

- 79 O.E.S. Godinho, "Estudos de Reações de Íons Metálicos com Íons Azoteto em Solução Aquosa e seu Aproveitamento Analítico". Tese de Doutorado orientada pelo Prof. P. SENISE, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo (1969).
- 80 E.L. Wagner, J. Chem. Phys. **43**, 2728 (1965).
- 81 Z. Dori, Chem. Commun., 714 (1968).
- 82 J. Drummond e J.S. Wood, Chem. Commun., 1373 (1969).
- 83 I. Argell, Acta Chem. Scand., **24**, 1247 (1970).
- 84 Idem, Ibidem, **24**, 3575 (1970).
- 85 D. Forster e D.W. Harrocks, Inorg. Chem., **5**, 1510 (1966).
- 86 H.H. Schmidtke e D. Garthoff, J. Am. Chem. Soc., **89**, 1313 (1967).
- 87 R. Snellgrove e E.L. King, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4609 (1962).
- 88 W. Beck, W.P. Fehlhammer e P. Pollmamm, Proceedings of 11th International Conference on Coordination Chemistry, Haifa, 253 (1968).
- 89 J. Nelson e S.M. Nelson, J. Chem. Soc. A., 1597 (1969).
- 90 R.F. Ziolo, A.P. Gauchan, Z. Dori, C.G. Pierpont e R. Eisenberg, J. Inorg. Chem., **10**, 1289 (1971).
- 91 R. Mason, G.A. Rusholme, W. Beck, H. Engelmann, K. Joos, B. Kindenberg e H.S. Smedal, Chem. Commun., 496 (1971).
- 92 Z.V.I. Dori e R.F. Ziolo, Chem. Rev., **73**, 247 (1973).
- 93 J.L. Burmeister, Coord. Chem. Rev., **1**, 205 (1966).
- 94 J.L. Burmeister, Coord. Chem. Rev., **3**, 225 (1968).
- 95 G. Doyle e R.S. Stuart, Inorg. Chem., **7**, 2479 (1968).
- 96 R.A. Bailey e S.L. Kozak, J. Inorg. Nucl. Chem., **31**, 689 (1969).
- 97 J.L. Burmeister, F.A. Deardorff, A. Jansen e V.H. Christiansen, Inorg. Chem., **9**, 58 (1970).
- 98 A.H. Norbury e A.I.P. Sinha, Quart. Rev. Chem. Soc., **24**, 69 (1970).
- 99 E.L. Wagner, J. Chem. Phys., **43**, 2728 (1965).
- 100 A.H. Norbury e A.I.P. Sinha, J. Chem. Soc. A, 1598 (1968).
- 101 J.L. Burmeister e L.E. Willians, Inorg. Chem., **5**, 1113 (1966).
- 102 J.L. Burmeister e H.J. Gysling, Chem. Commun., 543 (1967).
- 103 J.L. Burmeister, H.J. Gysling e J.C. Lim, J. Chem. Soc., **91**, 44 (1969).
- 104 J.L. Burmeister e N.J. DeStefano, Inorg. Chem., **8**, 1546 (1969).
- 105 N.J. DeStefano e J.L. Burmeister, Inorg. Chem., **10**, 998 (1971).
- 106 E. Lieber, E. Oftedhi e C.N.R. Rao, J. Org. Chem., **28**, 194 (1963).
- 107 C. Christophersen e A. Holm, Acta Chem. Scand., **25**, 2015 (1971).
- 108 K. Pilgram e F. Goren, J. Heterocyclic Chem., **8**, 899 (1971).
- 109 D.W. Franco, "Sobre a formação de complexos de pseudo-haleto, 1,2,3,4-tiazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$, com íons metálicos em meio aquoso", Tese de Doutorado orientada pelo Prof. E.F.A. NEVES, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, (1972).
- 110 E.A. Neves, D.W. Franco e P.F. Romanelli, Anal. Chim. Acta, **92**, 303 (1977).
- 111 E.F.A. Neves e D.W. Franco, Talanta, **26**, 81 (1979).

NOTA TÉCNICA

EQUIPAMENTO AUXILIAR PARA POTENCIOMETRIA COM E.S.I. — COMUTADORES E ADAPTADORES DE ELETRODOS*

Manuel A.R.P. Barros

Departamento de Física, Faculdade de Ciências 4000 — Porto — Portugal

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

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

Recebido em 07/01/83

Resumo:

Descreve-se a construção local de comutadores de eletrodos e de adaptadores para serem usados em medições potenciométricas com eletrodos seletivos de íons e discute-se a respectiva utilidade e qualidade de funcionamento.

1. INTRODUÇÃO

No Departamento de Química desta Faculdade tem-se desenvolvido um projeto de construção local de eletrodos seletivos de íons (1 a 5), com o objetivo de substituir as unidades comerciais importadas usadas em medições poten-

ciométricas, cujos custos são elevados e cuja disponibilidade está limitada pelos longos prazos de entrega oferecidos pelas firmas importadoras. Esse projeto foi recentemente ampliado, com a colaboração do Centro de Física da Universidade do Porto, à construção local do equipamento de medida usado nas medições potenciométricas. Este artigo descreve a construção de equipamento auxiliar, nomeadamente comutadores de eletrodos e adaptadores de eletrodos, e tem como objetivo chamar a atenção para a facilidade de construção de peças de equipamento deste tipo e a sua utilidade em medições potenciométricas.

Os comutadores de eletrodos são usados como interface entre os voltímetros de alta impedância (pHmetros) e os eletrodos usados nas medições potenciométricas, com o

* Parte deste trabalho foi objeto de uma Comunicação à Segunda Reunião Nacional de Eletroquímica, Lisboa, Julho de 1981.

fim de aumentar a operacionalidade dos primeiros: a montagem obtida permite efetuar medições simultâneas de várias diferenças de potencial com um único aparelho de medida. Consegue-se, assim, fazer a determinação simultânea de mais do que uma espécie em solução desde que se disponha de um eletrodo indicador para cada uma delas; alternativamente, conseguem-se fazer vários ensaios totalmente independentes usando o mesmo aparelho de medida e o mesmo operador, desde que se multipliquem as células eletroquímicas, pode-se, também, ensaiar simultaneamente, numa única experiência, vários eletrodos sensíveis a uma mesma espécie.

No caso dos comutadores de eletrodos serem construídos com a possibilidade de aplicar a todos os canais (ou mesmo só a parte deles) uma diferença de potencial proveniente de uma fonte de tensão interna, aumenta-se ainda mais a gama de situações em que a utilização de tais aparelhos é vantajosa. Os comutadores com esta possibilidade permitem efetuar, de forma mais expedita, determinações de rotina pelo método de adição e de subtração, bem como rentabilizar o funcionamento conjunto de voltímetros e registradores, já que a sua utilização possibilita um emprego mais versátil do registrador, o ajustamento da amplificação do sinal de saída do voltímetro e o deslocamento do zero do sistema independentemente do zero elétrico do registrador.

Apesar de todas estas vantagens, a utilização de comutadores de eletrodos não está muito generalizada, certamente devido aos preços relativamente elevados das unidades comerciais disponíveis, que atingem frequentemente valores semelhantes aos dos pHmetros de qualidade média.

Os adaptadores de eletrodos, por sua vez, permitem ligar entre si aparelhos de medida e eletrodos com terminais de diferentes tipos e, devido à diversidade encontrada nos terminais dos pHmetros e dos eletrodos dos diversos fabricantes, são extremamente úteis para quem utiliza em medições potenciométricas aparelhagem de várias origens. Este tipo de dispositivo é comercializado por um número restrito de fabricantes, sendo as diversas versões encontradas no mercado insuficientes para solucionar os problemas de ligação que se põem pelas diversas combinações possíveis entre terminais de pHmetros e terminais de eletrodos. O preço das unidades comerciais pode ser, aliás, relativamente elevado, já que oscila entre 10 e 100% do dos próprios eletrodos seletivos.

2. BREVE DESCRIÇÃO DOS APARELHOS CONSTRUÍDOS

2.1. Algumas observações gerais

Na construção de aparelhagem para efetuar medições potenciométricas tem de se tomar o máximo de precauções com a blindagem dos sistemas e sua ligação à terra, uma vez que os eletrodos usados são unidades de elevada resistência e poderia, por isso, ocorrer a indução de correntes de intensidade significativa por ação de campos magnéticos variáveis exteriores, as quais iriam introduzir perturbações na estabilidade de resposta. Este aspecto foi consi-

derado na construção quer de comutadores quer de adaptadores de eletrodos.

2.2 Comutador de eletrodos sem fonte de tensão interna

O comutador de eletrodos sem fonte de tensão interna que se construiu como protótipo (o esquema elétrico respectivo é apresentado na Fig. 1) dispõe de cinco canais, permitindo, portanto, efetuar medições com um máximo de cinco eletrodos indicadores simultaneamente.

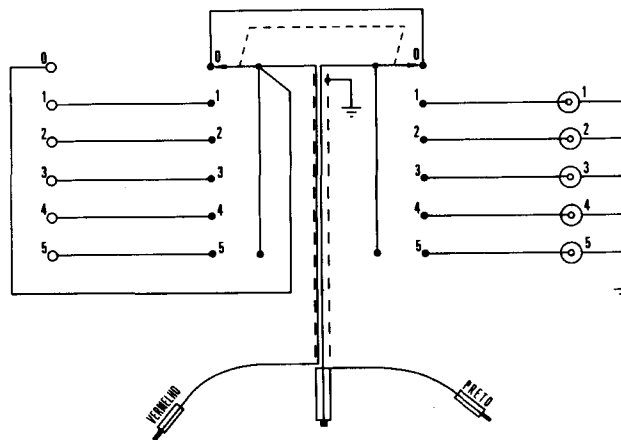


Fig. 1 Esquema elétrico de um comutador sem fonte de tensão interna.

É constituído por uma caixa metálica simples com cinco tomadas de entrada para os terminais dos eletrodos indicadores, cinco tomadas de entrada paralelas às anteriores para os terminais dos respectivos eletrodos de referência, uma tomada de entrada alternativa para o terminal de um eletrodo de referência comum a todos os eletrodos indicadores e um comutador de seis posições. Cinco destas posições possibilitam a seleção do canal em contato com o aparelho de medida; a sexta corresponde a uma situação de "shunt" (curto-circuito) dos terminais do aparelho de medida, que pode ser usada para realizar o acerto do zero elétrico do aparelho de medida e como posição de "stand by".

Na tabela 1 enumeram-se os componentes usados na construção deste aparelho, incluindo-se as respectivas marcas, referências e preços. O custo de uma unidade do tipo descrito, incluindo a mão-de-obra, não excede 100 dólares.

O tipo de tomadas de entrada escolhidas para a construção da unidade em discussão foi condicionado pelo tipo de terminais que foram usados para os eletrodos de construção local (1 a 5), enquanto que as fichas de ligação ao aparelho de medida foram escolhidas para ligar o comutador a pHmetros com terminais US, tendo-se para o efeito aproveitado o cabo de um eletrodo já fora de uso. O mesmo esquema de construção pode obviamente ser desenvolvido com outros tipos de terminais, ou até com terminais de diversos tipos nos diversos canais, para evitar o uso de adaptadores.

Tabela 1

Material utilizado na construção do comutador de eletrodos sem fonte de tensão interna

Designação	Quantidade	Marca	Referência	Preço (dólares)
Caixa metálica	1	—	—	15
Botão	1	—	—	2,5
Fichas p/ eletrodo indicador	5	RS Components	455-539	3,3
Fichas p/eletrodo de referência	6	—	—	2,6
Wafers 1-12	2	RS Components	327-765	1
Mecanismo	1	RS Components	237-563	2

2.3 Comutador de eletrodos com fonte de tensão interna

Construiu-se um protótipo com três canais, a dois dos quais é possível aplicar uma diferença de potencial variável proveniente de uma fonte de tensão interna (pilha de 1,5 V); o esquema elétrico respectivo é apresentado na fig. 2.

Relativamente ao aparelho descrito anteriormente, além do comutador de canais (com quatro posições, uma das quais referente à situação de "shunt"), existe mais um interruptor ("on/off") que permite ligar ou desligar a fonte de tensão interna do circuito elétrico (se se desliga o interruptor, este comutador funciona exatamente como o descrito anteriormente). Existe, também, mais um potenciômetro por canal para permitir variar a diferença de potencial que se pretende aplicar no respectivo canal.

Tal como na construção do comutador descrito anteriormente, todos os componentes usados são de fácil

obtenção no mercado (ver lista de componentes na tabela 2, onde se indicam as respectivas marcas, referências e custos). As resistências e potenciômetros usados têm de ser de boa qualidade e não pode haver variação significativa de temperatura devido à passagem de corrente; as pilhas usadas como fonte de tensão interna devem ter boa estabilidade (ver adiante). O custo de uma unidade deste tipo é ligeiramente superior ao da anterior, mas não excede 140 dólares, incluindo a mão-de-obra.

A utilização de um comutador de eletrodos com fonte de tensão interna facilita as determinações potenciométricas pelo método de adição ou subtração: antes da adição de reagente, opera-se o potenciômetro do canal em que se encontram ligados os eletrodos para ajustar a resposta de voltímetro a zero; após a adição, a diferença de potencial registrada pelo aparelho diz respeito unicamente à quantidade de reagente adicionado.

A possibilidade de se dispor de uma diferença de poten-

Tabela 2

Material utilizado na construção do comutador de eletrodos com fonte de tensão interna

Designação	Quantidade	Marca	Referência	Preço (dólares)
Caixa metálica	1	—	—	15
Botões	3	—	—	2,5
Interruptor	1	—	—	0,2
Fichas p/eletrodo indicador	3	RS Components	455-539	2
Fichas p/ eletrodo referência	4	—	—	1,7
Pilhas	1	—	—	1
Helipots	2	RS Components	173-439	1,3
Wafers 1-12	3	RS Components	327-765	3
Mecanismo	1	RS Components	327-563	2

cial aplicada a um determinado canal, cujo valor pode ser medido pelo voltímetro, permite rentabilizar a utilização conjunta do pHmetro e de um registrador acoplado a ele: a diferença de potencial aplicada pode ser variada de modo a efetuar translações do zero do sistema impossíveis de obter somente com a regulação do zero do registrador; ou, ainda, de modo a permitir o ajuste conveniente da amplificação do registrador com a expansão da escala do pHmetro. A utilização do comutador para estas operações é que impõe a necessidade de se usarem potenciômetros de boa qualidade e uma fonte de tensão interna de elevada estabilidade.

O trabalho de medições potenciométricas efetuado com este aparelho demonstrou que ele apresenta características perfeitamente competitivas com as de unidades comerciais do mesmo tipo, nomeadamente as de marca Orion (modelo 605) e Fisher (modelo 157).

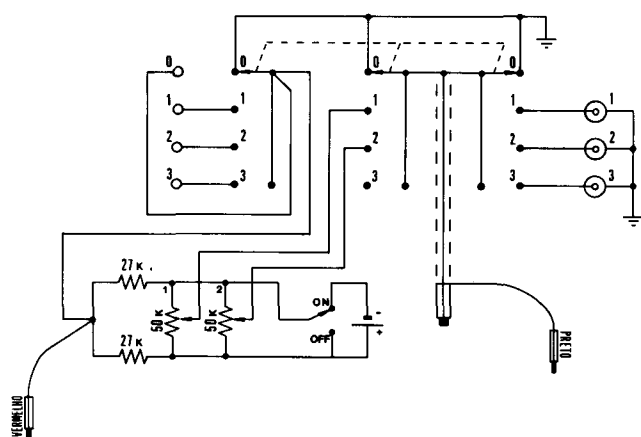


Fig. 2 Esquema elétrico de um comutador com fonte de tensão interna.

2.4 Adaptadores de eletrodos

Os adaptadores de eletrodos permitem fazer a ligação de eletrodos a pHmetros com terminais de tipo diferente, sem necessidade de introduzir alterações nos terminais dos eletrodos, uma solução tanto mais precária quanto mais diversos forem os tipos de aparelhagem usada e que é freqüentemente responsável por sérias deficiências de funcionamento.

As unidades construídas localmente são constituídas por um pequeno cabo, com cerca de 10 cm de comprimento (geralmente aproveitado, com o respectivo terminal, de um eletrodo já fora de uso), que se liga a um cilindro de cobre oco, de dimensões adequadas, dentro do qual penetra o contato do eletrodo a que se destina. Na fig. 3 apresenta-se o esquema de um adaptador que permite a ligação de eletrodos com terminais US a aparelhos de medida da marca Radiometer. O contato terminal do eletrodo/adaptador é estabelecido por meio de uma mola que contata com ligeira pressão o topo do terminal, obtendo-se assim uma ligação firme; a mola é isolada das paredes do cilindro por uma anilha de nylon.

O terminal do eletrodos é mantido firme no interior do cilindro por um parafuso de pressão, que estabelece o contato entre a massa e a malha do cabo condutor, garantindo a blindagem do condutor interno.

Com base no esquema anterior construíram-se adaptadores de eletrodos que permitem utilizar sem qualquer espécie de limitações aparelhos e eletrodos das marcas Orion, Methrom, Philips, Beckman, Graphic Controls, Corning e Radiometer, bem como aparelhagem de construção local. As diversas unidades construídas, além de muito mais econômicas, mostraram-se em muitos casos mais versáteis que as comerciais, que são muito sensíveis a pequenas variações de especificação dos terminais dos eletrodos (especialmente as de marca Radiometer).

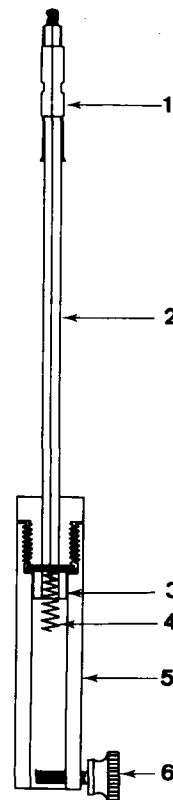


Fig. 3 Adaptador de eletrodos destinados a ligar eletrodos com terminais US com aparelhos da marca Radiometer.

- 1 - Terminal
- 2 - Cabo
- 3 - Anilha de plástico
- 4 - Mola
- 5 - Cilindro de cobre
- 6 - Parafuso de pressão.

3. CONCLUSÕES

Os trabalhos envolvendo medições potenciométricas que têm vindo a ser realizados, no laboratório do Departamento de Química, com a aparelhagem cuja construção se descreve neste artigo, permitiram concluir que esta substitui sem qualquer desvantagem as unidades comerciais com finalidades análogas.

A utilização das unidades construídas permitiu obter um aumento significativo da capacidade da aparelhagem

de medida existente e um aumento da rentabilidade do trabalho laboratorial, além de uma economia apreciável por não ser necessário recorrer a material comercial importado. Na generalidade, estes resultados confirmam os obtidos anteriormente com a construção local de eletrodos seletivos, isto é, as vantagens que podem ser retiradas do esforço desenvolvido no sentido de se construir a própria aparelhagem.

Os bons resultados obtidos com as unidades cuja construção se descreve neste artigo incentivaram-nos a desenvolver comutadores de eletrodos automatizados, presentemente em construção.

Agradecimentos

Este trabalho tem vindo a ser realizado no âmbito da Linha de Ação 4A (Construção e Aplicações de Eletrodos Seletivos de Íons) do Centro de Investigação em Química

da Universidade do Porto, que tem o suporte económico do Instituto Nacional de Investigação Científica, Lisboa.

Agradece-se ao Sr. Ernesto Pinheiro a dedicação demonstrada na construção da aparelhagem descrita.

Referências

- 1 J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 15 (1979)
- 2 J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 153 (1979)
- 3 J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Química Nova*, **3**, 2 (1980)
- 4 J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, *Rev. Port. Quím.*, **24** (1982), no prelo
- 5 J.L.F.C. Lima e A.A.S.C. Machado, em Albaiges, J. (Ed.) "Proceedings of the Second International Congress in Environmental Chemistry, Barcelona, 1981", Pergamon Press (1982), pg. 419-426.

NOTA TÉCNICA

UM FOTÔMETRO SIMPLES PARA ANÁLISE POR INJEÇÃO EM FLUXO

Célio Pasquini e Ivo M. Raimundo Jr.

*Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas,
Caixa Postal 6154, 13100 Campinas, SP.— Brasil*

Recebido em 27/07/83

A técnica denominada Análise por Injeção em Fluxo (AIF) passou a ser largamente empregada em análises de rotina a partir dos trabalhos de Růzička e Hansen publicados em 1975 (1). Dentro de suas principais características se encontram a grande precisão, alta velocidade analítica, economia de reagentes e amostra aliadas à simplicidade do sistema analítico. Na versão mais simples da AIF, chamada Linha Única, a amostra é injetada com volume definido e reprodutível em um fluido carregador movendo-se com fluxo constante. Este fluido contém o reagente com o qual a espécie a ser analisada entra em contato por dispersão, sendo colocada em forma apropriada à detecção e simultaneamente levada à cela acoplada ao detector.

Por se tratar de um método de análise em fluxo, o instrumento analítico utilizado em AIF pode ser simplificado no que diz respeito aos parâmetros mecânicos envolvidos, pois a cela na qual se efetua a detecção se encontra fixa, assegurando, sobre este aspecto, a precisão das medidas. De fato, simplificações envolvendo o processo de detecção fotométrico são conhecidas (2,3). Estas se baseiam na utilização de um Diodo Emissor de Luz (DEL) como fonte luminosa apropriada devido à sua resolução espectral (~ 30 nm) e disponibilidade em praticamente toda a faixa da região do espectro visível.

Betteridge e colaboradores (2) descreveram um instrumento semelhante ao deste trabalho utilizando um DEL

como fonte de luz e um fototransistor como detector. O fototransistor exige tratamento eletrônico mais complexo do sinal, obtido originalmente na forma de uma corrente proporcional à intensidade da luz nele incidente, necessitando posteriormente ser convertido em variação de potencial que será apresentado a um registrador potenciométrico.

O presente trabalho descreve um instrumento simples construído para ser utilizado pela técnica de AIF com detecção fotométrica na região do visível. As principais modificações introduzidas em relação a instrumentos semelhantes previamente descritos estão no detector, que neste caso é constituído de um fotorresistor que permite a utilização de eletrônica extremamente simples, na utilização de um DEL bicolor que permite trabalhar em duas regiões de comprimento de onda sem modificações no instrumento e na construção de uma cela de detecção de desenho bastante simples.

O comportamento do instrumento aqui descrito foi verificado com relação a dois objetivos. O primeiro se relaciona com a sua utilização em análises fotométricas de rotina pela técnica AIF e a segunda com seu emprego em atividades didáticas de ilustração prática dos conceitos desta técnica. Para isto estudou-se inicialmente o desempenho do instrumento através da injeção de substância colorida (solução aquosa de Cu(II)) e em seguida empregando-se a reação de Cr(VI) com difenilcarbazida (DFC)