

CARACTERÍSTICAS DE RESPOSTA DE ESI₂ PARA CLORETO COM
SENSOR DE SAIS DE MERCURIO NO INTERVALO 10-60°C

M.Teresa S.D.Vasconcelos, Adélio A.S.C.Machado e Francisco Rey*
Departamento de Química, Faculdade de Ciências, P4000 Porto, Portugal

A principal limitação dos eléctrodos selectivos para anião cloreto com sensor de $\text{AgCl}/\text{Ag}_2\text{S}$ é o seu elevado limite inferior de resposta. Para alargar o campo de aplicação dos eléctrodos de cloreto, foram propostos eléctrodos com sensor de $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{HgS}$ ¹, cujo sal de cloreto é mais insolúvel que o AgCl . Por outro lado, para baixar ainda mais o limite inferior de resposta, foi sugerida a utilização destes eléctrodos a baixas temperaturas, 5-10°C², sem que, porém, tenham sido feitos quaisquer estudos sobre os efeitos da temperatura nas características de resposta dos eléctrodos com sensor de sais de mercúrio, apesar do respectivo sensor não estar em equilíbrio termodinâmico, mas sim num estado metastável³. Por esta razão, resolveu-se incluir o estudo de eléctrodos com sensor de $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{HgS}$ num projecto em desenvolvimento neste Departamento^{4,5} que tem como objectivo o estudo das características de resposta de ESI de membrana cristalina em função da temperatura.

Para este fim prepararam-se eléctrodos aplicando uma mistura equimolar de $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{HgS}$ sobre vários materiais condutores: grafite hidrofobizada (eléctrodo Radiometer), resina epoxi de prata (comercial) e resina epoxi tornada condutora por incorporação de pó

*) Endereço permanente: Departamento de Química-Física, Universidade de Santiago de Compostela, Espanha

de grafite; prepararam-se, também, eléctrodos de membrana heterogénea com o sensor disperso em epoxi não condutora.

O estudo experimental incluiu a determinação (modo isotérmico ⁶) dos tempos de resposta a diferentes temperaturas no intervalo 10-60°C, o traçado de curvas de histerese seguindo os ciclos 10->60->10°C e 60->10->60°C e calibrações a diferentes temperaturas. A partir dos dados experimentais referidos foram determinados os seguintes parâmetros: declive e potencial normal formal a diferentes temperaturas, respectivos coeficientes de temperatura, ponto de isopotencial e zona de operacionalidade relativamente à temperatura. Os resultados serão apresentados e comparados com os obtidos anteriormente para os eléctrodos de anão cloreto com sensor de sais de prata aplicado sobre os mesmos tipos de suportes condutores ^{4,5}.

Todos os eléctrodos com sensor de sais de mercúrio apresentaram resposta linear no intervalo de temperaturas estudado, sendo o limite inferior de resposta mais baixo do que os dos eléctrodos com sensor de sais de prata apenas às temperaturas mais baixas (10-40°C). No entanto, a todas as temperaturas estudadas, as respostas dos eléctrodos com sensor de sais de mercúrio, são menos reprodutíveis e o seu comportamento é mais afastado do teórico do que nos eléctrodos com sensor de sais de prata ^{4,5}.

Observou-se, também, que o comportamento dos eléctrodos de sais de mercúrio depende do tipo de suporte condutor utilizado, o que confirma resultados obtidos anteriormente para outros tipos de eléctrodos ⁵.

Agradecimentos. F.Rey agradece à Xunta de Galicia, Espanha, uma bolsa para estadia na Universidade do Porto.

Bibliografia

1. J.F. Lechner e I. Sekerka, J. Electroanal. Chem., **57**, 317(1974)
2. G.B. Marshall e D. Midgley, Analyst, **103**, 438(1978); **104**, 55(1979)

3. J.L.F.C.Lima e A.A.S.C.Machado, Analyst, **111**, 151(1986)
4. M.T.S.D.Vasconcelos e A.A.S.C.Machado, Abstracts of Papers of the International Symposium on Electroanalysis in Biomedical, Environmental and Industrial Sciences, Cardiff, 1987, Paper 46
5. M.T.S.D.Vasconcelos e A.A.S.C.Machado, Analyst, aceite(1987)
6. A.J.Bethume, T.S.Litch e N.Swendeman, J. Electrochem. Soc., **106**, 616(1959)