

ELÉTRODOS SELETIVOS DE MEMBRANA CRISTALINA HETEROGENEA COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA

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

Departamento de Química, Faculdade de Ciências
4000 - Porto, Portugal

(Recebido em 6/11/79)

A utilização de eléttodos seletivos de ions para os mais diversos fins analíticos e, simultaneamente, a investigação fundamental no campo têm conhecido, na última década, enorme desenvolvimento¹. Embora se possam adquirir hoje unidades comerciais de diversas marcas, sensíveis a várias espécies, nem sempre é possível obtê-las, fora dos respectivos países de origem, com prontidão, além de que a importação encarece apreciavelmente os seus custos. Por estas razões tem-se desenvolvido neste Departamento um programa de construção de eléttodos seletivos por processos simples, que possam ser implementados em Laboratórios mesmo sem grandes recursos técnicos. Este programa foi iniciado pela construção de eléttodos de membrana plástica^{2,3}, que vieram substituir com grandes vantagens os primitivos eléttodos de membrana líquida, tendo-se montado um eléttodo sensível a periodato⁴; como, porém, são os eléttodos de membrana cristalina os que têm encontrado mais ampla aplicação, o que é uma consequência de apresentarem melhores características mecânicas (robustez, durabilidade, etc.) e de seletividade que os de membrana não cristalina (aos nomes é atribuído o sentido definido em^{5,6}) fez-se evoluir o projecto para a construção de eléttodos daquele tipo. Seguindo uma ideia avançada por Olson⁷, desenvolveu-se um processo de construção que consiste em aplicar o sensor sólido num suporte de resina condutora de corrente elétrica (à base de prata metálica). Este processo, que se verificou ser simples, expedito e económico, permitiu já obter unidades sensíveis a sulfeto e cation prata(I)⁸, e a halogenetos⁹, com características de funcionamento que um estudo experimental pormenorizado^{8,9} revelou serem perfeitamente satisfatórias e competitivas com as de eléttodos comerciais de diversas marcas (nomeadamente Orion, Phillips e Radiometer).

A técnica de preparação dos eléttodos consiste no seguinte: numa das extremidades de um tubo de *perspex*, ou mesmo vidro, coloca-se uma camada da resina condutora usada como suporte à qual se fixa, pelo interior do tubo, o condutor central de um cabo elétrico blindado, para estabelecer o contato elétrico com o exterior; após endurecimento desta camada base de resina, aplica-se sobre ela uma segunda camada do mesmo material que se forra exteriormente com o sensor sólido. Após endurecimento da resina, fecha-se a outra extremidade do tubo. Em certos casos faz-se um polimento final para alisar a superfície ou para recuperar o eléttodo quando este apresenta sintomas de deterioração. Quando esta for irreversível pode-se eliminar o sensor por raspagem e aplicar sucessivamente novas camadas de resina fresca e de sensor, deixando-se endurecer.

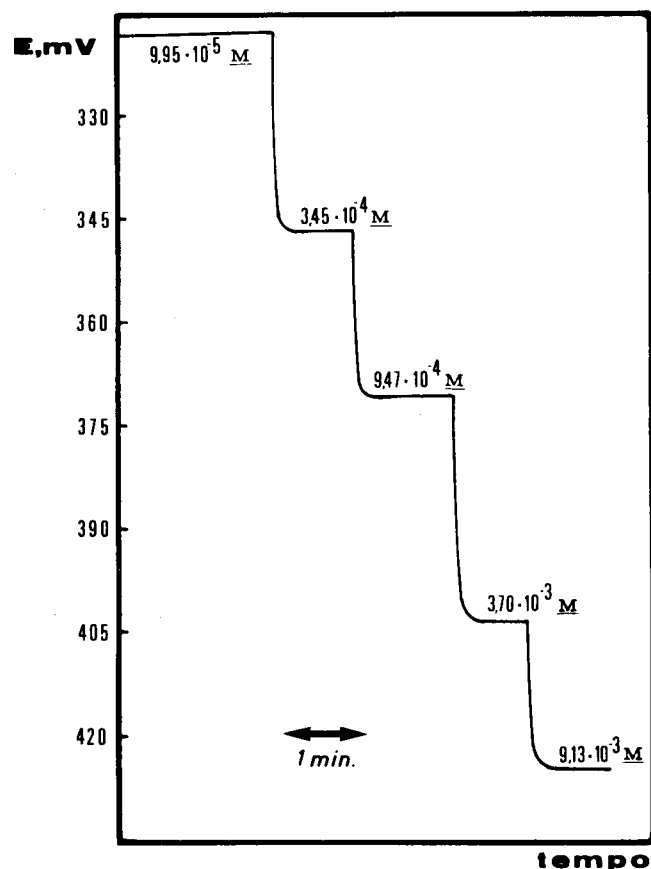


Fig. 1 - Variação no tempo do potencial de um eléttodo seletivo de resina condutora de sulfeto de prata (I) quando se altera a concentração de cation prata (I) em solução entre os valores indicados, por adição de solução padrão de AgNO_3 - A força iônica foi fixada a $I = 0,1 \text{ M}$ com KNO_3 .

Na Tabela 1 são apresentados valores típicos dos parâmetros característicos das curvas de calibração de unidades por nós construídas. O limite inferior de resposta linear de eléttodos sensíveis a um determinado ion principal varia ligeiramente de unidade para unidade, situação de resto trivial, pelo que os valores numéricos mencionados indicam apenas a ordem de grandeza daquelas características. Estes valores não são, aliás, mínimos absolutos para a grandeza, já que o valor obtido experimentalmente depende das condições experimentais usadas porque, à medida que baixa a concentração, aumenta a dificuldade em obter soluções padrões de elevada precisão na concentração. Por exemplo, no caso da resposta a sulfeto do eléttodo de sulfeto de prata(I) o limite inferior de resposta linear pode ser baixado se se

Eléttodos Ión primário	Resina condutora ^b			Orion ^c			Selectrode ^{11,12}		
	LIRL	s	E ^o	LIRL	s	E ^o	LIRL	s	E ^o
Ag ⁺	2x10 ⁻⁶	+58,3	+557	2x10 ⁻⁶	+58,7	+559	—	—	—
S ^{-2d}	10 ⁻⁴	-30,0	-894	10 ⁻⁴	-28,8	-900	—	—	—
Cl ⁻	2x10 ⁻⁴	-57,2	-13	2x10 ⁻⁴	-59,3	-14	2x10 ⁻⁴	-59,5	//12
Br ⁻	5x10 ⁻⁶	-58,7	-169	5x10 ⁻⁶	-60	-171	10 ⁻⁵	-59,5	-165
I ⁻	10 ⁻⁶	-58,9	-392	10 ⁻⁶	-60	-390	10 ⁻⁵	-59,5	-388

Tabela 1 — Parâmetros das curvas de calibração^a

- a) LIRL = Limite inferior de resposta linear (M)^{5,6}.
s, E^o = parâmetros da equação de Nernst, E = E^o + s log a_x.
Os valores foram obtidos a 25,0°C; os valores de E^o são referidos ao eléctrodo saturado de calomelanos.
- b) Valores médios para 4 unidades, pelo menos^{8,9}.
- c) Valores obtidos por nós para eléctrodos Orion (uma unidade de cada tipo) em determinações simultâneas com os eléctrodos de resina condutora.
- d) Valor de s e E^o em NaOH 1M e 20g/dm³ em ácido ascórbico.

puderem melhorar as condições experimentais^{8,10}. Conforme se pode ver na Tabela 1 os valores dos parâmetros das curvas de calibração dos eléctrodos por nós preparados são perfeitamente comparáveis aos obtidos com eléctrodos comerciais^{11,12}.

No que respeita às características de seletividade dos eléctrodos seletivos de halogenetos por nós preparados, elas competem também com as dos eléctrodos comerciais. Na Tabela 2 apresentam-se valores de coeficientes de seletividade potenciométrica K_{X, Y}^{POT}^{5,6}, que são da mesma ordem de grandeza das dos eléctrodos comerciais¹³⁻¹⁶.

A resposta dos eléctrodos seletivos a halogenetos por nós preparados é praticamente independente do valor do pH numa ampla zona de pH(2-11 para o eléctrodo de cloreto e 2-12 para os de brometo e iodeto) que compreende o intervalo de pH em que é normal efetuar determinações dos ânions; a este respeito os electrôdos mostraram-se ligeiramente superiores às correspondentes unidades Phillips, ensaiadas paralelamente.

Finalmente, no que diz respeito às características dinâmicas de resposta, o tempo de resposta prática^{5,6} dos electrôdos, quando são submetidos a variações de concentração da espécie principal em solução de 5 a 50 vezes, no sentido crescente, são geralmente inferiores a 1 min (resultados típicos na Fig. 1). Quando os eléctrodos são submetidos a variações de concentração no sentido decrescente a resposta é mais lenta. No que diz respeito ao eléctrodo de sulfeto de prata(I) a resposta a sulfeto é consideravelmente mais lenta do que a resposta a cátiõn prata(I). Dum modo geral a rapidez de resposta dos eléctrodos por nós preparados é análoga à dos comerciais; apenas para grandes variações de concentração no sentido decrescente se obtiveram para os eléctrodos por nós construídos tempos de resposta um pouco superiores aos dos eléctrodos Orion.

Eléttodos X, Y	Resina condutora ^a	Orion ^{13,14}	Radelkis ^{15,1} (Tipo Pungor)
I, Cl	5x10 ⁻⁶ b	5x10 ⁻⁷	1,0x10 ⁻⁶
I, Br	3x10 ⁻⁴ b	2x10 ⁻⁴	2,0x10 ⁻⁴ b
Br, Cl	3x10 ⁻³ c	3x10 ⁻³	1,8x10 ⁻³ c

Tabela 2 — Coeficientes de seletividade potenciométrica K_{X, Y}^{POT}

- a) A força iónica I = 0,1M fixada com KNO₃.
b, c) Valores determinados com a concentração do ião primário fixada em b) 10⁻⁶M c) 10⁻⁵M; quando nada se indica os valores foram apresentados sem indicação do método porque foram obtidos ou da concentração do ião primário.

Os eléctrodos por nós preparados têm sido utilizados neste Departamento, em substituição de unidades comerciais, para diversos fins aplicados, por exemplo, determinações de halogenetos em complexos, determinação de clorêto no leite, determinação do índice de iodo em gorduras e estudos de determinação de constantes de formação de complexos. O respectivo comportamento em qualquer destas situações tem sido perfeitamente satisfatório e a substituição tem sido bastante vantajosa sob o ponto de vista económico.

Agradecimentos. Este trabalho tem vindo a ser realizado com o Contrato de Desenvolvimento 50.78.127 entre a Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, Lisboa e a Faculdade de Ciências do Porto. Agradece-se ainda o auxílio do Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa, à Linha de Acção 4A (Construção e Aplicações de Eléttodos Seletivos de Iões) do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto.

¹R. P. Buck, *Anal. Chem.*, 50, 17R (1978); 48, 23R (1976); 46, 28R (1974); 44, 270R (1972).
²G. J. Moody, R. B. Oke e J. D. R. Thomas, *Analyst*, 95, 910 (1970).
³J. E. W. Davies, G. J. Moody e J. D. R. Thomas, *Analyst*, 97, 87 (1972).
⁴J. L. F. da C. Lima e A. A. S. C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, no prelo (1978).
⁵I. U. P. A. C., Analytical Chemistry Division on Analytical Nomenclature, *Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes*, *Pure Appl. Chem.*, 48, 129 (1976).
⁶J. L. F. da C. Lima e A. A. S. C. Machado, *Nomenclatura sobre Elérodos Seletivos de Íons*, Comunicação ao Primeiro Encontro Nacional de Química, Lisboa, 1978, Relatório Técnico do Centro de Investigação em Química (U. P.), Porto, 1977.

⁷V. Oslon, *Chemistry*, 48, 29 (1975).
⁸J. L. F. da C. Lima e A. A. S. C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, aceite para publicação (1979).
⁹Idem, idem, em preparação.
¹⁰D. J. Crombie, G. J. Moody e J. R. D. Thomas, *Anal. Chim. Acta*, 80, 1 (1975).
¹¹J. Ruzicka e C. G. Lamm, *Anal. Chim. Acta*, 54, 1 (1971).
¹²J. Ruzicka e C. G. Lamm e J. Chr Tjell, *Anal. Chim. Acta*, 62, 15 (1972).
¹³N. Lakshminarayanaiah, *Membrane Electrodes*, Academic Press, 1976, p. 144.
¹⁴Instructions Manual, Halide Electrodes, Orion Research Co, Cambridge, Massachusetts (1976).
¹⁵E. Pungor e K. Toth, *Anal. Chim. Acta*, 47, 291 (1969).
¹⁶E. Pungor e K. Toth, *Analyst*, 95, 625 (1970).

NOVIDADES CIENTÍFICAS

NOVOS ASPECTOS SOBRE INTENSIDADES DE TRANSIÇÕES HIPERSENSITIVAS DO Nd³⁺

Oscar L. Malta e Gilberto F. de Sá

Departamento de Química e Departamento de Física
 Universidade Federal de Pernambuco
 50.000 - Recife - PE, Brasil

(Recebido em 22/12/79)

Tem sido desenvolvido nos últimos cinco anos em nosso laboratório, estudo sistemático sobre a intensidade de transições $f \leftrightarrow f$ nos íons de terras raras, em função das diferentes simetrias locais em torno desses íons, com ênfase especial para o estudo de certas transições denominadas "hipersensitivas" por Jørgensen e Judd, muito afetadas pela circunvizinhança¹.

Com intuito de se colocar sob exame os prováveis mecanismos responsáveis pela existência das "transições hipersensitivas", foram estudados espectros de absorção em solução de novos complexos já isolados e caracterizados em nosso laboratório^{2,3}. Foram determinadas experimentalmente as forças de osciladores (P_{exp}) de transições hipersensitivas de íons de terras raras implantados em vários monocristais^{4,5}. A intensidade dessas transições foi também determinada, em alguns casos, em termos da teoria de Judd-Ofelt, onde se caracterizam parâmetros fenomenoló-

gicos⁶⁻⁸ τ_{λ} . Foram também obtidas as intensidades das bandas de absorção destes cristais em temperaturas de 298,77 e 10 K e discutidos os resultados da dependência de P_{exp} com a temperatura^{5,9}.

Existe atualmente grande interesse em nosso grupo por aspectos teóricos, com ênfase para o estudo da hipersensitividade e do campo cristalino, os dois aspectos mais interessantes da influência da circunvizinhança nos espectros das terras raras^{10,11}.

O mais importante mecanismo proposto por Jørgensen e Judd¹ para explicar a existência da "hipersensitividade", consiste na inhomogeneidade do meio dielétrico, ou seja, o campo produzido por dipolos oscilantes, induzidos nos ligantes pela radiação, torna-se efetivo em induzir transições.

De uma maneira geral, a contribuição para o campo cristalino devido a dipolos localizados nos ligantes, ligeiramente modificada¹⁰, é dada por:

$$V_{dip} = -e \sum_{kq q' \mu i} (-1)^{K+q+1} \left\{ \frac{(2K+1)(K+1)}{4\pi} \right\}^{1/2} \begin{pmatrix} K & 1 & K+1 \\ q & q' & -q' \end{pmatrix} \frac{\langle r^K \rangle}{R_{\mu}^{K+2}} P_q^{(1)}(\mu) Y_q^{K+1}(\Omega_{\mu}) C_q^{(K)}(i)$$

onde:

$$\begin{pmatrix} K & 1 & K+1 \\ q & q' & -q' \end{pmatrix}$$

é um símbolo¹² 3J, $\langle r^K \rangle$ representa a integral radial

$$\int \{R_{4f}(r)\}^2 r^{K+2} dr$$