

## OPTIMIZAÇÃO DE ELECTRODOS SANDUICHE PARA FIA

Júlia M.C.S. Magalhães e Adélio A.S.C. Machado  
C.I.Q. (UP), Departamento de Química, Faculdade de Ciências,  
P4000 Porto, Portugal

### INTRODUÇÃO

Na sequência de trabalho em que se desenvolveu um processo de construção de eléctrodos selectivos de fluxo para FIA com configuração sanduíche [1,2], que se mostrou bastante prático e versátil [2-4], realizaram-se estudos sobre a influência dos parâmetros geométricos (ângulo de incidência do canal de entrada com a membrana,  $\alpha$ , e comprimento de percurso de solução sobre a membrana, L, ver fig. 1) bem como dos parâmetros hidrodinâmicos (velocidade de fluxo, Q, e volume de injeção, VI), nas características de resposta deste tipo de eléctrodos. Estudaram-se comparativamente dois eléctrodos com membranas de diferente natureza: eléctrodo de membrana cristalina constituída por uma pastilha de sulfureto de prata (em resposta a catião prata(I)) e eléctrodo sensível a catião cálcio com membrana de PVC com o sistema extractor bis-di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]fosfato de cálcio/dioctilfenilfosfonato.

### PARTE EXPERIMENTAL

As características dinâmicas de resposta dos eléctrodos foram estudadas a diferentes velocidades de fluxo, mediante traçado de curvas de potencial de resposta em função do tempo obtidas ao variar rapidamente a concentração de ião principal à superfície da membrana.

A influência dos parâmetros Q, VI, L e  $\alpha$  na resposta dos eléctrodos foi estudada em sistemas de FIA de baixa dispersão [1] mediante traçado de curvas de calibração (na gama de valores de concen-

tração de ião principal de 0,1-10,0 mM para o eléctrodo de catião cálcio e de 0,05-10,0 mM para o eléctrodo de catião prata(I) e determinação da velocidade de amostragem, para diversos valores dos parâmetros a estudar. Como soluções de transporte foram utilizadas soluções 0,01 mM no ião principal, com força iónica ajustada a 0,1 M.

Para se averiguar se as diferenças observadas nos resultados obtidos em diferentes condições experimentais tinham ou não significado estatístico, usou-se, sempre que possível, a análise de variância dos resultados.

**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

**Características dinâmicas de resposta.** As curvas de potencial de resposta em função do tempo (ver fig. 2) permitiram verificar que, a velocidade de resposta dos eléctrodos aumenta com Q, e que para um mesmo valor deste parâmetro, o eléctrodo de catião prata(I) tem uma velocidade de resposta bastante maior do que o eléctrodo de catião cálcio.

**Efeito de Q na resposta em sistemas de FIA.** Verificou-se que o efeito de Q na resposta do eléctrodo de catião prata(I) se reflecte apenas na velocidade de amostragem, que aumenta com este parâmetro experimental.

Para o eléctrodo de catião cálcio verificou-se um aumento dos valores do declive da ordem de 2 mV/dec e da ordenada na origem da ordem 4 mV quando Q variou de 4 a 8 ml/min, sendo a velocidade de amostragem (50-70 ensaios/hora) praticamente independente deste parâmetro experimental.

**Efeito de VI na resposta em sistemas de FIA.** Verificou-se que a influência do parâmetro VI na resposta do eléctrodo de catião prata(I)

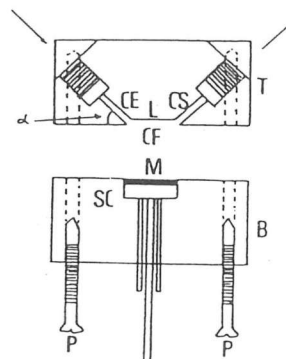


Figura 1. Esquema de um eléctrodo sanduíche: B - base; T - tampa; CE, CS, CF - canais; M - membrana sensora; SC - suporte condutor; α - ângulo de incidência; L - comprimento de percurso.

Figura 2. Curvas típicas de potencial de resposta em função do tempo obtidas a diferentes valores de Q para eléctrodos sanduíche de catiões prata(I) e cálcio, ao fazer variar a concentração de ião principal na solução em contacto com a membrana sensora de 0,01 para 10,0 mM. Q = (A) 2,0; (B) 4,0; (C) 8,0 ml/min.

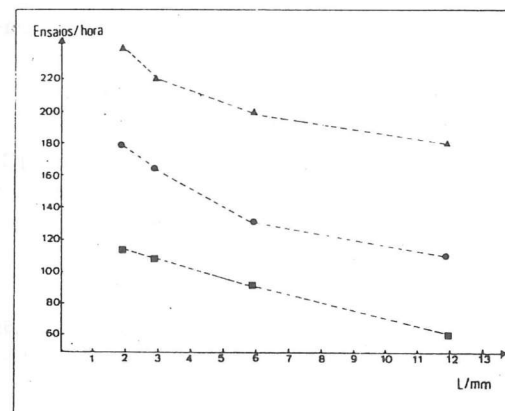
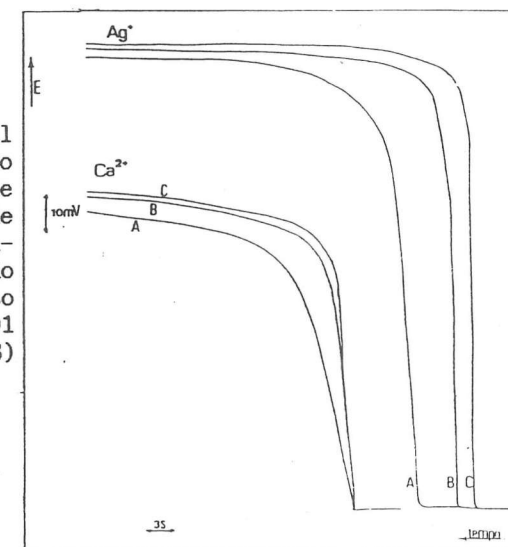


Figura 3. Influência do comprimento de percurso (L) na velocidade de amostragem para um eléctrodo selectivo de catião prata(I) (C=45, Q=4 ml/min, VI=175 ul); |Ag(I)|: (■) 10 mM; (●) 1 mM; e (▲) 0,1 mM.

se limita a um ligeiro aumento da altura de pico com este parâmetro experimental enquanto que, para o eléctrodo de catião cálcio, a influência de VI se manifesta também num aumento dos valores do declive de cerca de 2 mV/dec e da ordenada na origem de cerca de 10 mV quando o referido parâmetro aumentou de 125 para 175 ul.

**Efeito de a e L na resposta em sistemas de FIA.** O estudo da influência dos parâmetros geométricos da célula sanduíche na resposta dos eléctrodos em sistemas de FIA permitiu verificar que só o parâmetro L tinha influência apreciável na resposta, mas apenas quanto à velocidade de amostragem e para o eléctrodo de catião prata(I) (ver fig. 3).

#### CONCLUSÕES

Os resultados obtidos, permitiram concluir que, em sistemas de FIA de baixa dispersão como os que foram ensaiados, a velocidade de resposta dos eléctrodos é o factor principal que determina o seu comportamento. Quanto aos parâmetros geométricos da célula sanduíche, apenas o parâmetro L influencia a resposta destes detectores: se a velocidade de resposta é elevada a diminuição de L aumenta a velocidade de amostragem.

**Agradecimentos:** Agradece-se o suporte financeiro do INIC, Linha 4A do CIQ(UP).

- [1] Alegret, Alonso, Bartroli, Lima, Machado e Paulis, *Anal. Lett.*, 18, 2291 (1985)
- [2] Alegret e Machado, *Extension to Enzymatic Electrodes of a General Procedure for the Construction of Flow-Through ISEs Based on the use of Conductive Epoxy as Support of the Sensor*, em Guibault e Mascini (eds), *Analytical Uses of Immobilized Biological Compounds for Detection, Medical and Industrial Uses*, Reidel, 1988, p.309
- [3] G.J. Moody, B.B. Saad e J.D.R. Thomas, *Analyst*, 114, 15 (1989)
- [4] S. Alegret e E. Martinez-Fabregas, *Biosensors*, 4, 287 (1989)

#### REALIZAÇÃO DE UMA INTERFACE MICROBALANÇA - MICROCOMPUTADOR

*Luís Filipe B. Ribeiro; Carlos Alberto B. Silva*

*Dep. Electrónica*

*Maria Teresa S. R. Gomes; Armando C. Duarte; João António B. P. Oliveira*

*Dep. Química*

*Universidade de Aveiro*

*3800 AVEIRO*

*Portugal*

**RESUMO** - A fim de automatizar a aquisição de dados de uma microbalança, desenvolveu-se e construiu-se uma interface a um computador PC compatível. Os resultados recebidos no computador são armazenados num ficheiro, a intervalos de tempo seleccionáveis por "software". Este programa, escrito em linguagem C, permite ainda o tratamento dos dados de molde a terminar automaticamente a aquisição uma vez verificado um critério de estabilidade pré-definido.

**INTRODUÇÃO** - As microbalanças baseadas em cristais piezoeléctricos de quartzo são transdutores sensíveis a variações de massa da ordem do nanograma. São essencialmente constituídas por um cristal de quartzo AT cuja frequência de oscilação é inversamente proporcional à massa nele depositada.

Em 1959 Saurbrey desenvolveu uma relação empírica, válida para cristais AT, entre a variação da frequência de ressonância do cristal e a massa nele depositada.

$$\Delta f = -2.3 \times 10^6 F^2 \frac{\Delta m}{A}$$

em que  $\Delta f$  representa a variação de frequência (Hz) devida ao recobrimento, F a frequência de ressonância do cristal (MHz) antes do recobrimento,  $\Delta m$  a massa (g) do recobrimento, e A a área (cm<sup>2</sup>) recoberta.

De acordo com esta equação, um cristal de 9 MHz tem uma sensibilidade de cerca de 400 Hz /  $\mu$ g. Quando um gás é adsorvido num recobrimento adequado, ou um metal (ou outro sólido) é depositado no