

When the consecutive potential scans are done in KNO_3 (Fig. 8) medium, the decrease in the anodic peak size from process I, PB (blue) \rightleftharpoons ES (colorless) is greater than in the KCl medium. However, Cl^- as well as NO_3^- ions participate in film destruction, since both take part in PB solubilization process during consecutive cycling

REFERENCES

- (1) C.A. Lundgren and R.W. Murray, *Inorg. Chem.* 1988, 27, 933.
- (2) K. Itaya; T. Ataka and S. Toshima, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 104, 4767.
- (3) D. Ellis; M. Eckhoff and V.D. Neff, *J. Phys. Chem* 1981, 85, 1225.
- (4) N. Toshima; R. Lin and M. Kaneko, *Chem Lett* 1990, 485.
- (5) K. Itaya and K. Shibayama, *J. Appl. Phys.* 1982, 53, 804.
- (6) M.K. Carpenter and R.S. Conell, *Appl. Phys. Lett* 1989, 55, 2245.
- (7) M. Oyama; T. Onsaka; M. Menda and H. Ohno, *Denki Kagaku* 1989, 57, 1172.
- (8) C.E. Wickersham, *Phys Status sol. A* 1978, 47, 329.
- (9) R.S. Nicholson and I. Shain, *Anal. chem.* 1964, 36, 706.

This work was supported by CICYT. Project, MAT 90/0464 - C02 - 01.

(Received 1 August 1991

Revised form 30 October 1991)

USO DE ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE IÕES COMO DETECTORES EM ANÁLISE POR INJECCÃO EM FLUXO

Júlia M.C.S. Magalhães e Adélio A.S.C. Machado

C.I.Q. (UP), Departamento de Química, Faculdade de Ciências, Porto, Portugal

RESUMO: Apresenta-se uma revisão crítica dos cerca de 100 artigos que descrevem a utilização de eléctrodos selectivos de iões (ESIs) como detectores em sistemas de análise por injeção em fluxo (FIA), procurando-se fazer uma análise sistemática dessa utilização. Consideram-se sucessivamente os seguintes três aspectos: a inserção de ESIs em sistemas de FIA, as características dos sistemas de FIA em que são utilizados ESIs, e as suas aplicações analíticas.

ABSTRACT: A critical review of the ca. 100 papers in which ion-selective electrodes (ISEs) are used as detectors in flow-injection analysis (FIA) systems is presented, with the purpose of identifying systematic patterns of utilization. Three points, the insertion of the ISEs in FIA systems, the characteristics of FIA systems in which ISEs are used, and their analytical applications, are considered in turn.

INTRODUÇÃO

A escolha do tipo de detector tem grande importância nos processos de análise por injeção em fluxo (FIA), uma vez que a sensibilidade e selectividade destes dependem não só das reacções desenvolvidas no sistema de fluxo como também das características do detector. A potenciometria com eléctrodos selectivos de iões (ESIs), apesar de não ser a técnica de detecção mais utilizada em FIA até ao presente, reúne boas características para este fim. Conforme refere Cammann [1], os ESIs apresentam certas vantagens únicas, nomeadamente, entre outras: a técnica potenciométrica é simples e não requer instrumentação dispendiosa; os ESIs podem ser utilizados numa gama bastante ampla de concentrações, em geral de duas a três décadas; em regra, não é necessário recorrer à utilização de um reagente específico, uma vez que os eléctrodos são suficientemente selectivos para efectuar a detecção sem qualquer tratamento prévio; pode-se aumentar a

eficácia dos eléctrodos com menor selectividade através da introdução em linha duma etapa adicional de separação prévia ou de eliminação de interferências, sem grande diminuição na velocidade de análise.

Uma vantagem adicional da utilização dos ESIs em FIA, que possivelmente só pode ser bem apreciada pelos que alguma vez permaneceram diante de um pHmetro aguardando pelo valor de equilíbrio da resposta, consiste no facto de as leituras serem efectuadas a tempo constante.

O objectivo do presente trabalho foi realizar uma revisão crítica e uma análise sistemática da aplicação dos ESIs em FIA, com vista a determinar até que ponto o desenvolvimento deste campo conduziu já, ou não, a práticas "standard" (ou aponta neste sentido), quer quanto á utilização de eléctrodos convencionais e à construção de eléctrodos de fluxo especialmente desenhados para FIA, quer quanto aos sistemas utilizados e suas aplicações analíticas.

O trabalho consta de três partes que abordam sucessivamente os seguintes aspectos: técnicas de inserção dos ESIs em sistemas de FIA, dando especial ênfase às configurações das células potenciométricas, designadamente, à configuração dos eléctrodos indicadores e à colocação do eléctrodo de referência; sistemas de FIA com detecção potenciométrica baseados quer na tradicional medição de altura de pico, quer na medição de largura de pico; e, finalmente, aplicações analíticas de sistemas de FIA com ESIs como detectores.

INSERÇÃO DE ESIs EM SISTEMAS DE FIA

Um problema básico na utilização de ESIs como detectores nos sistemas de FIA é o problema físico da inserção de uma célula potenciométrica num sistema de fluxo. Quanto ao eléctrodo indicador, este problema tem sido resolvido de duas maneiras (Tabela 1): utilização de eléctrodos de forma convencional, que são inseridos nos sistemas de fluxo através de montagens ou de suportes adaptadores adequados, e construção de eléctrodos indicadores especificamente desenhados para medições em fluxo (eléctrodos de fluxo).

Utilização de ESIs de forma convencional. A análise da literatura revela que se tem utilizado uma grande diversidade de processos para efectuar a inserção de ESIs de forma convencional em sistemas de FIA. Esses processos podem agrupar-se em seis tipos fundamentais, que se apresentam na Tabela 1. Estes tipos de inserção podem dividir-se em dois grupos: montagens em que o fluxo de solução não é delimitado e fica aberto ao ar (Tabela 2), e utilização de suportes adaptadores para os eléctrodos em que o percurso da solução é fechado (Tabela 3).

O processo de inserção mais rudimentar consiste na montagem em *cascata*, em que o fluxo de solução escorre tangencialmente, primeiro sobre a membrana do eléctrodo

TABELA 1 - Utilização de ESIs em sistemas de FIA

Tipo de Inserção	Tabela	Ref.
INSERÇÃO DE ESIs DE FORMA CONVENCIONAL		
Montagens com Fluxo Aberto	2	
1. Montagens em cascata		2-9
2. Montagens com fluxo conduzido por papel de filtro		1,10,11
Inserção com Suportes Adaptadores	3	
3. Adaptadores com eléctrodos frente a frente		12,13
4. Adaptadores de jacto		14-26
5. Adaptadores de tampa		27-41
6. Adaptadores para eléctrodos de gases		42
ELÉCTRODOS DE FLUXO		
7. Tubulares	4	47-80
8. Fio recoberto	5	81-89
9. Sanduiche	6	90-93

indicador e seguidamente ao longo do corpo do eléctrodo de referência, que se coloca encostado ao eléctrodo indicador. Este tipo de inserção foi proposto por Ruzicka *et.al.* [2] e, se bem que se tenha mostrado útil em diversas aplicações [2-9] e permita mesmo utilizar dois eléctrodos em simultâneo [8], apresenta como principais inconvenientes uma certa instabilidade mecânica, que se reflecte negativamente na reprodutibilidade da resposta, e o facto de poder ser utilizada apenas em fim de linha, pois subverte totalmente o perfil de concentração da amostra na solução de transporte. Um outro processo simples de efectuar a inserção [1,10,11] consiste em fazer passar o fluxo de solução por uma **tira de papel de filtro** em contacto com a membrana sensora. Este processo tem inconvenientes análogos aos do anterior.

Para além destas montagens, existem vários processos de inserção que recorrem á utilização de suportes adaptadores desenhados para o efeito, nos quais o percurso de solução é delimitado por canais e câmaras. Um destes processos consiste [12,13] em colocar os eléctrodos indicador e de referência em suportes adequados para fazer com que o fluxo de solução escorra entre eles, dispostos horizontalmente **frente a frente**. Este tipo de adaptação, que no fundo é uma versão mais elaborada da montagem em cascata, apresenta como principal inconveniente o facto de, por vezes, não se conseguir

TABELA 2 - ESIs de forma convencional em sistemas de FIA: montagens em fluxo aberto

Espécie	Sensor ¹	Membrana ²	Ref.
CASCATA			
Ca ²⁺	S 2	PVC	2
Cu ²⁺	?	?	3
NO ₃ ⁻	S 26	PVC	4
S ²⁻	Ag ₂ S	C	5
SO ₂	Hg ₂ Cl ₂ /HgS	C	6
NO ₃ ⁻	S 26	PVC	7
K ⁺	S 13	PVC	
K ⁺	S 13	PVC	8
Na ⁺	S 21	PVC	
NO ₃ ⁻	S 26	PVC	
Cl ⁻	Ag/AgCl	C	9
Cu ²⁺	Calcocite	C	
F ⁻	LaF ₃	C	
I ⁻	Ag/AgI	C	
FLUXO CONDUZIDO POR PAPEL DE FILTRO			
F ⁻	E 11	C	10
I ⁻	E 25	C	11
NO ₃ ⁻	?	PVC	1

1) Sensor (S) constituído por sistema extractor ou eléctrodo comercial (E) indicados na Tabela 17 em Apêndice.

2) Membrana: C, cristalina; PVC, de PVC.

obter um fluxo regular sobre a membrana do eléctrodo indicador, o que se reflecte na estabilidade da resposta. Nas células com **adaptadores de jacto** [14-26], o fluxo de solução incide frontalmente sobre a membrana sensora, em geral uma membrana cristalina. Os eléctrodos com este tipo de adaptador apenas podem ser inseridos em fim de linha, mas esta montagem apresenta como vantagens, relativamente às outras, uma resposta mais rápida e uma maior estabilidade [10]. Os chamados **adaptadores de**

TABELA 3 - ESIs de forma convencional em sistemas de FIA: inserção em suportes adaptadores

Espécie	Sensor ¹	Membrana ²	E.R. ³	Ref.
CÉLULAS COM ELÉCTRODOS FRENTE A FRENTE				
CN ⁻	E 5	C		12
Br ⁻	E 1	C		13
F ⁻	E 9	C		
I ⁻	E 24	C		
H ⁺	E 18	V		
ADAPTADORES DE JACTO				
Ag ⁺	Ag/Ag ₂ S	C	A	14
Al ³⁺	E 14	C	A	15
Cu ²⁺	E 8	C	B	16
F ⁻	E 13	C	?	17
	E 14	C	A	10,18,19
	E 12	C	A	20
	E 12	C	4	21
K ⁺	S 15	PVC	4	22
S ²⁻	E 30	C	A	23
F ⁻	E 14	C	A	24
H ⁺	S 11	V	A	
Cl ⁻	Ag/AgCl	C	A	25
Cu ²⁺	Calcocite	C	A	
F ⁻	E 13	C	A	
I ⁻	Ag ₂ S/AgI	C	A	
Cl ⁻	Ag/AgCl	C	A	26
Cu ²⁺	CuS	C	A	
F ⁻	E 13	C	A	
ADAPTADORES DE TAMPA				
Ca ²⁺	S 4, S 5	PVC		27
	?	PVC		28

TABELA 3 - ESIs de forma convencional em sistemas de FIA: inserção em suportes adaptadores (cont.)

espécie	Sensor ¹	Membrana ²	E.R. ³	Ref.
ADAPTADORES DE TAMPA (CONT.)				
Ca ²⁺	S 3	PVC		29
CN ⁻	CdS/Ag ₂ S	C		30
F ⁻	E 13	C		31
Γ/I ₂	Ag ₂ S/AgI	C		32
PO ₄ ³⁻	CdS/Ag ₂ S	C		33
Nicotina	S 25	PVC		34
Teofilina	E 11	C		35
F ⁻	E 10	C		36
H ⁺	S 11	V		
CN ⁻	E 4	C		37,38
Ca ²⁺	E 2	PVC		
NH ₃	E 27	PVC		
NO ₃ ⁻	?	?		39
Cl ⁻	Ag/AgCl	C		
F ⁻	LaF ₃	C		
SO ₄ ²⁻	PbS/Ag ₂ S	C		40
PO ₄ ³⁻				
ΓPF ⁵				
Na ⁺	?	?		1
K ⁺	?	?		
Ca ²⁺	?	?		
HCO ₃ ⁻	?	?		
NO ₃ ⁻	?	?		
Cl ⁻	?	?		

TABELA 3 - ESIs de forma convencional em sistemas de FIA: inserção em suportes adaptadores (cont.)

Espécie	Sensor ¹	Membrana ²	E.R. ³	Ref.
ADAPTADORES DE TAMPA (CONT.)				
Cd ²⁺	E 3	C		41
Cu ²⁺	E 7	C		
F ⁻	E 10	C		
H ⁺	S 11	V		
Pb ²⁺	E 28	C		
ADAPTADORES PARA ELÉCTRODOS DE GASES				
NH ₃	?	V		42

1) Ver nota 1 da Tabela 2.

2) Membrana: C, cristalina; PVC, de PVC; V, de vidro.

3) Localização do eléctrodo de referência segundo a Fig. 1.

4) O adaptador contém um suporte para o eléctrodo de referência.

5) Tripolifosfato.

tampa, de que existe uma grande variedade [27-41], consistem em suportes que tampam a extremidade do eléctrodo onde se situa a membrana sensora, de modo a que o fluxo de solução siga um percurso hermético e entre em contacto com a membrana numa câmara ou canal. Alguns destes suportes permitem usar mais do que um eléctrodo indicador [1,39]. Nos adaptadores de câmara incluem-se os **suportes de película líquida** [30,37,38,40], em que a membrana do eléctrodo indicador está em contacto com uma película de líquido cuja espessura é regulada através de um espaçador, introduzido entre o eléctrodo e o fundo da tampa; o respectivo volume da câmara pode variar entre cerca de 25 µl e 1500 µl. Usam-se também **suportes adaptadores para eléctrodos de gases** [42] para inserir estes eléctrodos em sistemas de FIA.

Por último, cabe referir que existem comercializados suportes adaptadores [43-46], nomeadamente da marca FIAtron [43,44].

ESIs de fluxo. Os eléctrodos indicadores de fluxo descritos na literatura podem ser agrupados em três tipos (Tabela 1): tubulares, de fio recoberto e sanduiche. Com excepção dos eléctrodos tubulares de vidro para pH e dos eléctrodos Radelkis OP-F-7443 [49,56] sensíveis a anião fluoreto, nenhum destes tipos de eléctrodos está comercializado.

Como se pode verificar nas Tabelas 4 a 6, em que se listam respectivamente eléctrodos destes três tipos, os **eléctrodos tubulares** [47-80] são os mais utilizados. Os eléctrodos de vidro para pH [47-51] são constituídos por um capilar de vidro pelo qual flui a solução. Quanto aos eléctrodos tubulares de outros tipos, a membrana sensora, que pode ser de PVC [57-68] ou cristalina [52-56], é constituída pela parede interna do tubo no seu todo [52-55,57,58,62,68] ou apenas em parte [59-61,63,65,67]. Na Tabela 4 incluem-se também **eléctrodos de parede recoberta** [50,69-80], que se diferenciam dos de membrana cristalina pelo facto da membrana sensora ser obtida por tratamento químico ou electroquímico da superfície interna do tubo, geralmente um metal, para formar um depósito de um composto cristalino, que constitui o sensor.

A análise da literatura permite concluir que as dimensões usadas para eléctrodos tubulares têm sido variadas: o diâmetro interno é geralmente de 1 ou 2 mm e o comprimento, embora possa variar entre 5 e 50 mm, é geralmente da ordem de 10 ou 20 mm.

A principal vantagem que os eléctrodos tubulares apresentam reside no facto de causarem uma distorção limitada no perfil de concentração das amostras, permitindo a sua associação a outros detectores colocados a seguir.

Os **eléctrodos de fio recoberto** [81-89] são os eléctrodos sobre os quais há mais literatura publicada a seguir aos tubulares. Estes eléctrodos são constituídos por um suporte de fio metálico, em geral, um fio de prata recoberta por uma camada de cloreto de prata(I); para se prepararem eléctrodos com membrana de PVC, aplica-se o sensor disperso em PVC sobre este fio. Pela sua forma e pequenas dimensões, estes eléctrodos são utilizados predominantemente em microcodutas [82-87].

Os **eléctrodos sanduiche** [90-93], são constituídos por uma base contendo à superfície a membrana sensora, que é tampada com uma tampa amovível na qual se escava um canal para permitir o fluxo de solução sobre a membrana. Estes eléctrodos, apesar de serem de construção, modificação e reconstrução mais fácil que os tubulares, têm sido menos estudados que estes. As dimensões do canal para o contacto entre a membrana sensora e a solução, são, em geral, de menos de 10 mm de comprimento e de cerca de 1 mm de diâmetro.

Inserção dos eléctrodos de referência. Os eléctrodos de referência utilizados em sistemas de fluxo são, quase sempre, de forma convencional. Excluindo os processos de inserção dos ESIs que por si sós, como por exemplo a configuração em cascata, determinam o modo e local de inserção do eléctrodo de referência, este pode ser inserido no sistema de diversas maneiras, como se mostra na Fig.1. O modo mais simples e mais frequente de inserir o eléctrodo de referência consiste em colocá-lo imerso no recipiente de esgoto (Fig.1.A). Alguns autores [61], porém, optam por fazer incidir o fluxo de

TABELA 4 - Eléctrodos tubulares

Espécie	Sensor ¹	Dimensões ²		Rec. ³	E.R. ⁴	Ref.
		L	D			
ELÉCTRODOS CAPILARES DE VIDRO						
H ⁺	E 22	?	?	T	A	47
	E 17	?	?	T	?	48
	E 20	?	?	T	A	49
	E 23	?	?	T	A	50
Ureia	E 21	?	?	T	A	51
ELÉCTRODOS COM MEMBRANA CRISTALINA						
Br ⁻	Ag ₂ S/AgBr ⁵	4	0,75	T	C	52
Cl ⁻	Ag ₂ S ⁵	?	0,75	T	?	53
CN ⁻	Ag ₂ S/AgI ⁵	4	0,75	T	?	54
Cu ²⁺	CuS	1	?	T	A	55
F ⁻	E 15	?	?	?	A	49
	E 15	?	?	?	?	56
I ⁻	Ag ₂ S/AgI ⁵	4	0,75	T	C	52
ELÉCTRODOS COM MEMBRANA DE PVC						
Ca ²⁺	S 7	20	0,7	T	D	57
	S 6	15	0,75	T	C	58
H ⁺	S 10	1,5	1,2	P	A	59,60
K ⁺	E 26	?	?	?	?	56
	S 13	50	0,89	P	B	61
NH ₄ ⁺	S 22	?	1,20	T	C	62
	S 23	40	0,89	P	A	63
	S 24	40	0,89	P	A	64
NO ₃ ⁻	S 27	50	0,89	P	B	65
	S 28	15	0,75	T	C	66
Salicilato	S 29	50	0,89	P	A	67
Surfactantes	S 30	40	1,50	T	A	68

TABELA 4 - Eléctrodos tubulares (cont.)

Espécie	Sensor ¹	Dimensões ²		Rec. ³	E.R. ⁴	Ref.
		L	D			
ELÉCTRODOS DE PAREDE RECOBERTA						
Ag ⁺	Ag/Ag ₂ S	5	2,0	T	A	69
Br ⁻	Ag/AgBr	5	2,0	T	A	70
Cd ²⁺	Cd/CdS	8	1,0	T	A	71
Cl ⁻	Ag/AgCl	5	2,0	T	A	50,72-74
	Ag/AgCl	10	0,3-1,0	T	A	75
Cu ²⁺	Cu/CuS	10	1,0	T	A	76
I ⁻	Ag/AgI	5	2,0	T	A	77
Pb ²⁺	Pb/PbS	5	1,5	T	A	78
S ²⁻	Ag/Ag ₂ S	5	2,0	T	A	79
Br ⁻	Ag/AgBr	5	2,0	T	A	80
Cl ⁻	Ag/AgCl	5	2,0	T	A	
I ⁻	Ag/AgI	5	2,0	T	A	

- 1) Ver nota 1 da Tabela 2.
- 2) Dimensões do canal tubular, em mm: L, comprimento; D, diâmetro.
- 3) Recobrimento: T, total; P, parcial.
- 4) Ver nota 3 da Tabela 3.
- 5) Sensor disperso em resina epoxi não condutora.

solução sobre o eléctrodo de referência, antes de cair no recipiente de esgoto (Fig.1.B). Este último modo de inserção conduz a uma maior instabilidade de resposta que o primeiro.

No entanto, quando se pretende incluir outros detectores no sistema após a célula potenciométrica, em geral não é possível montar o eléctrodo de referência das maneiras anteriores e opta-se por inseri-lo num canal de passagem ou lateral (Fig.1.C a E). No primeiro caso, utilizado, por exemplo, por Moody *et. al.* [57] (Fig.1.D) num sistema com um eléctrodo de catião cálcio com membrana de PVC, o fluxo de solução de transporte é dividido por dois canais, sendo um utilizado para a injeção das amostras e para inserir o eléctrodo indicador, e o outro para inserir o eléctrodo de referência; os fluxos dos dois canais juntam-se novamente depois da passagem pelos eléctrodos. Este tipo de inserção foi também utilizado em diversos sistemas com microcondutas [83-87]. No entanto, esta

TABELA 5 - Eléctrodos de fio recoberto

Espécie	Sensor ¹	Membrana ²	E.R. ³	Ref.
Au	S 1	PVC	A	81
Cl ⁻	Ag/AgCl	C	E	82
H ⁺	S 8	PVC	D	83
K ⁺	S 16	PVC	D	84
	S 18	PVC	D	85
Li ⁺	S 19	PVC	D	86
	S 17	PVC	D	87
	S 5	PVC	D	88
Ca ²⁺	S 5	PVC	D	88
H ⁺	S 8, S 9	PVC	D	
K ⁺	S 12	PVC	D	
Ca ²⁺	S 5	PVC	D	89
Cl ⁻	Ag/AgCl	C	D	
NO ₃ ⁻	S 26	PVC	D	
K ⁺	S 12	PVC	D	

- 1) Ver nota 1 da Tabela 2.
- 2) Ver nota 2 da Tabela 2.
- 3) Ver nota 3 da Tabela 3.

TABELA 6 - Eléctrodos sanduíche

Espécie	Sensor ¹	Membrana ²	Dimensões ³		E.R. ⁴	Ref.
			L	D		
NO ₃ ⁻	S 28	PVC	10	0,8	C	90
Ureia	S 31	ENZ	10	0,8	C	91
K ⁺	S14	PVC	10	0,8	C	92
Na ⁺	S20	PVC	10	0,8	C	
Ureia	S31	ENZ	10	0,8	C	93
NH ₄ ⁺	S 22	PVC	10	0,8	C	

- 1) Ver nota 1 da Tabela 2.
- 2) Membrana: PVC, de PVC; ENZ, enzimática.
- 3) Dimensões do canal de fluxo, em mm: L, comprimento; D, diâmetro.
- 4) Ver nota 3 da Tabela 3.

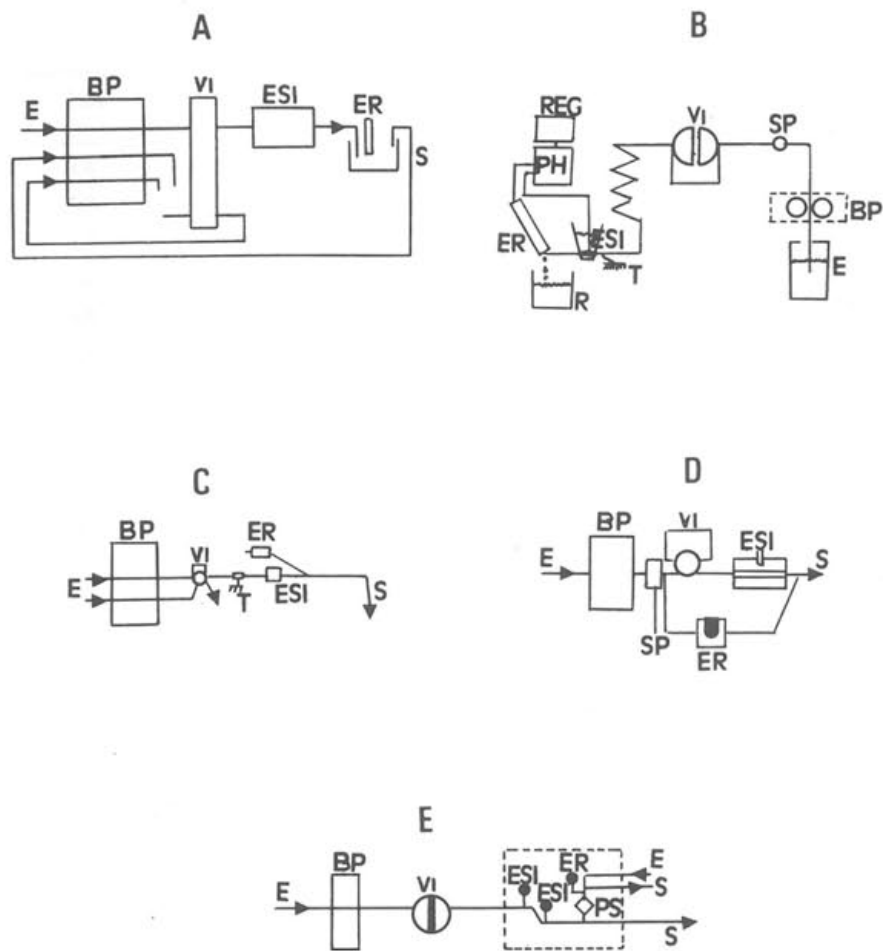


Fig.1 - Localização do eléctrodo de referência em sistemas de FIA com ESIs

E, entrada do fluxo de solução; S, saída do fluxo de solução; ESI, eléctrodo selectivo; ER, eléctrodo de referência; BP, bomba perist tica; VI, válvula de injeção; R, recipiente de esgoto; SP, supressor de pulsos; PS, ponte salina; pH, pHmetro; REG, registador; T, eléctrodo de massa.

soluço pode ser fonte de instabilidade da resposta, pois exige uma divisão reprodutível do fluxo pelos dois canais, que não   fácil de manter estável. O processo que parece conduzir a melhores resultados [94] consiste em colocar o eléctrodo de referência num canal lateral sem fluxo de soluço (Fig.1.C). Esta montagem permitiu obter [92], para um sistema com um eléctrodo do mesmo tipo e com o mesmo sensor, um limite de resposta linear cerca de uma década de concentra o mais baixo que a anterior [57].

Em certos sistemas com microcondutas [82] (Fig.1.E), o eléctrodo de referência   colocado num canal separado do canal com o eléctrodo indicador e em que são injectadas as amostras, estabelecendo-se o contacto entre os dois eléctrodos através de uma ponte salina constituída por agar-agar saturado com nitrato de potássio. Nestes sistemas, especialmente desenhados com o objectivo de estabilizar os potenciais de junção, faz-se passar pelo canal em que se encontra o eléctrodo de referência um fluxo de el ctrol to com composi o idêntica   da soluço de transporte.

SISTEMAS DE FIA UTILIZADOS COM ESIs

Para se implementar processos de FIA com detec o potenciométrica, têm-se usado sistemas de complexidade muito diversa, desde sistemas muito simples constituídos por um só canal, que funcionam como mero transportador da amostra para a célula potenciométrica, até sistemas incluindo reactores com separadores acoplados, em que se realizam determina es indirectas precedidas de separa es. O próprio detector potenciométrico pode ser mais ou menos complexo, englobando, por exemplo, vários ESIs em série (com o mesmo eléctrodo de referência), [8,39,50,88,89] ou dois ESIs idênticos para realizar a chamada detec o diferencial [15,100].

Na maioria dos casos, a determina o   concretizada por medi o da altura do pico, sendo muito mais raros os casos em que se faz a medi o da largura do pico. Por esta razão, a presente sec o   dominada por informa o sobre sistemas do primeiro tipo.

Sistemas para medi o da altura de pico

Uma análise da literatura feita para identificar os tipos de sistemas de FIA com ESIs como detectores em que se faz a medi o da altura de pico, conduziu   classifica o apresentada na Tabela 7. Os sistemas foram agrupados atendendo   sua constitui o (sistemas simples com um ou dois canais, sistemas com reactores e sistemas com detec o diferencial em série), ao modo de utiliza o (sistemas de FIA invertida) ou, ainda, ao número de espécies que permitem determinar (sistemas para determina es múltiplas). A razão desta heterogeneidade de critérios de classifica o reside na conveniência de se tentar obter uma perspectiva geral, nomeadamente quanto aos sistemas para determina es múltiplas, que apareceriam dispersos por várias categorias numa

TABELA 7 - Sistemas de FIA com medição potenciométrica da altura de pico

Tipo de Sistema	Tabela	Ref.
SISTEMAS SIMPLES		
1. Sistemas com um canal	8	2,5,7,9-11,17-19,21,22,24-27, 43,47,49,52,56,57,59,61,66, 79,81-84,86, 87,90,92,95
2. Sistemas com dois canais	9	4,12,13,31,32,46,55, 69-72,74-78,96
SISTEMAS COM REACTORES		
3. Sistemas para determinação directa	10	3,6,16,20,54,62-64,67,73,80,85
4. Sistemas para determinação indirecta	11	14,28,32,33,35, 40,45,51,60,65,98
SISTEMAS PARA DETERMINAÇÕES MÚLTIPLAS		
5. Sistemas apenas com ESIs	12	8,39,50,54,80,88
6. Sistemas com ESIs associados a outros detectores	12	58,89
OUTROS SISTEMAS		
7. Sistemas de FIA invertida		15,100,101
8. Sistemas com detecção diferencial em série		15,100

classificação mais sistematizada.

Sistemas simples. Os sistemas simples com um único canal são os mais vulgarmente utilizados em FIA com detecção potenciométrica. Geralmente, estes sistemas, em que não ocorre qualquer reacção química da espécie a determinar, são de baixa dispersão (coeficiente de dispersão ≤ 3), servindo apenas como meio de transporte da amostra para a célula potenciométrica.

Na Tabela 8 são resumidas as condições de funcionamento usadas em sistemas deste tipo. Na maior parte dos casos, a determinação é precedida de ajuste de força iónica da amostra. Os volumes de injeção utilizados são variados, mas, em geral, menores que ou iguais a 100 μ l. As soluções de transporte são, na sua grande maioria,

TABELA 8 - Sistemas simples com um canal

Espécie	Sensor ¹	Q ²	VI ³	ST ⁴	I ⁵	Ref.
AuCl ₄ ⁻	S 1	0,69	60	HCl 0,1 M	C	81
Br ⁻	Ag ₂ S/AgBr	4,40	150	KNO ₃ 0,1 M Br ⁻ 10 ⁻⁶ M	C	52
Ca ²⁺	S 6	1,50	30	tp ⁶ 9,4 / 7,4	S	2
	S 7	6,00	50	tp 9,4 NaCl 0,14 M	S	57
Ca ²⁺	S 4, S 5	0,1-1,4	40	KNO ₃ 1 M Ca ²⁺ 0,01 / 0,1 mM tp 6,0	C	27
	Ag/AgCl	1,20	50	NaNO ₃ 0,1 M	C	82
Cl ⁻	Ag/AgCl	5,00	100-340	KNO ₃ 0,1 M	?	9
	Ag/AgCl	6,6	100	KNO ₃ 0,2 M Cl ⁻ 0,1 / 0,01 mM tp pH 3,0	?	25
Cu ²⁺	CuS	6,5	100	tp pH 3,0 Cu ²⁺ 10 ppm KNO ₃ 0,1 M	C	26
	Calcocite	5,00	100-340	tp 5,0	?	9
Cu ²⁺	Calcocite	6,6	100	tp 4,7 Cu ²⁺ 0,05 / 0,5 mM NaClO ₄ 0,2 M	?	25
	E 14	0,5-1,5	125	TISAB ⁷ F ⁻ 100 ppm	C	18
F ⁻	E 12	0,5-1,5	10	50 % de CH ₃ OH 5 % de TISAB F ⁻ 10 ⁻⁶ M 45 % H ₂ O	C	21
	E 11	0,7-3,2	100-200	TISAB F ⁻ 1-10 ³ ppb	C	10
F ⁻	E 14	1,00	?	TISAB NaNO ₃ F ⁻ 50 ppb	C	19

TABELA 8 - Sistemas simples com um canal (cont.)

Espécie	Sensor ¹	Q ²	VI ³	ST ⁴	I ⁵	Ref.
F ⁻	E13	2,00	500	TISAB	C	17
	E14	0,5-4,0	10-1000	F ⁻ 10 ⁻³ M TISAB	C	24
	E 20	1,00	250	F ⁻ 0,5 ppm TISAB	S	49
	E 15	1,00	250	F ⁻ 10 ⁻⁶ M TISAB	C	56
	LaF ₃	5,00	100-340	F ⁻ 10 ⁻⁶ M tp 5,0	?	9
	E 13	6,6	100	F ⁻ 10 ⁻⁶ M F ⁻ 1,00 / 0,01 mM tp 5,7 NaCl 0,1 M	?	25
	E 22	0,90	500	tp 5,54 CaCl ₂ 0,01 M	S	47
H ⁺	S 11	0,5-4,0	10-1000	tp 6,7	C	24
	S 8	2,00	80-350	p 4,9 CaCl ₂ 0,01 M	S	59
	S 8	0,90	30	tp 7,6 NaCl 0,1 M	C	83
	E 20	1,0-1,5	20	tp 5,0 KNO ₃ 0,5 / 1 M	S	49
	E 25	1,7-3,4	50	NaNO ₃ 0,1 M	C	11
I ⁻	Ag ₂ S/AgI	4,40	150	Ac. ascórbico 1 ppm KNO ₃ 0,1 M	C	52
	Ag/AgI	5,00	100-340	I ⁻ 10 ⁻⁶ M KNO ₃ 0,1 M	?	9
	Ag/Ag ₂ S	6,6	100	I ⁻ 0,01 / 0,02 mM KNO ₃ 0,2 M Ac. ascórbico 1 g/l	?	25

TABELA 8 - Sistemas simples com um canal (cont.)

Espécie	Sensor ¹	Q ²	VI ³	ST ⁴	I ⁵	Ref.
K ⁺	S 13	1,50	100	tp 9,5 NaCl 0,01 M Glicerina 0,1 %	S	61
	?	1,50	100	NaCl 0,1 M	C	43
	E 26	0,80	20	K ⁺ 10 ⁻⁵ M	S	56
	S 13	3,2	30	Na ⁺ 140 mM Ca ²⁺ 1,1 mM Mg ²⁺ 0,6 mM Cl ⁻ 119,4 mM HCO ₃ ⁻ 24,0 mM tp 9,5 Glicerina 0,1 % NaCl 140 mM	S	7
	S 14	1,98	100	CaCl ₂ 1 mM MgCl ₂ 1 mM	S	84
Li ⁺	S 19	1,7	50	tp 7,5 KCl 1 / 10 mM MgCl ₂ 1 mM tp 8	?	22
	S 19	0,90	100	NaCl 0,014 / 0,14 M LiCl 1,4 mM	S	87
	S 18	1,00	200	NaCl 14,0 mM	S	86
Na ⁺	S 20	1,98	100	CaCl ₂ 1 mM MgCl ₂ 1 mM tp 7,5 KCl 5 mM	C	92
	S 28	5,00	200	K ₂ SO ₄ 0,033 M KNO ₃ 10 ⁻⁶ M	C	90
NO ₃ ⁻	S 28	2,8	20-100	K ₂ SO ₄ 0,165 M	C	66
	S 26	3,2	30	tp 9,5 Glicerina 0,1 %	S	7

TABELA 8 - Sistemas simples com um canal (cont.)

Espécie	Sensor ¹	Q ²	VI ³	ST ⁴	I ⁵	Ref.
S ²⁻	Ag ₂ S	0,7-2,2	20-80	Na ₂ S 10 ⁻⁴ M SAOB ⁸	C	5
	Ag ₂ S	3,90	30	KNO ₃ 1 M SAOB	?	79
Ureia	S 32	0,125	45	Na-HEPES ⁹ 60 mM Na ₂ EDTA 0,55 g/l KCl 4 mM NaCl 86 mM	?	95

- 1) Ver a nota 1 da Tabela 2.
- 2) Velocidade de fluxo em ml/min.
- 3) Volume de injeção em µl.
- 4) Solução de transporte.
- 5) Ajuste de força iónica das amostras: C, com ajuste; S, sem ajuste.
- 6) tp, solução tampão de pH indicado.
- 7) TISAB, solução de ajuste total de força iónica.
- 8) SAOB, solução anti-oxidante.
- 9) HEPES = N-2-hidroxietilpiperazina-N"-2-etanossulfonato.

soluções de ajuste de força iónica ou de ajuste de pH com uma baixa concentração do ião a determinar (geralmente entre 10⁻⁴ e 10⁻⁶ M). As velocidades de fluxo utilizadas dispersam-se por um largo intervalo, sendo, porém, da ordem de 3 ou 4 ml/min na maioria dos sistemas.

Para além de sistemas com um só canal, são também utilizados sistemas com dois canais, isto é, com um canal auxiliar cuja função é promover a mistura da amostra injectada com uma solução para ajuste de força iónica [13,32,69-72,75,77,78] ou ajuste de pH [4,31,55,76], tornando possíveis determinações sem tratamento prévio da amostra. Na Tabela 9 são resumidas as condições de funcionamento destes sistemas, que, em geral, são de média dispersão (coeficiente de dispersão entre 3 e 15). Na maior parte destes casos as amostras não são submetidas a tratamento prévio e, geralmente, os volumes de injeção utilizados são iguais ou inferiores a 30 µl. A composição das soluções de transporte é quase sempre idêntica nos dois canais.

Sistemas com reactores. Devido à relativa facilidade com que se podem incorporar reactores em sistemas de FIA [97], este tipo de processos tem vindo a ganhar uma certa

TABELA 9 - Sistemas de FIA simples com canal auxiliar

Espécie	Sensor ¹	VI ²	I ³	Q ⁴	Canal		Ref.	
					Principal	Auxiliar		
					ST ⁶	Q ⁴	ST ⁶	
Ag ⁺	Ag/Ag ₂ S	30	S	3,90	Ag ⁺ 0,25-0,50 ppm KNO ₃ 1 M	1,40	CP	69
Br ⁻	Ag/AgBr	30	C	3,90	KNO ₃ 1 M Cl ⁻ 100 ppm	1,40	CP	70
Cd ²⁺	Cd/CdS	30	C	3,90	NaClO ₄ 0,5 M NaNO ₃ 0,5 M	1,40	CP	71
Cl ⁻	Ag/AgCl	30	S	3,90	KNO ₃ 0,1 M	1,40	CP	72,74
	Ag/AgCl	10/500	S	1,0 / 1,5	H ₂ O	0,2 / 2,5	⁷	75
CN ⁻	E 5	20	S	3,00	NaOH 1 M CN ⁻ 0,2 ppm	3,00	H ₂ O	12
Cu ²⁺	CuS	30	S	3,90	NaF 50 mM Formaldeído 2 mM KNO ₃ 1 M tp ⁸ 4,8	1,40	CP	76
	CuS	130	C	?	Cu ²⁺ 10 ⁻⁶ M tp 4,75/6,25	?	CP	55
	Calcoite	10/200	S	1,8/5,5	tp 2,8 (citrate)	1,8 / 5,5	CP	96
F ⁻	E 13	40 / 600	S	5,30	K ₂ SO ₄ 0,1 M F ⁻ 0,1-0,001 mM	2,70	TISAB	31
	E 9	500	S	?	H ₂ O KNO ₃ 0,1 M	?	TISAB	13
I ⁻	E 16	30	S	?	TISAB ⁹	?	TISAB	46
	Ag/AgI	30	S	3,90	I ⁻ 0,1 ppm CH ₃ COOH 0,02 M	1,40	CP	77
	Ag ₂ S/AgI	110	S	8,90	KCl 0,1 mM I ⁻ 10 ⁻⁶ M	8,90	CP	32

TABELA 9 - Sistemas de FIA simples com canal auxiliar (cont.)

Espécie	Sensor ¹	VI ²	I ³	Canal				Ref.
				Principal		Auxiliar		
				Q ⁴	ST ⁵	Q ⁴	ST ⁵	
NO ₃ ⁻	S 26	300	S	3,00	tp 9,5 Glicerina 0,2%	3,00	CP	4
Pb ²⁺	Pb/PbS	30	S	3,90	NaClO ₄ 1 mM Formaldeído 1 %	1,40	CP	78

1) Ver nota 1 da Tabela 2.

2) Ver nota 3 da Tabela 8.

3) Ver nota 5 da Tabela 8.

4) Ver nota 2 da Tabela 8.

5) Solução de transporte no canal principal, em que se injectam as amostras.

6) Solução de transporte no canal auxiliar: CP designa ST idêntica à do canal principal.

7) Cl⁻ 0,1-5 ppm e KNO₃ 0,1 M.

8) Ver nota 6 da Tabela 8.

9) Ver nota 7 da Tabela 8.

popularidade. No caso dos sistemas com ESIs têm sido utilizados diversos tipos de reactores, com objectivos diversos: pré-concentração da espécie a determinar; separação da espécie a determinar de uma matriz complexa; transformação química da espécie a determinar (reacção), seguida, ou não, de separação. Nos dois primeiros casos, os reactores executam um processo prévio preparativo para uma medição directa (Tabela 10). No último, a utilização de reactores permite realizar determinações indirectas, em que se mede a quantidade de um produto de uma reacção ou a variação de concentração de uma determinada espécie em consequência de reacção com a espécie a determinar (Tabela 11).

A pré-concentração (Tabela 10), que tem como finalidade diminuir o limite de detecção do processo de doseamento, é efectuada em colunas com resinas permutadoras de iões [3,20] ou com materiais inertes impregnados com substâncias capazes de efectuar a retenção dos iões [16].

O processo de separação mais frequentemente utilizado nos sistemas de FIA (Tabela 10) é a diálise [6,54,62-64,67,73], embora também se tenha usado permuta iónica em coluna [80]. Em regra, a utilização das unidades de diálise tem por objectivo separar a espécie a determinar de uma matriz em que existem várias espécies interferentes,

TABELA 10 - Sistemas com reactores para determinações directas

Espécie	Sensor ¹	Reactor ²	Q ³	VI ⁴	Ref.
SISTEMAS COM PRÉ-CONCENTRAÇÃO					
Cu ²⁺	E 8	CV (8-quinolinol)	50-500		16
	?	CRP (Chelex-100)	300		3
F ⁻	E 12	CRP (?)	1000		20
SISTEMAS COM SEPARAÇÃO					
Cl ⁻	Ag/AgCl	MD	3,90	30	73
CN ⁵	Ag ₂ S/AgI	MD	1,3	200	54
	Ag ₂ S/AgI		1,4		
Li ⁺	S 18	MD	0,3	200	85
NH ₄ ⁺	S 24	MD	2,00	300	64
	S 24	MD	2,00	?	63
	S 22	MD	0,82	500	62
Salicilato	S 29	MD	3,20	680	67
SO ₃ ²⁻	HgS/Hg ₂ Cl ₂	MD	0,23	30	6
Br ⁻	Ag/AgBr	CRP (Dowex 1-X8)	5,30	30	80
Cl ⁻					
I ⁻					

1) Ver nota 1 da Tabela 2.

2) Reactor: CV, coluna com enchimento de esferas de vidro; CRP, coluna com resina permutadora; MD, membrana de diálise.

3) Velocidade de fluxo em ml/min, à passagem pela célula potenciométrica.

4) Ver nota 3 da Tabela 8.

5) Determinação de anião CN⁻ livre e em complexos fracos com cationes metálicos, em que são utilizados dois ESIs idênticos.

conseguindo-se deste modo aumentar a selectividade do processo de determinação. O recurso a colunas com resinas permutadoras de iões permite separar diversas espécies para tornar possível a sua determinação com um único detector [80].

Nos sistemas com reacção química (Tabela 11), o reactor mais frequentemente utilizado é constituído por um tubo enrolado [14,28,32,33,35,40,45,60,65,98], a que se pode associar um processo de separação após a reacção [60,65,98]. Nestes sistemas são

TABELA 11 - Sistemas com reactores para determinações indirectas

Espécies ¹		Sensor ²	Reacção ³	Reactor ⁴	Q ⁵	VI ⁶	Ref.
Determinada	Medida						
SISTEMAS SEM SEPARAÇÃO							
Ag ⁺	S ²⁻	Ag/Ag ₂ S	S ²⁻	TE	3,00	400	14
I ₂	I ⁻	AgI/Ag ₂ S	S ₂ O ₃ ²⁻	TE	≤18	110	32
PO ₄ ³⁻	Ca ²⁺	?	Ca ²⁺	TE	4,75	100 / 200	28
PO ₄ ³⁻	Cd ²⁺	CdS/Ag ₂ S	Cd ²⁺	TE	0,9/8,4	100/590	33
Teofilina	F ⁻	E 11	⁷	C/TE	0,8	100	35
Ureia	H ⁺	S 11	Urease	TE	0,76	30	51
Co	Cu ²⁺	E 6	⁸	TE	0,9	5 / 100	45
Ca ²⁺							
Zn ²⁺							
Ni							
PO ₄ ³⁻	Pb ²⁺	PbS/Ag ₂ S	⁹	TE	1,00	70	40
SO ₄ ²⁻							
TPF ¹⁰							
SISTEMAS COM SEPARAÇÃO							
NO _x	NO ₃ ⁻	S 27	¹¹	MD/TE	3,40		65
NO ₂ ⁻							
NH ₃	H ⁺	S 10	¹²	MD/TE			60
CO ₂							
N	H ⁺	S 11	¹³	MD/TE	1-6		98

1) Espécies: Determinada, determinada pelo processo; Medida, medida pelo ESI para realizar a determinação.
 2) Ver nota 1 da tabela 2.
 3) Reacção com o reagente indicado ou ver nota.
 4) Reactor: C, coluna; TE, tubo enrolado; MD, membrana de diálise.
 5) Ver nota 3 da Tabela 10.
 6) Ver nota 3 da Tabela 8.
 7) Competição, num reactor de coluna, entre teofilina e liposomas derivados desta substância, seguida de reacção da enzima libertada com peróxido de oxigénio e *p*-fluorofenol, sendo medido o anião fluoreto formado no processo.

utilizadas uma grande variedade de reacções, de oxidação-redução [32,65,98], precipitação [14,28,33,40], complexação [45], ácido-base [60] e enzimáticas [35,51].

Sistemas para determinações múltiplas. Os sistemas de FIA para determinações múltiplas caracterizam-se por permitirem a determinação de duas ou mais espécies na mesma amostra utilizando apenas uma injeção [99]. Estes sistemas podem incluir apenas um detector, que permita determinar sequencialmente várias espécies [80], ou, mais vulgarmente, vários detectores, um para cada espécie a determinar. Se se atender a que podem construir-se ESIs cuja configuração praticamente não perturba o perfil de concentração da amostra na solução de transporte, facilitando a sua associação a outros detectores, pode dizer-se que os sistemas para determinações múltiplas com ESIs como detectores têm sido pouco explorados em FIA.

Na Tabela 12 caracterizam-se resumidamente sistemas para determinações múltiplas em que se utilizam apenas ESIs como detectores, associados em série, ou em que os ESIs se encontram associados a outros detectores, todos espectrofotométricos.

Outros sistemas. Os sistemas de FIA invertida caracterizam-se por a solução de transporte ser constituída pela amostra a determinar, sendo as soluções padrão injectadas nela. Esta modalidade de FIA só será de utilizar quando a amostra for abundante e barata. Frenzel [15,100,101] desenvolveu um sistema de FIA invertida que permite manter o nível de concentração de uma determinada espécie, fluoreto no seu caso, dentro de limites fixos, por um processo fácil: para fazer o controlo, basta injectar na solução de transporte (amostra a controlar) duas soluções padrão com as concentrações limites e verificar que os dois picos têm sinais diferentes. Existe, no entanto, alguma controvérsia quanto a estes sistemas serem ou não de FIA [102].

Nos sistemas com **detecção diferencial** [15,100], a célula potenciométrica é constituída por dois eléctrodos indicadores sensíveis a uma mesma espécie. Nestes sistemas, os parâmetros experimentais (velocidade de fluxo, volume de injeção e distância entre os dois eléctrodos) são controlados de modo a que cada amostra passe

TABELA 11 - Sistemas com reactores para determinações indirectas (cont.)

8) Substituição do catião cobre(II) dos complexos da solução de transporte pelos catiões a determinar.
 9) Precipitação dos sais com o catião chumbo(II) existente na solução de transporte.
 10) Tripolifosfato.
 11) Difusão dos gases através de uma membrana e redução a nitrato com peróxido de hidrogénio.
 12) Difusão dos gases através duma membrana de diálise e variação do pH do electrólito de recolha.
 13) Reacção com o reagente de Nessler e destilação isotérmica.

TABELA 12 - Sistemas para determinações múltiplas¹

Espécie	Sensor ²	Detector ³	Configuração	Q ⁴	VI ⁵	Ref.
CN ⁻ livre	AgI/Ag ₂ S	ESI	Tubular	1,4	200	54
total	AgI/Ag ₂ S	ESI	Tubular	1,3	200	
Cl ⁻	Ag/AgCl	ESI	Tubular	5,3	30	50
H ⁺	Vidro	ESI	Tubular	5,3	30	
K ⁺	S 13	ESI	Cascata	4,0	200	8
Na ⁺	S 21	ESI	Cascata	4,0	200	
Cl ⁻	Ag/AgI ⁶	ESI	Tubular	5,3	30	80
Br ⁻						
I ⁻						
NO ₃ ⁻	?	ESI	Tampa	?	?	39
Cl ⁻	Ag/AgCl	ESI	Tampa	?	?	
F ⁻	LaF ₃	ESI	Tampa	?	?	
Ca ²⁺	S 5	ESI	Fio recoberto	1-0,2	60	88
K ⁺	S 12	ESI	Fio recoberto			
H ⁺	S 8, S 9	ESI	Fio recoberto			
Ca ²⁺	S 6	ESI	Tubular	3-6	100	58
Mg ²⁺		EAA				
Cl ⁻	Ag/AgCl	ESI	Fio recoberto	2	60	89
K ⁺	S 12	ESI	Fio recoberto	2	60	
Ca ²⁺	S 5	ESI	Fio recoberto	2	60	
NO ₃ ⁻	S 26	ESI	Fio recoberto	2	60	
NH ₄ ⁺ ⁷		VIS				
PO ₄ ³⁻ ⁷		VIS				

- 1) A ordem por que se referem as espécies corresponde à ordem de determinação no sistema.
- 2) Ver nota 1 da Tabela 2.
- 3) Detectores: EAA, espectrofotometria de absorção atómica; VIS, espectrofotometria de visível; ESI, eléctrodo selectivo.
- 4) Ver nota 3 da Tabela 10.
- 5) Ver nota 3 da Tabela 8.
- 6) O sistema inclui uma columna com resina permutadora de iões, em que é efectuada a separação dos três halogenetos, e um único ESI.
- 7) Após a passagem pelos ESIs, que se encontram associados em série, encontram-se montados dois detectores espectrofotométricos em paralelo.

pelos eléctrodos indicadores em intervalos de tempo distintos. Deste modo, cada um dos eléctrodos actua como eléctrodo de referência relativamente ao outro, enquanto este responde à amostra. O registo consta de dois picos de sinal contrário e o resultado corresponde á sua soma. Estes sistemas, para além de ultrapassarem os problemas devidos aos potenciais de junção com os eléctrodos de referência, permitem realizar determinações com sensibilidade acrescida, uma vez que se mede uma altura de pico dupla.

Sistemas para medição de largura de pico

As pseudotitulações de FIA são a técnica baseada na medição de largura de pico mais antiga [29]. Foram introduzidas por Ruzicka *et.al.* [29] e requerem a ocorrência de uma reacção entre um titulante e um titulado. Posteriormente, Pardue *et.al.* [103] demonstraram que é possível utilizar medições de largura de pico para se efectuar a determinação de espécies químicas sem envolver qualquer reacção química. Na realidade, sendo os picos reprodutíveis, podem ser caracterizados pela medição da sua largura e, para determinar essa largura, pode ser escolhido um qualquer par de pontos definido por um valor de sinal fixo.

Contrariamente ao que sucede nos processos de determinação baseados na medição de altura de pico, em que é vantajoso utilizar sistemas de baixa ou média dispersão (coeficiente de dispersão < 10), quando se mede a largura de pico é conveniente utilizar sistemas com média ou grande dispersão (coeficiente de dispersão > 3).

Nestas modalidades de FIA, é essencial a criação de um gradiente de concentração a partir da amostra injectada no sistema, uma vez que, se não ocorre dispersão da amostra na solução de transporte, a largura de pico reflecte apenas o comprimento da amostra injectada. Para criar esse gradiente de concentração, introduzem-se no sistema de fluxo câmaras de mistura [29] ou tubos de gradiente [104], colocados após a inserção da amostra na solução de transporte, cuja função é promover a sua dispersão mútua. Se bem que seja desejável utilizar sistemas com dispersão elevada, quando se usam câmaras de mistura o tempo de ensaio é bastante longo, pelo que, por vezes, é vantajoso utilizar sistemas com tubos de gradiente (tubos sem qualquer enrolamento, mas com comprimento elevado, suficiente para que ocorra dispersão na extensão requerida), que permitem obter maior sensibilidade e velocidade de amostragem.

As pseudotitulações de FIA com ESIs como detectores são particularmente atractivas, porque a resposta destes é logarítmica e, por conseguinte, abrangem um intervalo de variação de concentração maior do que os detectores lineares, por exemplo, os espectrofotométricos (VIS/UV). Os respectivos picos não são planos no topo e

apresentam a forma de um S no ramo descendente, cujo ponto de inflexão corresponde ao ponto de equivalência na interface de retaguarda [105].

APLICAÇÕES ANALÍTICAS

Apesar da grande versatilidade da FIA, o número de aplicações práticas com detecção potenciométrica é relativamente limitado.

Medições baseadas na altura de pico. Este tipo de medição tem sido o mais frequentemente utilizado. Na Tabela 13 classificam-se as aplicações analíticas de sistemas com ESIs segundo os tipos de sistema e os domínios de aplicação.

Os sistemas de FIA simples (Tabela 14) têm sido os mais utilizados, especialmente para a análise de águas. Os sistemas com reactores (Tabela 15) têm sido aplicados predominantemente na análise clínica. Neste domínio, as amostras mais frequentemente analisadas são soro sanguíneo e urina, que, devido à complexidade da matriz, exigem o recurso a separações ou a determinações indirectas. As aplicações de sistemas para determinações múltiplas (Tabela 16) são em pequeno número.

O número de trabalhos dedicados ao controlo industrial e análise de produtos alimentares é relativamente escasso. Talvez surpreendentemente, existe um número de determinações orientadas para problemas agrícolas relativamente elevado, o que se deve à existência de um grupo brasileiro dedicado a este campo.

As tabelas mostram que os sistemas simples (Tabela 14) e para determinações múltiplas (Tabela 16) são, em geral, os que permitem realizar maior número de ensaios por hora. Nestes sistemas, a velocidade de amostragem é, em geral, da ordem de largas dezenas (60-90) de ensaios por hora, podendo atingir, em casos extremos, mais de 500 amostras por hora. Nos sistemas com reactores (Tabela 15), a velocidade de amostragem é, em regra, algo menor (da ordem de 30 ensaios por hora).

A precisão dos processos de análise incluídos nas tabelas, avaliada através do desvio padrão relativo, é, em geral, inferior a 5 %, independentemente do tipo de sistema utilizado. A exactidão é, em regra, inferior a 10 %.

Medições baseadas na largura de pico. As referências bibliográficas dedicadas a pseudotitulações de FIA são globalmente escassas, o que se reflecte no caso particular das pseudotitulações com ESIs como detectores. Ruzicka *et.al.* [29] descrevem a titulação de cálcio com EDTA, efectuada num sistema com câmara de mistura, utilizando como detector um ESI sensível a catião cálcio. Holler *et.al.* [48], utilizando como detector um microeléctrodo tubular com membrana de vidro inserido num sistema com câmara de mistura, efectuaram a titulação de amostras de hidróxido de sódio com cloreto de hidrogénio. Neste sistema foi incluído um amplificador antilogarítmico que permite

TABELA 13 - Domínios de aplicação analítica de sistemas de FIA com ESIs

Domínio de aplicação	Tabela	Ref.
SISTEMAS SIMPLES		
	14	
1. Águas		1,2,4,5,8,10,13,18,27,31,40,57,75,76,79
2. Análises clínicas		2,8,18,22,92,95
3. Fertilizantes, solos e extractos de plantas		4,7,8,47,59,70
4. Produtos alimentares		18,77
5. Controlo industrial		12,69,74,76,81,96
SISTEMAS COM REACTORES		
	15	
1. Águas		3,62
2. Análises clínicas		64,85
3. Produtos alimentares		73
4. Controlo industrial		14,28,32
SISTEMAS PARA DETERMINAÇÕES MÚLTIPLAS		
	16	
1. Águas		58
2. Fertilizantes, solos e extractos de plantas		89

obter um sinal directamente proporcional à concentração de catião hidrogénio em solução. Utilizando este sistema foi efectuada a titulação de amostras de hidróxido de sódio de concentração na gama de 15,6 mM a 1 M, utilizando um volume de injeção de 50 µl, com uma precisão de cerca de 4 %. Ottaway *et.al.* [68] efectuaram a determinação de surfactantes iónicos utilizando como detector um eléctrodo tubular com membrana de PVC sensível a surfactantes, inserido num sistema com tubo de gradiente. A utilidade deste sistema para laboratórios de controlo é, porém, limitada, uma vez que o processo de doseamento não tem precisão suficiente. Alegret *et.al.* [53] efectuaram a determinação de anião cloreto em soro sanguíneo utilizando como detector um eléctrodo tubular com sensor de sulfureto de prata(I) num sistema com câmara de mistura. A solução de transporte utilizada foi nitrato de prata(I) 5×10^{-4} M.

As potencialidades das câmaras de mistura em FIA foram também aplicadas em estudos de equilíbrio químico. Utilizando um sistema com uma câmara de mistura previamente caracterizada [41], Turner *et.al.* [36] determinaram os pKas do ácido acético

TABELA 14 - Aplicações analíticas de sistemas simples

Espécie	Sensor ¹	Amostra	Concentração ²	VA ³	DPR ⁴	Exac. ⁵	Ref.
ÁGUAS							
Ca ²⁺	S 4,S 5	Potável	10 ⁻³ -10 ⁻⁵ M	≈ 60	<4	±3	27
	S 6	Potável (doce)	70-150 ppm	100-110	?	<8	2
	S 7	Potável (natural)	>10 ⁻⁴ M	?	2	<10	57
Cl ⁻	Ag/AgCl	Mineral	1-500 ppm	60-200	1	<5	75
Cu ²⁺	Cu/CuS	Potável	0,5-912 ppm	80	<2	<5	76
F ⁻	E 20	Chuva	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁶ M	40-60	≈5	?	49
	E 11	Chuva	20-200 ppb	60	3	±5	10
	E 13	Potável	10 ⁻⁴ -2.10 ⁻⁴ M	360	5,3	?	31
	E 14	Potável	120-328 ppb	120	<3	<5	18
H ⁺	S 18	Chuva	20-200 ppb	60	3	5	13
	E 20	Chuva	<2.10 ⁻⁴ M	500-550	1	?	49
NO ₃ ⁻	?	Potável	<50 ppm	100	2,4	?	1
	S 26	Residual	0,2-40 ppm	90	1-2	5	4
	S 26	Residual	4-77 ppm	120	0,8	<10	8
S ²⁻	Ag ₂ S	Esgoto	0,1-17,8 ppm	?	1-50	<10	5
	Ag ₂ S	Esgoto	0,4-24,0 ppm	60	1,8	?	79
ANÁLISES CLÍNICAS							
Ca ²⁺	S 6	Soro sanguíneo	0,8-1,25 mM	100-110	?	<30	2
F ⁻	E 14	Urina	1,65-0,19 ppm	120	6	?	18
K ⁺	S 13	Soro sanguíneo	4-5 mM	80-90	0,8	<5	8
	S 19	Urina	<150 mM	?	<5	?	22
Na ⁺	S 20	Soro sanguíneo	135-145 mM	40-60	3,7	?	92
Ureia	S 32	Sangue	1-40 mM	40	1	<14	95
FERTILIZANTES, SOLOS E EXTRACTOS DE PLANTAS							
Br ⁻	Ag/AgBr	Solos	1-5x10 ³ ppm ⁶	80	1,6	3	70
K ⁺	S 13	Solos	6-22 ppm ⁷	80-90	0,8	1-20	8
	S 13	Fertilizantes	11-13 % ⁸	115	0,8	5	7

TABELA 14 - Aplicações analíticas de sistemas simples (cont.)

Espécie	Sensor ¹	Amostra	Concentração ²	VA ³	DPR ⁴	Exac. ⁵	Ref.
FERTILIZANTES, SOLOS E EXTRACTOS DE PLANTAS (CONT.)							
NO ₃ ⁻	S 26	Solos	0,7-72 ppm N ⁹	90	1-2	5	4
	S 26	Fertilizantes	6-8 % N ⁸	90	1-2	5	4
	S 26	Fertilizantes	6-8 % N ⁸	85	0,8	<5	7
	S 26	Solos	4-77 ppm ⁹	120	0,8	<4	8
pH	Vidro	Solos	pH 4,3-7,2	90	<1	?	47
	S 8	Solos	pH 3-9	110	<2	<3	59
PRODUTOS ALIMENTARES							
F ⁻	E 14	Chá	1-5 ppm	120	?	?	18
I ⁻	Ag/AgI	NaCl	19-95 ppm	90	1,8	<5	77
CONTROLO INDUSTRIAL							
Ag ⁺	Ag/Ag ₂ S		10 3-5000 ppm	≈80	<0,24	5	69
Au	S 1		11 10 ⁻⁶ -10 ⁻² M	100	≈ 3,5	7	81
Cl ⁻	Ag/AgCl		12 9-38% HCl	60	<0,6	2	74
CN ⁻	E 5		13 10-1000 ppm	120	1,2	5	12
Cu ²⁺	Cu/CuS		14 <5 g/l	80	<1,5	<5	76
	Calcocite		15 10 ⁻³ -1 M	30	?	≤10%	96

1) Ver nota 1 da Tabela 2.

2) Gama de concentração.

3) VA: Velocidade de amostragem, em ensaios/hora.

4) DPR: Desvio padrão relativo, em %.

5) Exac.: Exactidão, em %.

6) Em extracto.

7) Em extracto, que corresponde a mg de potássio por 100 g de solo.

8) Em fertilizante seco

9) Em extractos (razão solo : extracto de 1 : 10)

10) Banhos para revelação de fotografia.

11) Minério de ouro.

12) Produção industrial de HCl.

13) Lexiviação de minérios de ouro.

14) Banhos para a deposição electrolítica de cobre.

15) Electrólitos do processamento do cobre.

TABELA 15 - Aplicações analíticas de sistemas com reactores

Espécie	Sensor ¹	Reactor ²	Amostra	Concentração ³	VA ⁴	DPR ⁵	Exac. ⁶	Ref.
SISTEMAS PARA DETERMINAÇÃO DIRECTA								
Cu ²⁺	?	CRP	Água	0,5-10 ³ ppb	1-50	<7	5	3
Cl ⁻	Ag/AgCl	MD	Leite	250-5000 ppm	120	<1	<5	73
Li ⁺	S 18	MD	Soro sanguíneo	0,8-1,3 mM	?	<1	<5	85
NH ₄ ⁺	S 24	MD	Soro sanguíneo	0,01-10,0 mM	30	<7	?	64
	S 22	MD	Água	0,02-10,0 mM	30	<1	<20	62
SISTEMAS PARA DETERMINAÇÃO INDIRECTA								
Ag ⁺	Ag/Ag ₂ S	TE	⁷	1-10 ³ ppm	20	<6	±5	14
PO ₄ ³⁻	?	TE	⁸	>0,02 mM	?	?	<3	28
I ₂	AgI/Ag ₂ S	TE	⁹	?	60	<6	<5	32

1) Ver nota 1 da Tabela 2.

2) Reactor: MD, membrana de diálise; TE, tubo enrolado; CRP, coluna com resina permutadora de iões.

3) Ver nota 2 da Tabela 14.

4) Ver nota 3 da Tabela 14.

5) Ver nota 4 da Tabela 14.

6) Ver nota 5 da Tabela 14.

7) Ver nota 10 da Tabela 14.

8) Detergentes.

9) Produtos farmacêuticos.

e do fluoreto de hidrogénio, com base em medições feitas sobre misturas de pares de ácido-base de diferentes composições.

CONCLUSÕES

A análise da literatura sobre os ESIs usados nos sistemas de FIA, de forma convencional e de fluxo, não revela qualquer predominância nítida de utilização de qualquer um destes dois grandes tipos. Verifica-se, no entanto, que a literatura mais recente incide mais sobre eléctrodos de fluxo.

No que respeita à inserção dos ESIs de forma convencional em sistemas de FIA, a utilização de adaptadores de jacto e de tampas adaptadoras predomina sobre os outros processos de adaptação. No entanto, como tem sido usada uma grande diversidade de modos de realizar essa inserção, torna-se difícil qualquer sistematização que não seja muito geral.

TABELA 16 - Aplicações analíticas de sistemas para determinações múltiplas¹

Espécie	Detector ²	Amostra	Concentração ³	VA ⁴	DRP ⁵	Exac. ⁶	Ref.
Ca ²⁺	ESI	Água	0,05-100 mM	60-90	<3,5	5-10	58
Mg ²⁺	EAA		0-1ppm	60-90	?	5-10	
Cl ⁻	ESI	Extractos	55-140 ppm	80	<12	<7	89
K ⁺	ESI	de plantas	50-350 ppm	80	<2	<9	
Ca ²⁺	ESI		16-270 ppm	80	<9	<4	
NO ₃ ⁻	ESI		10-227 ppm	80	<6	<15	
NH ₄ ⁺	VIS		0,5-25 ppm	80	<13	<50	
PO ₄ ³⁻	VIS		0,5-25 ppm	80	<3,5	<9	

1) Ver nota 1 da Tabela 12.

2) Ver nota 3 da Tabela 12.

3) Ver nota 2 da Tabela 14.

4) Ver nota 3 da Tabela 14.

5) Ver nota 4 da Tabela 14.

6) Ver nota 5 da Tabela 14.

Por outro lado, relativamente aos ESIs de fluxo, a literatura revela que os eléctrodos tubulares são os mais frequentemente propostos, possivelmente por provocarem uma distorção mínima do perfil de concentração da amostra na solução de transporte, a sua principal vantagem. Os eléctrodos de fio recoberto, que se seguem aos tubulares em termos de número de publicações, são, dada a sua forma e dimensões, especialmente indicados para utilização em sistemas com microcondutas. Por último, os eléctrodos sanduiche, apesar de menos divulgados, apresentam como principal vantagem a possibilidade de, com relativa facilidade, se substituir ou recuperar a membrana sensora ou de se prepararem eléctrodos modificados, nomeadamente eléctrodos enzimáticos.

Os eléctrodos de referência utilizados nos sistemas de FIA são, em geral, de forma convencional. O modo da sua inserção pode influenciar a resposta em termos de estabilidade e de gama de linearidade. Na esteira da montagem em cascata, o eléctrodo de referência tem sido frequentemente colocado em fim de linha, imerso no recipiente de esgoto. Quando esta localização não é conveniente, nomeadamente quando se pretende usar outro detector em fim de linha, tem de ser utilizado outro modo de inserção; o que parece conduzir a melhores resultados é a implantação em suporte estanque adequado num ramo lateral sem fluxo.

Quanto à técnica de medição, as modalidades de FIA com ESIs baseadas na medição de altura de pico são as mais frequentemente usadas, devido à maior facilidade de execução. Os sistemas utilizados são em geral muito simples, com um ou dois canais de fluxo. Nestes sistemas, os volumes de injeção utilizados são geralmente da ordem de 100 µl e a velocidade de fluxo é da ordem de 2 a 4 ml/min. Na prática, os sistemas simples com um canal só são utilizados para efectuar a avaliação dos ESIs. Os sistemas simples com dois canais, em que o canal auxiliar é geralmente utilizado para misturar a amostra com soluções para ajuste de pH e força iónica ou dissimulação de interferências, são os mais usados em aplicações analíticas. Em sistemas para determinações directas, os reactores são geralmente utilizados para pré-concentração das amostras ou, mais frequentemente, para separação da espécie a determinar. Em sistemas para determinações indirectas, por vezes, é também necessário utilizar um processo adicional de separação. Os sistemas para determinações múltiplas são relativamente escassos, possivelmente devido à complexidade de montagem e manejo.

A FIA com detecção potenciométrica é uma técnica de manipulação analítica que permite efectuar um número elevado de ensaios num curto intervalo de tempo (50-200 ensaios por hora), o que a torna especialmente indicada para o desenvolvimento de processos de análise repetida. A análise da literatura sobre a utilização analítica dos sistemas de FIA com ESIs como detectores mostra que predominam os trabalhos de desenvolvimento de processos e que, na mais escassa literatura de aplicações, a avaliação dos processos analíticos é, em geral, pouco pormenorizada; por exemplo, em muitos casos, é avaliada e discutida a precisão mas não a exactidão do processo, e não é realizada uma comparação completa de resultados com processos convencionais de análise. Apesar das potencialidades dos sistemas de FIA, nomeadamente os com ESIs, verifica-se que estes sistemas requerem da parte dos seus utilizadores uma certa experiência. Contrariamente ao que sucede na maioria dos processos de análise em que a medição é realizada com o sistema em equilíbrio, os sistemas de FIA são sistemas cinéticos de medição, em que a reprodutibilidade do processo de evolução da amostra na montagem é essencial. Como consequência, estes sistemas de medição são particularmente sensíveis a factores nem sempre controlados ou evidentes para o utilizador inexperiente, o que se reflecte na qualidade da resposta. Este facto pode ser a causa de os processos de FIA não serem ainda muito utilizados em laboratórios analíticos de rotina. Por exemplo, apesar das numerosas referências, mencionadas nas Tabelas 13 a 16, sobre a utilidade de processos de FIA para determinações em águas, a consulta da última edição disponível das normas da ASTM referentes à tecnologia da água e do ambiente [106] mostra que, nos métodos descritos, não está ainda incluído qualquer processo de FIA. Em contraste, a

cromatografia iónica, por exemplo, que tem mais ou menos a mesma idade que a FIA (foi introduzida em 1975 [107]) é hoje já utilizada em métodos padrão [108,109].

Agradecimentos. Agradece-se ao INIC, Lisboa, o suporte financeiro concedido através da Linha 4 do CIQ(UP).

APÊNDICE

TABELA 17 - Sistemas sensores e eléctrodos comerciais

Designação	Espécie	Sistema sensor (S) ou Eléctrodo comercial (E)
S 1	Au	Tetracloroaurato(III) de 1,2,4,6-tetra-fenilpiridínio
S 2	Ca ²⁺	Di-(n-octilfenil)fosfato de cálcio / dioctilfosfonato
S 3		Di-n- decilfosfato de cálcio / dioctilfenilfosfonato
S 4		Alquilfenilfosfatos
S 5		ETH 1001
S 6		Bis {di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]fosfato} de cálcio / / dioctilfenilfosfonato
S 7		Bis {di[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]fosfato} de cálcio / / trioctilfosfato
S 8	H ⁺	Tri-n- dodecilamina
S 9		3-Piridinocarboxilato de trimetilacetilamónio
S 10		Tri-n- octilamina /tetraquis-p- clorofenilborato de potássio / / bis- 2-etilexilsebacato
S 11		Vidro
S 12	K ⁺	Valinomicina
S 13		Valinomicina / dioctiladipato
S 14		Bis (benzo-15-coroa-5)-15-ilmetil]pimelato de potássio
S 15		BME 44
S 16		1,3-bis(tropona-2'-oxi)propano / tetraquis-p- clorofenilborato de potássio / o-nitrofeniloctileter
S 17	Li ⁺	Diaminas lipofílicas / tetraquis-p- clorofenilborato de potássio / / o- nitrofeniloctileter

TABELA 17 - Sistemas sensores e eléctrodos comerciais (cont.)

Designação	Espécie	Sistema sensor (S) ou Eléctrodo comercial (E)
S 18	Li ⁺	3-dodecil-3-metil-1,5,8,12-tetraoxaciclotetradecano(eter-14-coroa-4) / <i>o</i> -nitrofeniloctileter
S 19		N,N,N',N'-tetraisobutil-5,5'-dimetil--3,7-dioxanonano ou N,N'-dieptil-N,N',5,5'-tetrametil-3,7--dioxanonadiamida
S 20	Na ⁺	Bis[(12-coroa-4)-2-ilmetil]-2-dodecil-2-metilmalonato de sódio / <i>tetraquis-p</i> -clorofenilborato de sódio / 2-nitrofeniloctileter
S 21		Transportador neutro / <i>o</i> -nitrofeniloctileter ou éter dibenzílico
S 22	NH ₄ ⁺	Nonactina / tris(2-etilexil)fosfato
S 23		Nonactina / dibutylsebacato
S 24		Nonactina
S 25	Nicotina	Trimetilcetilamónio nicotinato / (3-piridinomonocarboxilato)
S 26	NO ₃ ⁻	Brometo de tetraoctilamónio / dibutilftalato
S 27		Corning
S 28		Orion
S 29	Salicilato	Aliquat 336
S 30	Surfactantes	Fosfato de tritolilo / dodecilsulfato de tetrabutilamónio ou dodecilsulfato de hexadeciltrimetilamónio/ pentano-1-sulfonato
S 31	Ureia	Urease (nylon) e nonactina (PVC)
S 32		Urease e glutaraldeído
E 1	Br ⁻	Metrohm
E 2	Ca ²⁺	Crytur
E 3	Cd ²⁺	Orion
E 4	CN ⁻	Crytur
E 5		Orion 90-06
E 6	Cu ²⁺	Denki Kagaku Keiki FLC
E 7		Orion
E 8		Orion 94-29A
E 9	F ⁻	Metrohm
E 10		Orion
E 11		Orion 69-09
E 12		Orion 94-09
E 13		Orion 94-09A

TABELA 17 - Sistemas sensores e eléctrodos comerciais (cont.)

Designação	Espécie	Sistema sensor (S) ou Eléctrodo comercial (E)
E 14	F ⁻	Orion 96-09
E 15		Radelkis OP-F-7443
E 16		Radiometer F1052
E 17	H ⁺	Corning 015
E 18		Ingold 10273-3008
E 19		Kent EIL
E 20		Radelkis OP-0753P
E 21		Radiometer G 299 A
E 22		Russell UTTF/CAP
E 23		Schoot N 60
E 24	I ⁻	Metrohm
E 25		Seibold 57-17
E 26	K ⁺	Horiba 8411
E 27	NH ₄ ⁺	Radelkis
E 28	Pb ²⁺	Orion
E 29	S ²⁻	EDT Research Ltd. EES
E 30		Orion 94-16

BIBLIOGRAFIA

- 1 - K.Cammann, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329**, 691 (1988)
- 2 - E.H.Hansen, J.Ruzicka e A.K.Ghose, *Anal. Chim. Acta*, **100**, 151 (1978)
- 3 - Y.A.Zolotov, L.K.Shpigun, I.Y.Kolotyrykina, E.A.Novikov e O.V.Bazanova, *Anal. Chim. Acta*, **200**, 21 (1987)
- 4 - E.H.Hansen, A.K.Ghose e J.Ruzicka, *Analyst*, **102**, 705 (1977)
- 5 - M.G.Glaister, G.J.Moody e J.D.R.Thomas, *Analyst*, **110**, 113 (1985)
- 6 - G.B.Marshall e D.Midgley, *Analyst*, **108**, 701 (1983)
- 7 - E.H.Hansen, F.J.Krug, A.K.Ghose J.Ruzicka, *Analyst*, **102**, 714 (1977)
- 8 - J.Ruzicka, E.H.Hansen e E.A.Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, **88**, 1 (1977)
- 9 - M.Trojanowicz e W.Matuszewski, *Anal. Chim. Acta*, **138**, 71 (1982)
- 10 - W.Frenzel e P.Bratter, *Anal. Chim. Acta*, **185**, 127 (1986)
- 11 - L.Ilcheva, K.Cammann e T.Georgieva, *Analisis*, **16**, 101 (1988)
- 12 - T.P.Lynch, *Analyst*, **109**, 421 (1984)
- 13 - J.Slanina, W.A.Lingerak e F.Bakker, *Anal. Chim. Acta*, **117**, 91 (1980)
- 14 - F.Nyasulu, *Anal. Chim. Acta*, **220**, 287 (1989)

- 15 - W. Frenzel, *Analyst*, **113**, 1039 (1988)
- 16 - L. Risinger, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 509 (1986)
- 17 - T.J. Cardwell, R.W. Cattrall e P.C. Hauser, *Anal. Chem.*, **59**, 206 (1987)
- 18 - W. Frenzel e P. Bratter, *Anal. Chim. Acta*, **188**, 151 (1986)
- 19 - W. Frenzel e P. Bratter, *Anal. Chim. Acta*, **187**, 1 (1986)
- 20 - Y. Okobayashi, M. Hikawa, T. Nakagawa, H. Tanaka e M. Chikuwa, *Analyst*, **114**, 1267 (1989)
- 21 - W.J. Van Oort e J.J. Van Eerd, *Anal. Chim. Acta*, **155**, 21 (1983)
- 22 - E. Lindner, K. Tóth, J. Jeney, M. Horváth, E. Pungor, I. Bitter, B. Ágai e L. Toke, *Mikrochim. Acta*, **1**, 157 (1990)
- 23 - K. Brunt, *Anal. Chim. Acta*, **163**, 293 (1984)
- 24 - J.G. Douglas, *Anal. Chem.*, **61**, 922 (1988)
- 25 - L. Ilcheva, M. Trojanowicz e T.K. Vel Krawczyk, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **328**, 27 (1987)
- 26 - M. Trojanowicz, T.K. Krawczyk e W. Augustyniak, *Anal. Chim. Acta*, **207**, 325 (1988)
- 27 - H. Wada, T. Ozawa, G. Nakagawa, Y. Asano e S. Ito, *Anal. Chim. Acta*, **211**, 213 (1988)
- 28 - P.W. Alexander e J. Koopetngarm, *Anal. Chim. Acta*, **197**, 353 (1987)
- 29 - J. Ruzicka, E.H. Hansen e H. Mosbaek, *Anal. Chim. Acta*, **92**, 235 (1977)
- 30 - K. Stulík, *Analyst*, **114**, 1519 (1989)
- 31 - D.E. Davey, D.E. Mulcahy e G.R. O'Connell, *Anal. Lett.*, **19**, 1387 (1986)
- 32 - D.E. Davey, D.E. Mulcahy e G.R. O'Connell, *Talanta*, **37**, 313 (1990)
- 33 - D.E. Davey, D.E. Mulcahy e G.R. O'Connell, *Talanta*, **37**, 683 (1990)
- 34 - D. Gozzi e T. Ferri, *Anal. Chim. Acta*, **106**, 137 (1979)
- 35 - T. Wu, R.A. Durst, *Mikrochim. Acta*, **1**, 187 (1990)
- 36 - D.R. Turner, S. Knox, M. Whitfield, M. Santos, C. Pescada e M.L. Gonçalves, *Anal. Chim. Acta*, **226**, 239 (1989)
- 37 - K. Stulík, *Pure and Applied Chemistry*, **59**, 521 (1987)
- 38 - P. Peták e K. Stulík, *Anal. Chim. Acta*, **187**, 171 (1986)
- 39 - M. Trojanowicz, "Some Aspects of Application of Ion-Selective Electrode Detectors in Flow Analysis", em E. Pungor e I. Buzas (eds.), "Modern Trends in Analytical Chemistry - Electrochemical Detection in Flow Analysis", Elsevier, 1984, p. 189
- 40 - J.F. Coetzee e C.W. Gardner Jr., *Anal. Chem.*, **58**, 608 (1986)
- 41 - D.R. Turner, S. Knox, M. Whitfield, M. Santos, C. Pescada e M.L. Gonçalves, *Anal. Chim. Acta*, **226**, 229 (1989)
- 42 - J.W.B. Stewart, J. Ruzicka, H.B. Filho e E.A. Zagatto, *Anal. Chim. Acta*, **81**, 371 (1976)
- 43 - T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, P.J. Iles e I.C. Hamilton, *Anal. Chim. Acta*, **204**, 329 (1984)

- 44 - F. Cañete, A. Rios, M.D. Luque De Castro e M. Valcarcel, *Analyst*, **113**, 739 (1988)
- 45 - N. Ishibashi, T. Imato e K. Tsukiji, *Anal. Chim. Acta*, **190**, 185 (1986)
- 46 - P. Van Den Winkel, G. Backer, M. Vadeputte, L. Dryon e D.L. Massart, *Anal. Chim. Acta*, **145**, 207 (1983)
- 47 - T.E. Edmonds e G. Coutts, *Analyst*, **108**, 1013 (1983)
- 48 - S.F. Simpson e F.J. Holler, *Anal. Chem.*, **54**, 43 (1982)
- 49 - J. Fucskó, K. Tóth, E. Pungor, J. Kunovits e H. Puxbaum, *Anal. Chim. Acta*, **194**, 171 (1987)
- 50 - J.F. Van Staden, *Analyst*, **111**, 1231 (1986)
- 51 - J. Ruzicka, E.H. Hansen e A.K. Ghose, *Anal. Chem.*, **51**, 199 (1979)
- 52 - S. Alegret, A. Florido, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Talanta*, **36**, 825 (1989)
- 53 - S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli, J. Garcia-Raurich e E.M. Fabregas, *J. Pharm. & Biom. Anal.*, **6**, 749 (1988)
- 54 - E. Figuerola, A. Florido, M. Aguilar e J. De Pablo, *Anal. Chim. Acta*, **215**, 283 (1988)
- 55 - W.E. Van Der Linden e R. Oostervink, *Anal. Chim. Acta*, **101**, 419 (1978)
- 56 - K. Tóth, J. Fucskó, E. Lindner, Z.S. Fehér e E. Pungor, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 359 (1986)
- 57 - A.J. Frend, G.J. Moody, J.D.R. Thomas e B.J. Birch, *Analyst*, **108**, 1357 (1983)
- 58 - J. Alonso, J. Bartolí, J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 503 (1986)
- 59 - C. Hongbo, E.H. Hansen e J. Ruzicka, *Anal. Chim. Acta*, **169**, 209 (1985)
- 60 - W.N. Opycke, S.J. Parks e M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **155**, 11 (1983)
- 61 - M.E. Meyerhoff e P.M. Kovach, *J. Chem. Ed.*, **60**, 766 (1983)
- 62 - S. Alegret, J. Alonso, J. Bartroli e E.M. Fabregas, *Analyst*, **114**, 1443 (1989)
- 63 - Y.M. Fraticelli e M.E. Meyerhoff, *Anal. Chem.*, **53**, 992 (1981)
- 64 - M.E. Meyerhoff e Y.M. Fraticelli, *Anal. Lett.*, **14**, 415 (1981)
- 65 - G.B. Martin e M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **186**, 71 (1986)
- 66 - S. Alegret, J. Alonso, J. Bartolí, J.M. Paulis, J.L.F.C. Lima, *Anal. Chim. Acta*, **164**, 147 (1984)
- 67 - Q. Chang e M.E. Meyerhoff, *Anal. Chim. Acta*, **186**, 81 (1986)
- 68 - C.J. Dowle, G. Cooksey, J.M. Ottaway e W.C. Campbell, *Analyst*, **113**, 117 (1988)
- 69 - J.F. Van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **332**, 157 (1988)
- 70 - J.F. Van Staden, *Analyst*, **112**, 595 (1987)
- 71 - J.F. Van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **331**, 594 (1988)
- 72 - J.F. Van Staden, *Anal. Chim. Acta*, **179**, 407 (1986)
- 73 - J.F. Van Staden, *Anal. Lett.*, **19**, 1407 (1986)
- 74 - J.F. Van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **328**, 68 (1987)

- 75 - W.Frenzel, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **335**, 931 (1989)
76 - J.F.Van Staden e C.C.P.Wagener, *Anal. Chim. Acta*, **197**, 217 (1987)
77 - J.F.Van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **325**, 247 (1986)
78 - J.F.Van Staden, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **333**, 226 (1989)
79 - J.F.Van Staden, *Analyst*, **113**, 885 (1988)
80 - J.F.Van Staden, *Anal. Chim. Acta*, **219**, 55 (1989)
81 - J.A.Ortuño, M.C.Torrecillas e C.Sanchez-Pedreño, *Quim. Anal.*, **7**, 311 (1988)
82 - A.T.Haj-Hussein e G.D.Christian, *Anal. Lett.*, **19**, 825 (1986)
83 - J.Ruzicka e E.H.Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **161**, 1 (1984)
84 - A.S.Attiyat,G.D.Christian, M.J.Pugia e R.A.Bartsch, *Mikrochemical Journal*, **38**, 246 (1988)
85 - R.Y.Xie e G.D.Christian, *Anal. Chem.*, **58**, 1806 (1986)
86 - Z.N.Zhou, R.Y.Xie e G.D.Christian, *Anal. Lett.*, **19**, 1747 (1986)
87 - R.Y.Xie, V.P.Y.Gadzekpo, A.M.Kadry, Y.A.Ibrahim, J.Ruzicka e G.Christian, *Anal. Chim. Acta*, **184**, 259 (1986)
88 - P.C.Hauser, S.S.Tan, T.J.Cardwell, R.W.Catrrall e I.C.Hamilton, *Anal. Chim. Acta*, **221**, 139 (1989)
89 - P.C.Hauser, S.S.Tan, T.J.Cardwell, R.W.Catrrall e I.C.Hamilton, *Analyst*, **113**, 1551 (1988)
90 - S.Alegret, J.Alonso, J.Bartolí, J.L.F.C.Lima, A.A.S.C.Machado e J.M.Paulis, *Anal. Lett.*, **18**, 2291 (1985)
91 - S.Alegret e A.A.S.C.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 G.G.Guibault e M.Mascini (eds.), "Analytical Uses Of Immobilized Biological Compounds For Detection, Medical And Industrial Uses", Reidel, 1988, p.309
92 - G.J.Moody, B.B.Saad e J.D.R.Thomas, *Analyst*, **114**, 15 (1989)
93 - S.Alegret e E.M.Fabregas, *Biosensors*, **4**, 287 (1989)
94 - S.Alegret, J.Alonso, J.Bartolí, A.A.S.C.Machado, J.L.F.C.Lima e J.M.Paulis, *Quim. Anal.*, **6**, 278 (1987)
95 - B.A.Petersson, *Anal. Chim. Acta*, **209**, 239 (1988)
96 - T.K. vel Krawczyk, M.Trojanowicz e A.Hulanicki, *Chem. Anal.*, **33**, 69 (1988)
97 - J.Ruzicka, E.H.Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **114**, 19 (1980)
98 - E.A.Zagatto, B.F.Reis, H.Bergamin Filho e F.J.Krug, *Anal. Chim. Acta*, **109**, 45 (1979)
99 - M.D.L. De Castro e M.V. Cases, *Analyst*, **109**, 413 (1984)
100 - W.Frenzel, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329**, 698 (1988)
101 - W.Frenzel, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **329**, 668 (1988)
102 - K.S.Johnston e R.L.Petty, *Anal. Chem.*, **54**, 1185 (1982)
103 - H.L.Pardue e B.Fields, *Clin. Chem.*, **23**, 2189 (1977)

- 104 - A.U.Ramsing, J.Ruzicka e E.H.Hansen, *Anal. Chim. Acta*, **129**, 1 (1981)
105 - J.Ruzicka e E.H.Hansen, "Flow Injection Analysis", Wiley & Sons, New York, 1988, p.233
106 - "Annual Book of ASTM Standards", Vols. 11.01 a 11.04, ASTM, 1989
107 - H.Snell, T.S.Stevens e W.C.Baumann, *Anal. Chem.*, **47**, 1801 (1975)
108 - "Standard Test Method for Determination of Sulfuric Acid Mist in the Workplace Atmosphere (Ion Chromatography)", Method D4856-88, em "Annual Book of ASTM Standars", Vol. 11.03, ASTM, 1989, p.385
109 - "Standard Test Method for Anions in Water by Ion Chromatography", Method D4327-88, em "Annual Book of ASTM Standards", Vol. 11.01 ASTM, 1989, p.264

(Received 8 August 1991)