

References

- 1 - A. Zirino, Ch. 10 in "Marine Electrochemistry", M. Whitfield, J. Jagner (Ed), John Wiley and Sons, Chichester (1981).
- 2 - J. Davison, M. Whitfield, J. Electroanal. Chem. 75 763 (1977).
- 3 - H. Bilinski, R. Huston, W. Stumm, Anal. Chim. Acta 84 157 (1976).
- 4 - J. Davison, J. Electroanal. Chem. 87 395 (1978).
- 5 - J.D. DeFord, D.N. Hume, J. Am. Soc. 73 5321 (1951).
- 6 - A.M. Mota, J. Buffle, S.P. Kounaves, M.L. Gonçalves, Anal. Chim. Acta 172 13-30 (1985).
- 7 - J. Buffle, J. Electroanal. Chem. 125 273 (1981).
- 8 - I. Ruzic, Anal. Chim. Acta 140 99-113 (1982).
- 9 - A.M. Mota - Ph.D. thesis 1986
- 10 - H.P. Leeuwen, Analytical Chemistry 51 1322 (1979).

(Received 13 September 1985
in revised form 2 April 1986)

ELÉCTRODO SELECTIVO PARA CATIÃO POTÁSSIO COM SENSOR IMOBILIZADO EM PVC APLICADO A UM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA*

José L.F.C.Lima e Adélio A.S.C.Machado
C.I.Q.(U.P.), Departamento de Química, Faculdade de Ciências, 4000 Porto

RESUMO: Descreve-se uma nova técnica de construção de eléctrodos selectivos de membrana de PVC que consiste na formação desta sobre um suporte de resina condutora epoxi à base de prata. A técnica foi usada na montagem de um eléctrodo para catião potássio em que se utilizou o sensor Corning 477317. O estudo das características de resposta do eléctrodo mostrou que este apresenta qualidade semelhante à do eléctrodo de membrana de PVC de construção convencional (com solução e eléctrodo de referência internos) com o mesmo sensor, mas durabilidade apreciavelmente superior. Discutem-se as vantagens e desvantagens da técnica proposta sobre as técnicas de construção de eléctrodos de membrana de PVC anteriormente usadas (preparação de eléctrodos convencionais ou de "ho recoberto").

ABSTRACT: Potassium Ion Selective Electrode with a PVC Membrane Applied to a Conductive Epoxy Support. A new technique for the construction of "all solid state" PVC membrane electrodes which consists of direct formation of the membrane on a support of silver loaded conductive epoxi is described. The response characteristics of a potassium electrode with the Corning 477317 sensor prepared by this technique are presented. The electrode shows performance similar to the conventional (with internal solution) electrode with the same sensor, but longer durability. The advantages and shortcomings of the present construction technique over the procedures previously described for the assembly of PVC membrane electrodes (of conventional or "coated-wire" types) are discussed.

* Apresentado, em parte, à Quarta Reunião Nacional de Electroquímica, Braga, 1983, Comunicação C30.4 (ref.[1]).

INTRODUÇÃO

Em artigos anteriores, relatou-se o desenvolvimento, neste Departamento, de uma técnica de construção de eléctrodos selectivos de iões de membrana cristalina em que o sensor sólido é aplicado directamente sobre uma base de resina condutora, tendo-se construído eléctrodos com sensores de sais de prata [2-7] e de sais de mercúrio [8,9]. O trabalho foi ampliado com o objectivo de estudar a possibilidade de usar uma técnica semelhante para a construção de eléctrodos selectivos de condutor móvel com o permutador imobilizado em PVC (p.ex., ref. [10,11]), em que esta membrana plástica fosse suportada por uma base de resina condutora. Esta técnica de construção constituiria uma alternativa à preparação dos chamados eléctrodos de "fio recoberto" (p.ex., ref. [11]) havendo que avaliar as vantagens e limitações dos eléctrodos obtidos em relação não só a estes últimos mas também aos eléctrodos de membrana de PVC do tipo convencional, com solução e eléctrodo de referência internos [10]. Neste artigo, descreve-se a preparação de um eléctrodo selectivo para catião potássio construído pela técnica referida e apresentam-se os resultados obtidos na determinação experimental das suas características de resposta.

O catião potássio foi escolhido para experimentar a nova técnica de construção devido ao facto de os eléctrodos selectivos para o referido catião terem encontrado numerosas aplicações analíticas. Excluídos os eléctrodos de vidro e eléctrodos em que se usou como membranas sensoras hexacianoferrato(II) de potássio e zinco(II) disperso em PVC ou borracha de silicone [12] e um polímero iónico [13], os eléctrodos selectivos para catião potássio descritos na literatura são todos de condutor móvel e, em grande parte dos casos, o sensor foi disperso em membrana de PVC. Nestes eléctrodos foram usados diversos sensores: tetrafenilborato de potássio [14-15], tetra- ρ -clorofenilborato de potássio [16-21], poliéteres macrocíclicos [22-37], nonactina [38-40] e valinomicina [20,25,27-29,41-75]. Este último sensor permite máxima selectividade do eléctrodo relativamente a catião sódio e, por isso, tem sido o mais estudado. Tentativas no sentido de encontrar, no campo dos poliéteres macrocíclicos, sensores mais selectivos (e de mais fácil síntese e, portanto, mais baratos), só muito recentemente tiveram um relativo êxito quando se verificou que certos compostos do tipo *bis*-macrociclo com o grupo benzeno-15-coroa-5 [30-32,35,36] e o composto naftalo-15-coroa-5 [34,37] permitem atingir selectividades próximas da valinomicina. No entanto, tanto quanto se sabe, estes sensores não são ainda adquiríveis comercialmente.

Na construção do presente eléctrodo, optou-se por usar como sensor a solução comercial da marca Corning, ref. 477317, que é constituída por tetra- ρ -clorofenilborato de potássio dissolvido numa mistura 1:1 de 4-hexilnitrobenzeno e 3,4-dimetilnitrobenzeno [18]. Esta escolha resultou de se ter uma amostra daquele sensor imediatamente disponível, de ele ser constituído por compostos mais económicos que a valinomicina e de ter sido usado por THOMAS E COL. [18,10] na construção de um eléctrodo de membrana de PVC com solução e eléctrodo de referência internos, pelo que a disponibilidade de dados [18] sobre as características de resposta respectivas permitiria desde logo comparações e conclusões sobre a eficácia da técnica proposta.

PARTE EXPERIMENTAL

Aparelhagem e eléctrodos

As medições de diferença de potencial foram realizadas com decimilivoltímetros Orion 811 (com comutador 605) e Metrohm 654 (com comutador de construção própria [76-77]) e, nas determinações de velocidade de resposta, usou-se um decimilivoltímetro Radiometer PHM64 (com registador Servograph REC61). O restante equipamento utilizado foi referido em trabalhos anteriores [2-9].

O compartimento exterior dos eléctrodos de referência (Orion 90-02-00 ou Radiometer K711) foi enchido com solução de nitrato de amónio 0,1 M.

Reagentes e soluções

Usaram-se reagentes de qualidade "p.a." ou semelhante. As séries de soluções padrões foram obtidas por diluições sucessivas de uma solução padrão mais concentrada, em geral preparada por pesagem de reagente sólido. A água foi desionizada em colunas em série de resinas aniónicas e cationicas e, seguidamente, bidestilada em quartzo.

Construção dos eléctrodos

Os corpos dos eléctrodos, com o suporte de resina condutora e o cabo para estabelecimento da ligação eléctrica, foram preparados como anteriormente, na construção de eléctrodos selectivos de membrana cristalina [2,4,5], a partir de tubos de perspex (diâmetros: interno, 0,8 cm; externo, 1 cm; comprimento, 15 cm); usou-se uma camada de resina epoxi à base de prata (EPO-TEK 410, da Epoxy Technology Inc.) de cerca de 0,7 cm de espessura.

Na superfície da resina escavou-se uma cavidade cilíndrica, de cerca de 1 mm de profundidade, para aplicação da membrana de PVC (fig. 1a). Esta operação foi realizada com o corpo do eléctrodo invertido na posição vertical e consistiu em depositar na cavidade, gota a gota, uma solução de sensor e PVC em tetraidrofurano (THF) e deixar evaporar este solvente, à temperatura ambiente, para formar a membrana sólida, tendo sido repetida o número de vezes necessárias para esta preencher completamente a cavidade (geralmente 6 ou 7). Após quatro ou cinco aplicações, ocorreu geralmente a formação de uma pequena cavidade no centro da membrana, a qual foi eliminada por aplicação nela das últimas porções de solução. Embora a existência da referida cavidade não afectasse significativamente as características de resposta

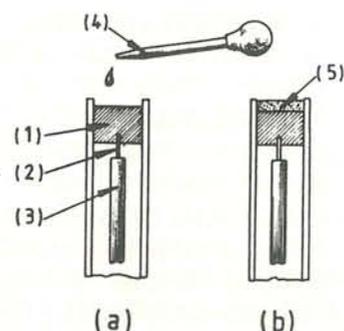


Fig.1 - Construção do eléctrodo: (a) Corpo com suporte; (b) Eléctrodo completo
 1) Suporte de resina condutora; 2) Contacto; 3) Cabo blindado,
 4) Solução (sensor e PVC em THF); 5) Membrana de PVC

dos eléctrodos, ela tenderia a reter bolhas de ar à superfície da membrana quando se imergia o eléctrodo numa solução, o que diminuía a velocidade de resposta. Uma vez terminada a construção (fig.1b), o eléctrodo foi deixado ao ar cerca de 12 horas, para garantir a evaporação completa do THF e, seguidamente, mergulhado durante 24 horas numa solução de nitrato de potássio 0,1 M para condicionamento.

A solução utilizada para activar o eléctrodo foi preparada por dissolução de PVC (0,32 g) em THF (12 cm³) e posterior adição do sensor Corning ref.477317 (0,8 cm³); esta quantidade de solução foi suficiente para preparar cerca de 20 unidades do eléctrodo. Pequenas oscilações em torno das quantidades de reagentes indicadas não provocaram alterações nitidas nas características de resposta dos eléctrodos.

Quando as unidades perderam as características de funcionamento, foram reactivadas por aplicação de uma nova membrana, pelo mesmo processo, depois de retirada a membrana gasta e de limpa a superfície da resina condutora.

Avaliação dos eléctrodos

A avaliação das características de resposta foi realizada por técnicas já descritas [2-9], à temperatura de 25,0 ± 0,2 °C. As determinações dos parâmetros característicos das calibrações (pelo método das soluções separadas) e de velocidade de resposta foram realizadas em soluções puras de nitrato de potássio. No traçado dos diagramas de Reilley usaram-se soluções deste mesmo sal, tendo o pH sido aumentado por meio de adição de uma solução de hidróxido de lítio, utilizada devido à baixa interferência deste catião no eléctrodo; o ajuste inicial do pH foi feito com uma solução de cloreto de hidrogénio.

Os coeficientes de selectividade potenciométricos foram determinados pelo método das soluções separadas, sendo as medições realizadas sucessivamente a três níveis de concentração em soluções de nitrato de potássio (o que permitiu obter o valor do declive a usar nos cálculos) e, depois, em soluções do interferente. Estas medições foram repetidas após o eléctrodo ter sido condicionado por imersão em solução de nitrato de potássio 0,1 M durante uma hora (ou mais tempo, se necessário para reproduzir o declive da calibração em resposta a catião potássio). Nas experiências com cada interferente usaram-se unidades com membranas novas, não usadas anteriormente em determinações com outras espécies. No caso de interferentes fortes (catiões cobre(II) e zinco(II)), em que se não conseguiu recuperar as membranas, estas foram substituídas após cada determinação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Características das curvas de calibração

Na fig. 2 e Tabela 1 são apresentados resultados típicos dos que foram obtidos em calibrações repetidas de diversas unidades construídas, com soluções puras de nitrato de potássio, ao longo do tempo de vida.

Reprodutibilidade entre diferentes unidades e estabilidade de resposta. Quanto ao comportamento individual de cada uma das unidades, estas apresentaram, durante os primeiros oito dias, um deslizamento dos valores de potencial, embora o valor do declive se mantivesse constante; seguiu-se um período em que os valores dos potenciais se mantiveram aproximadamente constantes. Quando vários eléctrodos foram mergulhados numa mesma solução de catião potássio e se mediram os respectivos potenciais com respeito a um mesmo eléctrodo de referência, observaram-se diferenças de até 30 mV entre as respostas das diferentes unidades. Se se admitir para os eléctrodos de resina condutora um mecanismo de funcionamento semelhante ao proposto [78,79] para os eléctrodos de fio recoberto, este comportamento pode ser explicado por diferenças nos potenciais de referência internos, estabelecidos na interface da resina condutora com a membrana de PVC, pois tais potenciais

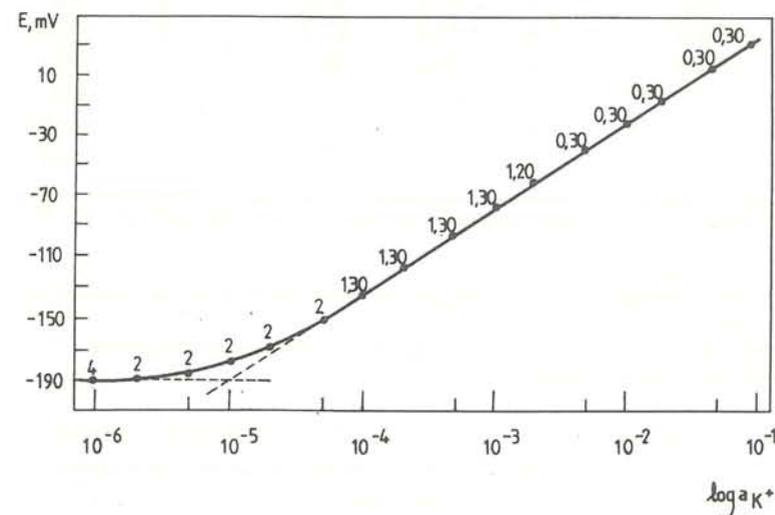


Fig.2 - Calibração do eléctrodo construído
 Os números indicam o intervalo de tempo (min.) necessário para se atingir um potencial estável a menos de 0,5 mV

Tabela 1 - Avaliação da variação com o tempo das respostas a catião potássio de duas unidades do eléctrodo descrito^a

Tempo (dias)	Unidade A			Unidade B		
	S ^b	R ^c	E _{10⁻³} ^d	S ^b	R ^c	E _{10⁻³} ^d
3	56,7	0,99996	-78,5	56,3	0,99997	-65,5
3	56,3	7	-78,3	55,7	5	-66,0
4	56,2	2	-82,6	55,5	9	-68,0
4	55,7	8	-82,6	55,5	8	-69,8
5	56,2	1	-88,1	56,3	5	-70,3
5	56,2	6	-89,0	56,6	3	-70,7
7	56,8	8	-87,4	56,7	0	-67,0
7	56,6	0	-87,5	56,6	0	-67,1
10	56,3	0	-68,4	56,1	3	-48,6
10	56,0	8	-68,4	55,9	8	-48,3
11	56,4	8	-68,3	55,9	74	-48,0
11	56,5	7	-69,3	56,3	8	-49,8
12	56,3	4	-68,6	55,7	8	-50,1
12	56,2	1	-71,1	56,3	1	-51,8
13	56,2	1	-68,8	55,7	9	-47,9
13	56,0	9	-68,0	56,0	7	-48,7
14	56,1	2	-66,6	55,6	76	-45,7
14	55,7	4	-67,0	55,9	8	-46,2
18	53,9	2	-60,4	53,4	0	-39,4
18	54,1	0	-60,8	53,6	0	-40,9
19	55,3	9	-64,4	53,7	7	-44,6
19	55,1	8	-64,2	53,3	9	-44,2

a) Ensaio em soluções puras de nitrato de potássio no intervalo de concentrações de $1,0 \times 10^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-4}$ M.

b) Declive, mV/década.

c) Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor apresentam-se apenas os algarismos diferentes de 9.

d) Respostas lidas da calibração (para concentração $1,0 \times 10^{-3}$ M), em mV, relativas ao eléctrodo de referência utilizado.

são definidos de forma imprecisa. O potencial interno é estabelecido à custa do par conjugado oxigénio/água [78,79] em contacto com a prata metálica da resina. O período de instabilidade inicial, por exemplo, corresponde a atingir-se quantidades relativas estáveis de oxigénio e água na face interior da membrana de PVC.

Este comportamento dos eléctrodos não implica qualquer limitação à sua utilização para fins analíticos, já que, para cada unidade, a reprodutibilidade dos valores de potencial ao longo de um dia de trabalho é inferior a 1 mV. A reprodutibilidade dos valores dos potenciais diminui quando os eléctrodos são utilizados na presença de interferentes, mesmo após terem sido condicionados, de novo, durante algum tempo, em soluções de catião potássio (ver adiante).

Limite inferior de resposta linear e limite inferior de detecção. As curvas de calibração permitem concluir que, para o presente eléctrodo, o limite inferior de resposta linear é de cerca de 5×10^{-5} M e o limite inferior de detecção é de cerca de 10^{-5} M (fig. 2). Não se observou qualquer variação destes parâmetros ao longo da vida dos eléctrodos: um conjunto destes, ensaiados quase diariamente ao longo do seu tempo de vida (ver adiante), apresentou sempre os mesmos valores para os parâmetros.

O valor obtido para o limite inferior de resposta linear do eléctrodo sensível a catião potássio construído neste trabalho é melhor que os obtidos para outros eléctrodos, construídos por outros processos, mas que usam também o tetra-*p*-clorofenilborato de potássio como sensor, designadamente o valor de cerca de 10^{-4} M, referido por THOMAS E COL. [18] e por OEHME E SIMON [20] e o de 5×10^{-4} M, indicado por BAUM E LYNN [19]. Estes valores, superiores ao obtido no presente trabalho, poderão resultar de estes autores terem usado eléctrodos de referência sem dupla junção e ocorrer, por isso, contaminação das soluções, significativa quando as concentrações do ião principal são muito baixas. Este risco é, aliás, reconhecido em [19] onde se diz terem as medições de diferença de potencial sido efectuadas sem agitar a solução para não aumentar a contaminação desta pelo eléctrodo saturado de calomelanos utilizado no ensaio.

O valor do limite inferior de resposta linear do presente eléctrodo é menor que os dos eléctrodos que usam o tetrafenilborato de potássio como sensor, que apresentam valores de $2-3 \times 10^{-4}$ M [14,15], mas superior aos dos que utilizam valinomicina (por exemplo, [20,41,43,44,49,53]) ou éteres coroa adequados [30-32,34], que apresentam uma zona de resposta linear que se estende até cerca de 10^{-5} M.

Declive. O valor deste parâmetro para o eléctrodo construído é de cerca de 56 mV por década de concentração; o valor não variou significativamente de unidade para unidade e manteve-se sem grandes alterações durante toda a vida dos eléctrodos (Tabela 1). Este comporta-

mento é superior ao de alguns eléctrodos comerciais de utilização bastante generalizada, nomeadamente os de marca Philips 561K e Orion 93-19, cujos fabricantes prevêm, respectivamente, valores e oscilações de 56 ± 3 mV por década [80] e 56 ± 2 mV por década [81].

A diminuição do declive constitui um sintoma de que a membrana começa a perder as suas características de resposta, o que é devido à perda de sensor, como foi comprovado experimentalmente por THOMAS E COL. [18], para um eléctrodo construído pelo processo convencional, com o mesmo sensor.

Tempo de vida

Os resultados típicos contidos na Tabela I representam o comportamento de bastantes unidades construídas durante este trabalho, os quais permitem concluir que o tempo de vida do presente eléctrodo oscila entre quinze e vinte dias. As ligeiras diferenças de durabilidade entre as várias unidades são atribuíveis às diferenças de profundidade das cavidades talhadas no suporte de resina condutora, que originam variações na espessura da membrana e, conseqüentemente, da respectiva quantidade de sensor. O tempo de vida destes eléctrodos, relativamente curto, não constitui qualquer limitação à sua utilização porque o processo de construção permite uma fácil substituição da membrana.

No seu estudo sobre a construção de eléctrodos com este sensor, pelo processo agora considerado convencional, THOMAS E COL. [18] construíram unidades com diferentes proporções de permutador e PVC na membrana (menor, igual e maior que a usada neste trabalho) e verificaram que a sua durabilidade era diferente (para a proporção usada neste trabalho, o tempo de vida era apenas de quatro a oito dias). Pode-se concluir, portanto, que o processo de construção presentemente descrito origina eléctrodos de vida mais longa que os eléctrodos com solução de referência interna. Este facto é compreensível porque a perda de sensor disperso na membrana de PVC, neste último tipo de eléctrodos, ocorre pelas duas faces da membrana, ao passo que nos eléctrodos com suporte de resina condutora não há perdas pela sua face interior. Além disso, nos eléctrodos de construção convencional, admitindo que o nível da solução interna é superior ao da externa, ocorrerá uma diferença de pressão que impulsiona o sensor a perder-se para esta última.

Características dinâmicas de resposta

Para os ensaios efectuados em condições dinâmicas, isto é, em que se mantém o eléctrodo mergulhado numa solução e se altera progressivamente a respectiva concentração do ião principal, se a alteração for no sentido crescente e na zona de resposta nernstiana, o potencial dos eléctrodos demora cerca de meio minuto a atingir um valor constante (a menos de $\pm 0,2$ mV). A fig. 3 reproduz o registo automático das variações de potencial de um eléctrodo em experiências deste tipo. Foram, por vezes, observadas pequenas subidas de potencial, aparentemente anormais, antes da respectiva estabilização; isto deve-se, a aumentos localizados de concentração, no momento da adição da solução mais concentrada, que o eléctrodo detecta e acompanha, devido à sua elevada velocidade de resposta.

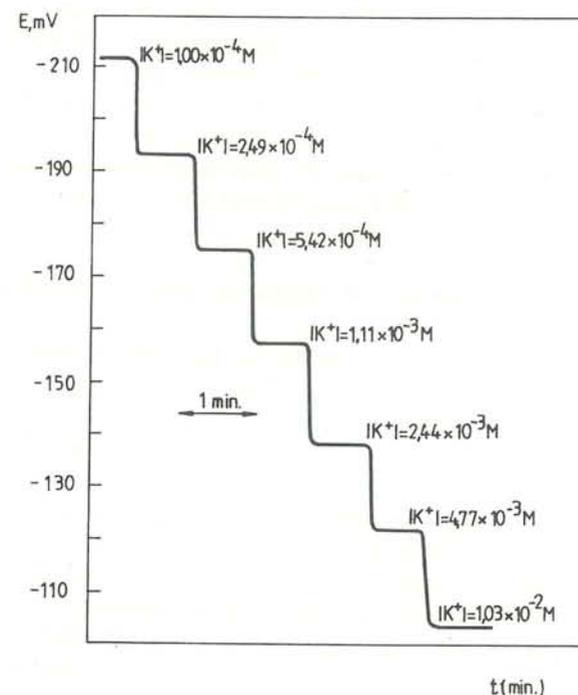


Fig. 3 - Registo de tempos de resposta do eléctrodo construído

Noutras condições experimentais, a velocidade de resposta dos eléctrodos não é tão rápida, designadamente quando as variações ocorrem no sentido decrescente das concentrações ou na zona de resposta não nernstiana, ou quando se efectuam determinações pelo método das soluções separadas. Estas duas últimas situações podem ser ilustradas pelos resultados incluídos na fig. 2, onde se registam, para cada ponto da curva de calibração, os intervalos de tempo que foi necessário aguardar para o eléctrodo atingir um potencial estável (a menos de ± 0.5 mV); conclui-se que a velocidade de resposta é de cerca de dois minutos para concentrações inferiores mas próximas do limite inferior de resposta linear, e de cerca de um minuto para soluções de concentração superior.

Não se encontram na literatura valores que permitam estabelecer comparações detalhadas entre a velocidade de resposta dos eléctrodos descritos neste trabalho e outros eléctrodos sensíveis ao catião potássio com o sensor usado no presente eléctrodo. Os valores registados por THOMAS E COL. [18] para o tempo de estabilização dos potenciais correspondentes aos pontos experimentais do traçado de uma recta de calibração do eléctrodo convencional não diferem significativamente dos obtidos neste trabalho em idêntico traçado (fig. 2); contudo, esta última comparação deve ser encarada com reservas, uma vez que os autores não indicam claramente qual o critério de estabilidade utilizado para a determinação do tempo de resposta.

Influência do pH na resposta dos eléctrodos

O traçado dos diagramas de Reilley para soluções de diferentes concentrações de catião potássio mostra que os eléctrodos construídos apresentam uma extensa zona em que as variações de pH da solução não provocam alteração do respectivo potencial (fig. 4); essa zona é quase independente da concentração do catião potássio. O limite superior do patamar operacional ocorre aproximadamente a $\text{pH} = 11$ e é praticamente independente da concentração de catião potássio, enquanto que o limite inferior ocorre a $\text{pH} = 3,5$ quando a concentração do catião potássio é da ordem de 10^{-2} ou 10^{-3} M e a $\text{pH} = 4,5$ para uma concentração de 10^{-4} M.

Este comportamento é análogo ao obtido [18] para eléctrodos com solução de referência interna com o mesmo sensor que se utilizou neste trabalho, cujo patamar operacional se estende de 3 a 12 unidades de pH para uma solução 0,1 M do ião principal; contudo, o diagrama de Reilley apresentado em [18] mostra oscilações acentuadas de potencial ao longo da

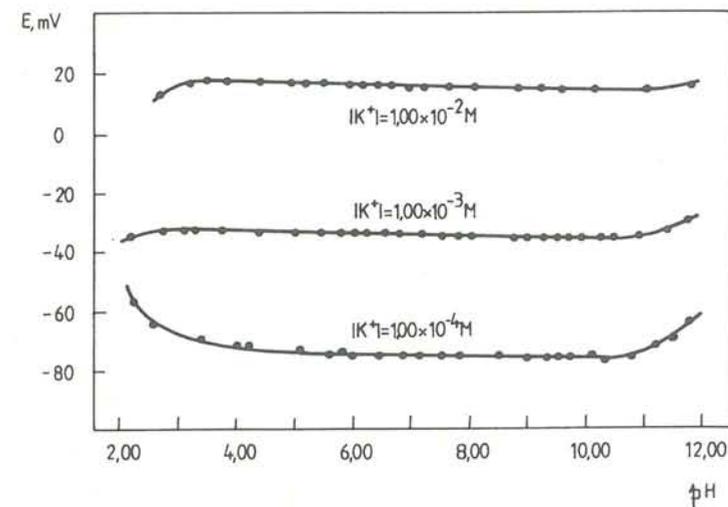


Fig. 4 - Diagrama de Reilley para o eléctrodo construído

zona que se terá de considerar como sendo aquele patamar. Um eléctrodo de marca Corning, em que o sensor é suportado numa placa porosa, apresentou, também, numa zona restrita de pH entre 3 e 9 unidades, um comportamento semelhante ao do eléctrodo aqui descrito. Quanto à extensão do patamar operacional, não pareceram observar-se grandes diferenças entre os eléctrodos construídos com tetra-*p*-clorofenilborato ou valinomicina (por exemplo [41, 49, 50]) como sensores.

Interferências

Interferências catiónicas. As determinações de coeficientes de selectividade potenciométricos referentes a interferências de catiões foram efectuadas pelo método das soluções separadas, para diversos valores de concentração (Tabela 2). Observou-se, invariavelmente, um decréscimo dos valores dos coeficientes com a diminuição da concentração.

Os valores obtidos permitem prever, para o eléctrodo construído, aplicações analíticas variadas que, no entanto, terão de ser consideradas com cuidado devido às interferências. Como seria de esperar, o valor

do coeficiente de selectividade relativamente à interferência para catião sódio não é suficientemente baixo para possibilitar a sua utilização, sem restrições, em situações em que a concentração deste anião seja muito elevada, como é o caso, por exemplo, do soro sanguíneo.

Há outros resultados contidos na Tabela 2 que merecem comentários. Por exemplo, obteve-se um valor elevado para a interferência do catião tálio(I), provavelmente devido à formação do tetra-*p*-clorofenilborato de tálio(I). Por outro lado, os valores obtidos para os coeficientes de selectividade potenciométricos relativamente aos catiões cobre(II) e zinco(II), por serem muito pequenos, podem induzir em erro quanto à importância das interferências destas espécies. Efectivamente, quando unidades dos eléctrodos foram postas em contacto com soluções de um destes catiões, a qualidade da sua resposta foi bastante afectada: as unidades só recuperaram as características de funcionamento depois de um condicionamento muito prolongado, o que sugere uma influência significativa de factores cinéticos. Esta característica, particularmente interessante, não parece ter sido detectada para outros eléctrodos com o mesmo sensor, embora um efeito semelhante tenha sido observado por FREISER E COL. [53] para um eléctrodo de fio de platina recoberto com sensor de valinomicina dispersa em PVC. Não se pode, porém, estabelecer grande paralelismo entre os dois casos, uma vez que há diferenças nos sensores e nos solventes mediadores utilizados e, ainda, nos suportes usados na construção.

Relativamente às restantes espécies interferentes, verificou-se que as unidades ensaiadas, depois de condicionadas cerca de meia hora numa solução do catião principal, recuperaram muito razoavelmente as suas características de resposta; por exemplo, as diferenças observadas nas rectas de calibração traçadas antes e depois do eléctrodo ser posto em contacto com as soluções das espécies interferentes foram apenas de 3 ou 4 mV.

Na Tabela 3 comparam-se os valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos obtidos para o eléctrodo descrito com os recolhidos da literatura para outros eléctrodos selectivos para catião potássio com o mesmo tipo de sensor; pode-se concluir que a selectividade do presente eléctrodo relativamente aos aniões ensaiados é semelhante, ou mesmo melhor, que a obtida com os outros eléctrodos. Em particular, os valores encontrados são semelhantes aos relatados por THOMAS E COL. [18] para um eléctrodo convencional com o mesmo sensor, o que mostra que a selectividade não é substancialmente alterada pelo processo de aplicação da membrana de PVC, ao contrário do que tem sido sugerido (por exemplo [14]).

Tabela 2 - Coeficientes de selectividade potenciométricos ($\log K_{K,X}^{POT}$) para o eléctrodo descrito^a

X	Concentração (M)		
	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹
H ⁺	-1,39±0,08	-1,87±0,03	-1,98±0,02
Li ⁺	-1,87±0,02	-2,65±0,06	-3,01±0,08
Na ⁺	-1,53±0,05	-2,00±0,04	-2,10±0,04
NH ₄ ⁺	-0,63±0,07	-0,71±0,01	-0,71±0,01
Tl ⁺	+1,36±0,02	+1,35±0,02	+1,28±0,02
Mg ²⁺	-2,96±0,04	-3,21±0,06	-3,29±0,06
Ca ²⁺	-2,77±0,06	-2,96±0,07	-3,02±0,08
Sr ²⁺	-2,71±0,06	-2,92±0,07	-2,97±0,08
Ba ²⁺	-2,53±0,06	-2,65±0,06	-2,62±0,06
Ni ²⁺	-3,01±0,03	-3,24±0,04	-3,23±0,05
Cu ²⁺ b	-2,43±0,07	-2,71±0,09	-2,9 ± 0,1
Zn ²⁺ b	-3,08±0,09	-3,4 ± 0,1	-3,5 ± 0,1

a) Determinações efectuadas pelo método das soluções separadas, à concentração indicada quer para o interferente quer para o anião principal; os valores são a média de 8 valores obtidos em determinações repetidas com 4 eléctrodos, excepto para os casos indicados^b.

b) Valor médio de 8 valores obtidos com 8 eléctrodos.

Interferências aniónicas. Além do estudo da extensão das interferências catiónicas, que são de esperar num eléctrodo sensível a uma espécie catiónica, estudou-se, também, o eventual efeito de espécies aniónicas na resposta do eléctrodo. Para isso, efectuou-se o traçado de uma recta de calibração à custa de diversas soluções, preparadas a partir de diferentes sais de potássio (fig. 5). Não se detectou, para as condições experimentais utilizadas, qualquer efeito anómalo: o eléctrodo apresentou comportamento nernstiano num intervalo de concentrações semelhante ao

Tabela 3 - Comparação dos valores dos coeficientes de selectividade potenciométricos ($K_{K,X}^{POT}$) com os referidos na literatura

Ref	X					
	Li ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺
a	9,0x10 ⁻⁴	7,9x10 ⁻³	1,9x10 ⁻¹	5,1x10 ⁻⁴	1,0x10 ⁻³	2,4x10 ⁻³
[14] b	2,8x10 ⁻²		5 x10 ⁻³	~ 10 ⁻⁴		
[15] c	6,0x10 ⁻³	4,4x10 ⁻²	3,7x10 ⁻¹	2,6x10 ⁻⁴	4,6x10 ⁻⁴	7,6x10 ⁻³
[16] d		1,1x10 ⁻²				
[17] e		~ 2x10 ⁻²			~ 2x10 ⁻³	
[18] f	8,2x10 ⁻²	5,0x10 ⁻²	4,1x10 ⁻¹	8,0x10 ⁻⁴	2,4x10 ⁻²	1,3x10 ⁻²
	(10 ⁻¹ M)	(10 ⁻¹ M)	(10 ⁻² M)	(10 ⁰ M)	(10 ⁻² M)	(5x10 ⁻³ M)
[20] g		~ 10 ⁻²				

- a) Presente trabalho; valores recolhidos da tabela 4, referentes à concentração 0,1 M.
- b) Sensor de tetrafenilborato de potássio e 3-nitro-*p*-xileno em PVC; método das soluções misturadas, concentração fixa de catião potássio não especificada.
- c) Sensor de tetrafenilborato de potássio em nitrobenzeno; método das soluções separadas (0,1 M).
- d) Sensor de tetra-*p*-clorofenilborato de potássio; método das soluções separadas (0,01 M).
- e) Sensor da marca Corning 477317 em microeléctrodo; método das soluções misturadas, sem especificações (I = 0,1 M).
- f) Sensor da marca Corning 477317 em PVC; método das soluções misturadas, diferentes concentrações fixadas para o interferente, indicadas entre parêntesis.
- g) Sensor de tetra-*p*-clorofenilborato de potássio em 2,3-dimetilnitrobenzeno, em microeléctrodo; método das soluções separadas (0,1 M).

obtido quando a calibração foi realizada sempre com soluções puras de nitrato de potássio e com coeficiente de correlação semelhante. A velocidade e estabilidade de resposta obtidas nos dois casos foram, também, semelhantes. Este comportamento é análogo ao que foi encontrado por THOMAS E COL [18] na calibração, com soluções de cloreto de potássio, sulfato de potássio e nitrato de potássio, do eléctrodo por eles construído com o mesmo sensor que se usou no presente estudo.

Com eléctrodos com sensor de valinomicina, experiências

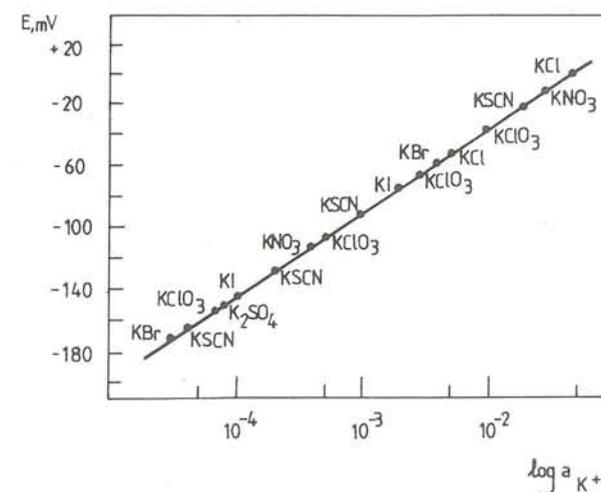


Fig.5 - Calibração do eléctrodo construído com soluções de diferentes sais de potássio

deste tipo [48,51] mostraram que aniões lipofílicos, como, por exemplo, o picrato e o tiocianato, interferem na resposta do eléctrodo. O fenómeno deve-se ao facto de estes aniões penetrarem na membrana; o efeito pode ser minorado pela incorporação nesta de um outro anião lipofílico, como, por exemplo, o tetrafenilborato, mas este procedimento tem o inconveniente de provocar um abaixamento de selectividade relativamente ao catião sódio.

CONCLUSÕES

A técnica apresentada para a construção de eléctrodos selectivos com membrana de PVC permitiu obter, com um sensor baseado no tetra-*p*-clorofenilborato de potássio, um eléctrodo selectivo para este catião, com características de funcionamento que competem favoravelmente com as do eléctrodo com eléctrodo de referência e solução interna, construído por THOMAS E COL [18] pelo processo convencional. Em termos globais, uma das vantagens que a técnica de construção agora desenvolvida apresenta sobre este último processo é justamente não utilizar solução de referência interna: as unidades são mais robustas e de mais fácil manuseamento, pois podem ser usadas (e transportadas) em qualquer posição e não apenas na vertical. Além disso, a durabilidade dos eléctrodos preparados pelo presente processo mostrou-se apreciavelmente superior à dos eléctrodos com solução interna. No entanto, os eléctrodos com membrana de

PVC aplicada sobre resina condutora, apresentam, como desvantagem relativamente a estes últimos, uma maior instabilidade de potencial de resposta ao longo do tempo. Este facto, no entanto, não impede a sua utilização nas mais diversas aplicações analíticas.

Em relação aos eléctrodos de "fio recoberto", o processo de construção apresentado parece conduzir a unidades mais resistentes e de manipulação menos delicada, pois a aderência da membrana de PVC ao suporte de resina condutora e ao perspex é boa e não se põe o problema de isolar qualquer superfície de condutor metálico não recoberto.

A técnica apresentada é mais barata que as de construção de eléctrodos quer com referência interna quer de "fio recoberto" pois produz economia quer de sensor e solvente mediador (por não envolver perdas de membrana de PVC, como no caso da construção dos eléctrodos de construção convencional, ou necessidade de utilização de excesso de solução, como no caso dos eléctrodos de "fio recoberto"), quer de outros materiais (pois não requer materiais dispendiosos, nomeadamente fio de platina). A facilidade com que a membrana de PVC pode ser substituída quando exausta ou deteriorada também merece realce, bem como o facto de o corpo do eléctrodo com o suporte poder ser reutilizado na construção de sucessivas unidades.

Contudo, a característica mais vantajosa da presente técnica de construção é a possibilidade de se construírem unidades de formas ou tamanhos não convencionais, por exemplo, eléctrodos tubulares de fluxo contínuo para aplicação em análise por injeção em fluxo [82-84] ou unidades de tamanho reduzido para microdeterminações.

O processo de construção proposto tem, em princípio, aplicação geral, já que a escolha do sensor imobilizado na membrana de PVC é o factor mais importante na determinação da selectividade de resposta do eléctrodo. No entanto, poderão surgir limitações se ocorrer interacção do suporte de resina condutora, nomeadamente da prata metálica contida nesta, com as espécies constituintes do sistema sensor. Impõe-se, também, confirmar se a durabilidade das unidades construídas pela presente técnica é sempre superior (e em que extensão) à dos eléctrodos de membrana de PVC com referência interna. Por estas razões, está a desenvolver-se trabalho de avaliação de outros eléctrodos selectivos de membrana de PVC construídos segundo este processo para se poder concretizar uma cabal apreciação dele (p.ex., ref. [85-87]).

AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao INIC a concessão de verbas para equipamento e despesas correntes à

Linha 4A, Construção e Aplicações de Eléctrodos Selectivos de Iões, do CIQ(UP). Agradece-se ao Dr. J. D. R. Thomas, do UWIST, Cardiff, Wales, UK, diversas discussões havidas sobre este trabalho. Agradece-se aos Srs. António J. T. Sousa e D. M. Isabel R. G. F. Sampaio a colaboração prestada na execução de trabalhos laboratoriais de rotina.

BIBLIOGRAFIA

1. J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, "Resumos das Comunicações à Quarta Reunião Nacional de Electroquímica", Braga (1983), Comunicação C30.4
2. J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Rev.Port.Quím.*, **21**, 15 (1979)
3. J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Rev.Port.Quím.*, **21**, 153 (1979)
4. J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, em Albeiges, J. (Ed.), "Analytical Techniques in Environmental Chemistry", Vol. 2, Pergamon Press (1982), p. 419
5. J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Rev.Port.Quím.*, **24**, 156 (1982)
6. M.G.P. da Silva, J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Portugaliae Electrochim. Acta*, **2**, 29 (1984)
7. J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Rev.Port.Quím.*, submetido (1985)
8. J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Analyst*, aceite (1985)
9. J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Portugaliae Electrochim. Acta*, submetido (1985)
10. G.J. Moody e J.D.R. Thomas, "Poly(Vinyl Chloride) Matrix Membrane Ion-Selective Electrodes", em H. Freiser (Ed.), "Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry", Vol. 1, Plenum Press, Nova Iorque (1978), p. 287
11. H. Freiser, "Coated Wire Ion-Selective Electrodes", em H. Freiser (Ed.), "Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry", Vol. 2, Plenum Press, Nova Iorque (1980), p. 85
12. A.G. Fogg, A.S. Pathan e D.T. Burns, *Anal. Lett.*, **7**, 539 (1974)
13. C.R. Martin e H. Freiser, *Anal. Chem.*, **53**, 902 (1981)
14. E. Hopirtean, C. Litanu e E. Stefaniga, *Rev. Roum. Chim.*, **19**, 1651 (1974)
15. A. Tateda, A. Matsuzawa e T. Suenaga, *Memoirs of the Faculty of Science, Kyushu University, C. Chemistry*, **9**, 9 (1974)
16. W.M. Wise, M.J. Kurey e G. Baum, *Clin. Chem.*, **16**, 103 (1971)
17. J.L. Walker Jr., *Anal. Chem.*, **43**, 89A (1970)
18. J.E.W. Davies, G.J. Moody, W.M. Price e J.D.R. Thomas, *Lab. Practice*, **22**, 20 (1973)
19. G. Baum e M. Lynn, *Anal. Chim. Acta.*, **65**, 393 (1973)
20. M. Oehme e W. Simon, *Anal. Chim. Acta.*, **86**, 21 (1976)
21. A. Haemmerli, J.I. Janata e H.M. Brown, *Anal. Chem.*, **52**, 1179 (1980)
22. G.A. Rechnitz e E. Eyal, *Anal. Chem.*, **44**, 370 (1972)
23. O. Ryba, F. Knizakova e J. Petranec, *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **38**, 497 (1973)
24. O. Ryba e J. Petranec, *J. Electroanal. Chem.*, **44**, 425 (1973)
25. M. Semler e H. Adametzova, *J. Electroanal. Chem.*, **56**, 155 (1974)
26. J. Petranec e O. Ryba, *Anal. Chim. Acta.*, **72**, 375 (1974)
27. M. Mascini e F. Pallozzi, *Anal. Chim. Acta.*, **73**, 375 (1974)
28. O. Ryba e J. Petranec, *J. Electroanal. Chem.*, **67**, 321 (1976)
29. O. Ryba e J. Petranec, *Talanta*, **23**, 158 (1976)
30. K. Kimura, T. Maeda, H. Tamura e T. Shono, *J. Electroanal. Chem.*, **95**, 91 (1979)
31. K.W. Fung e K.H. Wong, *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 359 (1980)
32. H. Tamura, K. Kimura e T. Shono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **53**, 547 (1980)
33. J. Gajowski, B. Rieckerman e F. Unland, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **309**, 343 (1981)
34. M. Yamauchi, A. Jyo e N. Ishibashi, *Anal. Chim. Acta.*, **136**, 399 (1982)
35. H. Tamura, K. Kimura e T. Shono, *Anal. Chem.*, **54**, 1224 (1982)
36. K. Kimura, A. Ishikawa, H. Tamura e T. Shono, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 1859 (1983)
37. M. Yamauchi, T. Imato, M. Katakura, Y. Inudo e N. Ishibashi, *Anal. Chim. Acta.*, **169**, 59 (1985)
38. Z. Stefanac e W. Simon, *Chimia*, **20**, 436 (1966)
39. L.A.R. Pioda e W. Simon, *Chimia*, **23**, 72 (1969)
40. Z. Stefanac e W. Simon, *Microchem. J.*, **12**, 125 (1967)
41. L.A.R. Pioda, V. Stankova e W. Simon, *Anal. Lett.*, **2**, 665 (1969)

42. S.Lal e G.D.Christian, *Anal.Lett.*, **3**, 11(1970)
 43. I.H.Krull, C.A.Mask e R.E.Cosgrove, *Anal.Lett.*, **3**, 43(1970)
 44. M.S.Frant e J.W.Ross Jr., *Science*, **167**, 987(1970)
 45. J.M.Butler e R.Huston, *Anal.Chem.*, **42**, 676(1970)
 46. E.Eyal e G.A.Reichnitz, *Anal.Chem.*, **43**, 1090(1971)
 47. M.D.Smith, M.A.Genshaw e J.Greyson, *Anal.Chem.*, **45**, 1782(1973)
 48. J.H.Boles e R.P.Buck, *Anal.Chem.*, **45**, 2057(1973)
 49. J.Pick, K.Toth, E.Pungor, M.Vasak e W.Simon, *Anal.Chim.Acta*, **64**, 477(1973)
 50. U.Fiedler e J.Ruzicka, *Anal.Chim.Acta*, **67**, 179(1973)
 51. W.E.Morf, G.Kahr e W.Simon, *Anal.Lett.*, **7**, 9(1974)
 52. S.M.Hammond e P.A.Lambert, *J.Electroanal.Chem.*, **53**, 155(1974)
 53. R.W.Cattrall, S.Tribuzio e H.Freiser, *Anal.Chem.*, **46**, 2223(1974)
 54. O.H.LeBlanc Jr. e W.T.Grubb, *Anal.Chem.*, **48**, 1658(1976)
 55. U.Fiedler, *Anal.Chim.Acta*, **89**, 111(1977)
 56. A.P.Thoma, A.Viviani-Nauer, S.Arvanitis, W.E.Morf e W.Simon, *Anal.Chem.*, **49**, 1567(1977)
 57. D.M.Band, J.Kratochvíl, P.A.P.Wilson e T.Treasure, *Analyst*, **103**, 246(1978)
 58. R.W.Cattrall e K.T.Fong, *Talanta*, **25**, 541(1978)
 59. P.T.McBride, J.Janata, P.A.Comte, S.D.Moss e C.C.Johnson, *Anal.Chim. Acta*, **101**, 239(1978)
 60. K.Cammann, *Anal.Chem.*, **50**, 936(1978)
 61. E.Lindner, K.Toth, E.Pungor, W.E.Morf e W.Simon, *Anal.Chem.*, **50**, 1627(1978)
 62. J.G.Schindler, G.Sork e H.J.Struh, *Fresenius Z. Anal.Chem.*, **292**, 391(1978)
 63. R.E.Dohner e W.Simon, *Anal.Lett.*, **12**, 205(1979)
 64. M.Thompson R., U.J.Krull e P.J.Worsfold, *Talanta*, **26**, 1015(1979)
 65. H.Rosenberg, *Anal.Biochem.*, **96**, 90(1979)
 66. C.C.Wen, I.Lauks e J.N.Zemel, *Thin Solid Films*, **70**, 333(1980)
 67. U.Oesch e W.Simon, *Anal.Chem.*, **52**, 692(1980)
 68. L.Jalkanen e R.Virtanen, *Anal.Lett.*, **14**, 479(1981)
 69. M.Trojanowicz, Z.Augustowska, W.Matuszewski, G.Moraczewka e A.Hulanicki, *Talanta*, **29**, 113(1982)
 70. A.Hulanicki, M.Trojanowicz e E.Pobozy, *Analyst*, **107**, 1356(1982)
 71. J.J.Griffin e G.D.Christian, *Talanta*, **30**, 201(1983)
 72. R.D.Armstrong, A.K.Covington e G.P.Evans, *J.Electroanal.Chem.*, **159**, 33(1983)
 73. R.E.Farrell e A.D.Scott, *Talanta*, **31**, 1005(1984)
 74. T.A.Nieman e G.Horval, *Anal.Chim.Acta*, **170**, 359(1985)
 75. I.A.Mostert, P.Anker, H.B.Jenny, U.Oesch, W.E.Morf, D.Ammann e W.Simon, *Mikrochim.Acta*, **1985** 1, 33(1985)
 76. M.A.R.P.Barros, J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Portugalica Electrochim. Acta*, **1**, 277(1983)
 77. M.A.R.P.Barros, J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Química Nova*, **7**, 20(1984)
 78. R.W.Cattrall e D.M.Drew, *Anal.Chim.Acta*, **76**, 269(1975)
 79. A.Hulanicki e M.Trojanowicz, *Anal.Chim.Acta*, **87**, 411(1975)
 80. *Ion Selective Measurement*, Pye Unicam Ltd, Cambridge(1981)
 81. *Orion Guide to Ion Analysis*, Orion Research Inc(1983)
 82. S.Alegret, J.Alonso, J.Bartroli, J.M.Paulis, J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Anal.Chim.Acta*, **164**, 147(1984)
 83. S.Alegret, J.Alonso, J.Bartroli, J.M. Paulis, J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Anal.Lett.*, no prelo (1985)
 84. J.Alonso, J.Bartroli, J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Abstracts of Flow Analysis III, An International Conference on Flow Analysis, Birmingham, 1985*, Comunicação B17,p.55
 85. M. Concelção B.S.Montenegro, J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Rev.Port.Quim.*, **26**, 197(1984)
 86. J.L.F.C.Lima, A.A.S.C.Machado, A.Florido, S.Alegret e J.M.Paulis, *Quim. Anal.*, no prelo (1984)
 87. S.Alegret, A.Florido, J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, *Quim. Anal.*, aceite(1985)

(Received 6 January 1986

in revised form 8 April 1986)

UNUSUAL ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF AN
UNUSUAL COPPER(II) MACROCYCLIC COMPLEX

M.F. Cabral^(a), J.O. Cabral^(a) and S.M. Nelson^(b)

(a) Laboratório Ferreira da Silva, Faculdade de Ciências, 4000 PORTO
PORTUGAL

(b) Department of Chemistry, The Queen's University of Belfast,
Belfast BT9 5AG, U.K.

Green solutions of $[\text{CuL}(\text{H}_2\text{O})][\text{ClO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($\text{L} = \text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{N}_6$; structure below) in acetonitrile slowly become red. The process can be followed by cyclic voltammetry and differential pulse polarography. An initial reversible one-electron redox process vanishes with time; concurrently another appears, at more negative potentials. This behaviour will be described and discussed.

KEYWORDS: colour change in solution; cyclic voltammetry; differential pulse polarography

INTRODUCTION

Years ago the synthesis of a macrocyclic ligand by a "2 + 2" condensation of 2,6-diacetylpyridine with *o*-phenylenediamine was described¹, both in the absence and in the presence of Cu(II). Two copper(II) complexes were also reported, a di-copper(II) nitrate^{1,2} and a mono-copper(II) perchlorate complex².

It was later shown³ that the product of direct condensation had quite a different structure from that previously proposed^{1,2}