{-3}$	4×10^{-5}	10^{-4}	$9,1 \times 10^{-3}$	10^{-4}
SCN^-	$1,2(\pm 0,1) \times 10^{-1}$	$5,6(\pm 0,8) \times 10^{-2}$	2×10^{-3}	10^{-2}	$7,1 \times 10^{-2}$	10^{-2}
I^-	$5(\pm 1) \times 10^{-1}$	$1,9(\pm 0,2) \times 10^{-1}$	1×10^{-6}	10^6	2×10^3	10^{-4}

- a) Determinação pelo método das soluções misturadas, $[Br^-] = 1,0 \times 10^{-5} M$, $I = 0,1 M$ (KNO_3), $pH = 4$ (HNO_3)
- b) Supondo que a interferência ocorre segundo $Hg_2Br_2 + 2X^-(sol) = Hg_2X_2(s) + 2Br^-(sol)$
o cálculo é realizado por (4) $K_{Cl, X}^{POT} = K_{SO}(Hg_2Br_2)/K_{SO}(Hg_2X_2)$
- com os valores [18] de K_{SO} seguintes: Hg_2Cl_2 , $1,3 \times 10^{-8}$; Hg_2Br_2 , $5,8 \times 10^{-23}$; Hg_2I_2 , $4,5 \times 10^{-29}$ e $Hg_2(SCN)_2$, $3,0 \times 10^{-20} M^3$.
- c) Valor médio de 8 determinações (determinações repetidas com 4 unidades)
- d) Valor médio de 3 determinações
- e) Método das soluções misturadas ($[Br^-] = 10^{-3} M$, fixa)
- f) Método das soluções separadas

Tabela 4
Variação no tempo dos parâmetros de calibração do eléctrodo em resposta a catião dimercúrio(I) (unidade A')^a

Tempo (dias)	Calibração			E ^{b,d} 10 ⁻³
	s	E ⁰ b	R ^c	
0	30,6	537,7	0,9999	446,0
4	32,1	543,9	0	447,6
4	30,9	538,9	2	446,1
7	31,5	541,8	2	447,3
7	30,4	536,5	4	445,2
9	28,9	536,1	6	449,3
9	30,1	539,2	7	449,0
15	31,5	544,8	9	450,3
15	31,6	545,8	9	450,9
22	30,3	541,1	9	450,1
22	31,5	545,0	9	450,6

a) Ensaios em soluções I=0,1M (KNO₃) e pH=2 (HNO₃)

b) Referido ao eléctrodo de referência usado (E.S.C.), expresso em mV

c) Coeficiente de correlação do ajuste (só se apresentam algarismos diferentes de 9)

d) Potencial de resposta à concentração 10⁻³M, lido da calibração

Tabela 5
Parâmetros de calibração (em resposta a catião dimercúrio(I)) médios de quatro unidades do eléctrodo^{a,b}

Unidade	s	E ⁰
A'	30,8(0,9)	541(4)
B'	30,9(0,7)	541(3)
C'	30,8(0,7)	540(3)
D'	30,6(0,7)	540(3)

a) Referentes a 11 calibrações realizadas durante 22 dias, como se indica na Tabela 4, que se refere à unidade A'

b) Desvios padrões indicados entre parêntesis

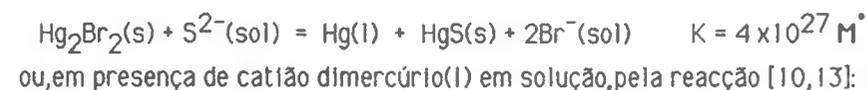
c) Referidos ao eléctrodo de referência usado (E.S.C.), expresso em mV

(calculada como em [1] com $f_{Hg^{2+}} = 0,355$ [16]), obtém-se o valor de +795(2) mV, em boa concordância com o valor +792 mV, o potencial normal do par $Hg_2^{2+}(aq)/Hg(l)$ [19].

Usaram-se os dois valores de potencial normal determinados experimentalmente, +153 mV (resposta a anião brometo) e +797 mV (resposta a catião dimercúrio(II)), para calcular o produto de solubilidade do brometo de dimercúrio(I), obtendo-se o valor $K_{so}(Hg_2Br_2) = 1,9 \times 10^{-22} M^3$ (supondo valores teóricos para os declives). Este valor concorda razoavelmente com o tabelado, $5,8 \times 10^{-23} M^3$ [18].

O eléctrodo selectivo de brometo com sensor de sais de mercúrio aplicado no suporte de resina condutora funciona, portanto, como um eléctrodo de segunda espécie de brometo de dimercúrio(I)/ mercúrio, pois os potenciais normais são os previstos para este; o facto implica que a membrana contenha mercúrio metálico, o qual garante o valor unitário para a actividade do metal [4]. A situação é, portanto, semelhante à encontrada para o caso dos eléctrodos selectivos para cloreto com o mesmo tipo de sensor [10,13].

Tal como neste último caso, a presença do metal na membrana pode ser explicada pela ocorrência da reacção (à custa do sulfureto produzido em solução pela dissolução do sulfureto de mercúrio(II) da membrana) [10,13]:



A respeito da presença de mercúrio(0) na membrana, é interessante referir que HULANICKI E COL. [12], ao pensarem a membrana na preparação de um eléctrodo selectivo para brometo com sensor constituído por uma mistura de brometo de dimercúrio(I), sulfureto de mercúrio(II) e sulfureto de prata(I), observaram a libertação de gotículas de mercúrio metálico da pastilha. Como foi sugerido anteriormente [10,13], a dismutação de mercúrio(I) pode ser a causa dos problemas surgidos na utilização deste tipo de eléctrodos, nomeadamente a instabilidade e a perda das características de resposta que, por vezes, se observam. A necessidade de se manterem os eléctrodos imersos em água entre as determinações (e de realizar um longo condicionamento inicial, da ordem dos dois dias, em água, após a preparação), para eles manterem (ou adquirirem) características de funcionamento razoáveis, pode decorrer da

necessidade de remover anião brometo, formado pela primeira reacção acima referida, da superfície da membrana.

CONCLUSÕES

A avaliação realizada do eléctrodo selectivo para anião brometo construído por aplicação de um sensor formado por mistura de brometo de dimercúrio(I) com sulfureto de mercúrio(II) sobre um suporte de resina condutora, mostrou que este parece ter qualidade superior à do eléctrodo comercial Graphic Controls, ref. PHI 913000; o uso deste último eléctrodo levantou, porém, tantos problemas, que se admite que a unidade que se experimentou possa ter sido defeituosa, razão pela qual se deixa uma margem de dúvida na comparação anterior. Por outro lado, deve referir-se que o eléctrodo selectivo para anião cloreto preparado anteriormente pela mesma técnica e com o mesmo tipo de sensor [10], se mostrou superior ao correspondente eléctrodo da marca Graphic Controls, também avaliado em trabalho anterior [13], o qual apresentou problemas do mesmo tipo, embora não tão acentuados como o eléctrodo de brometo comercial experimentado neste trabalho.

Quando se compara o eléctrodo agora preparado com o eléctrodo selectivo para o anião brometo preparado com sensor de mistura de sais de prata [4], verifica-se que o aumento de sensibilidade é menor que no caso dos eléctrodos selectivos para cloreto [10,13], e que ocorre uma diminuição de reprodutibilidade entre as diversas unidades e até de estabilidade de resposta, excepto a baixas concentrações de brometo, próximas do limite inferior de resposta linear; nestas condições de concentração, a utilização do eléctrodo com sensor de sais de mercúrio tem vantagens, por a manutenção da sua operacionalidade ser mais fácil. Outra vantagem a favor do presente eléctrodo é a maior estabilidade de resposta em meio ácido, isto é, um abaixamento, aliás ligeiro, do limite inferior do patamar operacional obtido a partir dos diagramas de Reilley.

O presente estudo revelou, ainda, que o intervalo de pH em que os eléctrodos de brometo com sensor de sais de mercúrio podem ser usados se estende até valores mais altos que os referidos na literatura [8,11,15], e que esses valores dependem da concentração do anião brometo, aumentando quando esta diminui; que, ao contrário do que sucede com os eléctrodos selectivos para anião cloreto com sensor do mesmo tipo [10,13], os coeficientes de selectividade potenciométricos para as interferências de halogenetos e tiocianato seguem, nos eléctrodos de

brometo, a ordem prevista pelos produtos de solubilidade; e, finalmente, que o eléctrodo se comporta como um eléctrodo de segunda espécie, tal como sucede com os eléctrodos selectivos para halogenetos com sensores de sais de prata [4] e com os eléctrodos para cloreto com sensor de sais de mercúrio [10,13].

Para concluir, deve referir-se que o presente estudo confirmou os resultados obtidos anteriormente para o caso de um eléctrodo selectivo para cloreto com sensor do mesmo tipo [10], no que respeita à perfeita adequabilidade da técnica de construção por nós utilizada para montar eléctrodos com sensores de sais de mercúrio. A prensagem de misturas de sais de mercúrio para obtenção de discos requer pressões mais elevadas que no caso de misturas de sais de prata e origina muito frequentemente membranas defeituosas [20]; aliás, a utilização de discos prensados com contacto interno por meio de mercúrio metálico [7,8] levanta dificuldades de utilização. A presente técnica de construção resolve adequadamente estes problemas e dá origem a eléctrodos de boa qualidade.

Em suma, este e o anterior estudo [10] mostram que é possível usar, em eléctrodos selectivos de membrana cristalina, sistemas que não sejam termodinamicamente estáveis, já que mesmo estes podem apresentar características de resposta perfeitamente aceitáveis; nesta situação, porém, devem-se procurar condições de preparação da membrana que favoreçam a manutenção de estados de equilíbrio metaestável.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi realizado no âmbito do programa de Contratos de Desenvolvimento da JNICT (contrato 50.78.127/1), entre esta entidade e a Faculdade de Ciências do Porto. Agradece-se às duas entidades a concessão de verbas para equipamento e despesas correntes. Uma parte do equipamento utilizado foi adquirida com verba atribuída pelo INIC à linha 4A, Construção e Aplicação de Eléctrodos Selectivos de Iões, do CIQ(UP).

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

BIBLIOGRAFIA

1. J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 15 (1979)
2. J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Química Nova*, **3**, 2 (1980)
3. J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Inexpensive ISE's with Solid Sensor Coatings Applied to Electrically Conductive Epoxy*, em J. Albaiges (ed.), *Analytical Techniques in Environmental Chemistry*, Vol 2, Pergamon Press, Oxford, 1982, p.419-426

4. J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 153(1979)
5. J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, **24**, 156(1982)
6. J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, submetido (1985)
7. J.F. Lechner e I. Sekerka, *J. Electroanal. Chem.*, **57**, 317(1974)
8. I. Sekerka e J.F. Lechner, *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 339(1976)
9. J.F. Lechner e I. Sekerka, *Anal. Lett.*, **9**, 1099(1976)
10. J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Analyst*, **111**, 151(1986)
11. P.K.C. Tseng e W. F. Gutknecht, *Anal. Lett.*, **9**, 795(1976)
12. A. Hulanicki, R. Lewandowski e A. Lewenstam, *Anal. Chim. Acta*, **110**, 197(1979)
13. J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, **24**, 61(1982)
14. **Reagent Chemicals, American Chemical Society Specifications**, 5ª Edição, American Chemical Society, Washington, 1974, p.398
15. Graphic Controls, **Ultrasensitive and Standard Range Bromide Electrodes PHI 91300 and PHI 91400 (Instruction Manual)**
16. J. Kielland, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675(1937)
17. S.Kortly e L.Sucha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, Chichester, 1985, p.231
18. J. Lurie, *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir Publishers, Moscow, 1975, p.110
19. Ref. 18, p.305
20. P. Bailey, J. Wilson, S. Karpel e M. Riley, em E. Pungor (ed.), **Conference on Ion Selective Electrodes, Budapest, 1977**, Elsevier, Amsterdam, 1978, p. 201

(Received 26 August 1985

In revised form 1 July 1986)

ACTIVITY COEFFICIENTS OF TETRAETHYLAMMONIUM PERCHLORATE IN AQUEOUS SOLUTIONS.

by

Joan TORRENT and Fausto SANZ

Dept. de Química Física, Facultat de Química, Universitat de Barcelona. Av. Diagonal 647, 08028-BARCELONA (Spain)

Abstract.— Mean ionic activity coefficients of tetraethylammonium (TEA) perchlorate in aqueous solutions have been calculated from the effect of the TEA salt on the perchloric acid activity coefficients. Acid activity coefficients have been determined by measuring the emf of a concentration cell.

Parameters β^0 , β^1 and C^0 in Pitzer's equations have also been calculated for a series of substituted ammonium salts using both previously reported data and our TEA perchlorate values.

Key words.— Activity coefficients, tetraethylammonium perchlorate, electrochemical cell measurements.

INTRODUCTION

An exact thermodynamic study of electrosorption requires the knowledge of the activity values of the system components in the homogeneous solution phase. In order to apply with exactness the electrocapillary equation to the mercury-(C_2H_5)₄NClO₄, HClO₄ aqueous solution interphase, we must know TEA perchlorate activity values in perchloric acid solutions and its effect on the acid activity values.

Both osmotic and activity coefficients for tetraalkylammonium halides [1-4] were determined using the isopiestic method. Values obtained by this method for some substituted ammonium halides, nitrates and perchlorates were also repor-