

01 Resistor 500k Ω , 1W, 1%
 01 Resistor 200k Ω , 1W, 1%
 01 Resistor 100k Ω , 1W, 1%
 01 Resistor 50k Ω , 1W, 1%
 01 Resistor 20k Ω , 2W, 1%
 01 Resistor 10k Ω , 2W, 1%
 01 Resistor 5k Ω , 1%
 01 Resistor 2k Ω , 2W, 1%
 01 Resistor 1k Ω , 2W, 1%
 01 Resistor 500 Ω , 2W, 1%
 01 Resistor 200 Ω , 3W, 1%
 01 Resistor 100 Ω , 3W, 1%
 01 Resistor 50 Ω , 5W, 1%
 01 Resistor 20 Ω , 5W, 1%
 01 Resistor 10 Ω , 5W, 1%
 03 Resistor 4,99k Ω , 1/2W, 1%
 02 Capacitor 0,001 μ F
 01 Capacitor 100 pF
 01 Potenciômetro de 2k Ω e 10 voltas
 01 Caixa de alumínio 37 x 25 x 12cm
 01 Placa de circuito impresso de fibra de vidro.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq (Proc. n.º 300967/83-QU e 170237/85-QU) e a FAPESP (Proc. 85/0061-8) pelas bolsas e auxílio concedido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Woodward, W.S.; Rocklin, R.D.; Murray, R.W. Chem. Biomed., and Environ. Instrumentation, 1979, 9, 95.
2. Bard, A.J.; Faulkner, L.R.. Electrochemical Methods fundamentals and applications, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A., 1980, p. 553.
3. Brown, E.R.; McCord, T.G.; Smith, D.E.; Ford, D.D.. Anal. Chem., 1966, 38, 1119.
4. Berlin, A.M.. "Projetos com amplificadores operacionais", Editele, São Paulo, 1983, p. 53.
5. Silva, R.P.; Chierice, G.O.. Boletim I.E.A. n.º 360, 1974.
6. Towers, T.D.; Towers, N.S.. "Towers International O. P. Ampl. Linear - IC Selector", TAB Books - Blue Ridge Summit, Pennsylvania, 1979, p. 70.

NOTAS TÉCNICAS

CONSTRUÇÃO DE ELECTRODOS SELECTIVOS DE MEMBRANA DE PVC (CONDUTOR MOVEL) COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA

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

*Departamento de Química - Faculdade de Ciências do Porto;
 P4000 Porto, Portugal.*

Recebido em 13/11/86

ABSTRACT

A procedure for the construction of "all solid state" PVC membrane electrodes, which consists in depositing the PVC membrane on a conductive epoxy support mounted in a perspex body, is described. The advantages and shortcomings of this type of electrode are briefly discussed.

Em uma nota técnica anterior divulgamos¹ um processo simples, econômico e geral para a preparação de eléctrodos selectivos de iões de membrana cristalina que consiste em usar uma resina epoxilica condutora como base de aplica-

ção de um sensor sólido pulverizado. Esta base de resina consultora preenche um duplo papel: além de servir de suporte físico para o sensor, funciona também como contacto eléctrico interno. O processo permite construir eléctrodos "all solid state" (sem solução e eléctrodo de referência internos), com todas as vantagens inerentes a este tipo de eléctrodos e bastante robustos. Em certos casos, a base pode condicionar a composição do sensor. O facto de, na preparação da membrana, o sensor não ser sujeito a pressão e, ou, temperatura elevadas pode ter vantagens em circunstâncias especiais^{2,3}.

Esta nota tem por fim divulgar a extensão do referido processo de preparação à montagem de eléctrodos selectivos de condutor móvel disperso em membrana de PVC. Os eléctrodos selectivos de condutor móvel têm como base de fun-

* Endereço actual: Faculdade de Farmácia; P4000 Porto, Portugal.

cionamento o fenómeno de extracção da espécie sentida por meio de um agente extractor iónico ou neutro, disperso num solvente ou meio apropriado. Moody e Thomas introduziram⁴ o uso do PVC para este fim, o qual ganhou imensa aceitação, por trazer acentuadas vantagens sobre a utilização do sensor disperso em fase líquida suspensa numa membrana porosa. Presentemente, os chamados eléctrodos selectivos de membrana de PVC são os mais populares eléctrodos de condutor móvel (por exemplo⁵). Estes factos sugeriram a ampliação do campo de aplicação da nossa técnica de montagem de eléctrodos selectivos de membrana cristalina, em que se usa resina condutora como suporte da membrana, para incluir a preparação de eléctrodos selectivos com membrana de PVC.

O processo de constituição da membrana de PVC sobre o suporte de resina condutora está explicitado na Fig. 1. A preparação do corpo do eléctrodo, constituído por um tubo de perspex com uma camada de resina condutora nas extremidades, na qual se fixa interiormente um cabo eléctrico, é feita como para o caso dos eléctrodos de membrana cristalina¹. A única diferença é que a camada de resina condutora, depois de seca, é desgastada de modo a deixar uma cavidade de cerca de 0,5mm de profundidade e de fundo plano (Fig. 1a), onde se constitui a membrana de PVC. Para este fim, começa por preparar-se uma solução do agente extractor, de um plastificante apropriado e de PVC, num solvente apropriado (em geral, tetraidrofurano, THF). Aplicam-se umas gotas desta solução na cavidade e deixa-se eva-

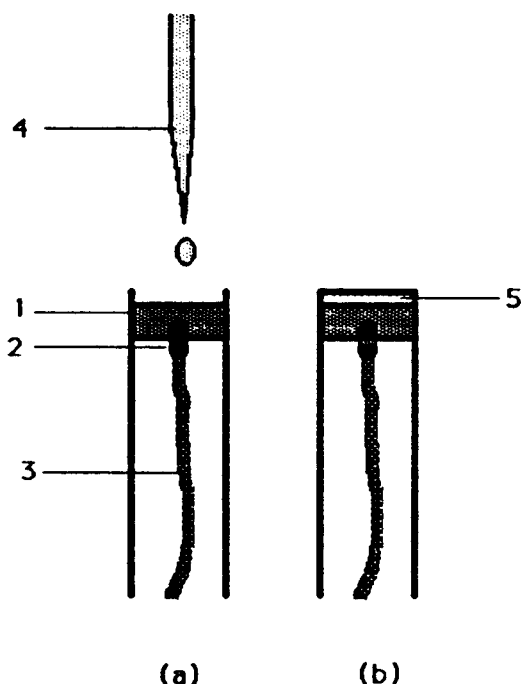


Figura 1: Técnica de construção dos eléctrodos: (a) Corpo com suporte de resina condutora; (b) Eléctrodo com membrana de PVC já aplicada.

- 1 - Resina condutora
- 2 - Contacto eléctrico
- 3 - Cabo eléctrico
- 4 - Solução activante (sensor + plastificante + PVC, em solvente apropriado, por exemplo, THF)
- 5 - Membrana de PVC

porar o solvente, o que origina uma película de PVC com o sistema sensor disperso. A operação é repetida um número suficiente de vezes (em geral, meia dúzia) para se obter uma membrana plana e suficientemente espessa, após o que se mergulha o eléctrodo numa solução da respectiva espécie primária para condicionar a membrana e o eléctrodo estabilizar o seu potencial de resposta. Esta técnica de preparação permite obter membranas com boa aderência ao suporte de resina epoxilica e cuja durabilidade mecânica é, por isso, perfeitamente aceitável.

A avaliação de um número apreciável de eléctrodos selectivos obtidos por esta técnica^{6,11}, em cuja preparação foram usados como sensores "cocktails" comerciais ou produtos químicos puros (Tabela 1), mostrou que as suas características de resposta são, de um modo geral, muito semelhantes às dos eléctrodos de membrana de PVC com solução de referência interna de Moody and Thomas^{4,5} (em alguns casos fizeram-se avaliações comparativas directas sobre eléctrodos de ambos os tipos^{8,11}).

Tabela 1
Eléctrodos selectivos de forma convencional com membrana de PVC aplicada sobre resina condutora

Espécie primária	Sensor	Ref.
NO ₃ ⁻	Espécies inorgânicas	
	Orion 92-07-02 ^a	6
	TOAB ⁺ NO ₃ ^{-b} / DBP ^c	7
ClO ₄ ⁻	TOMA ⁺ . ClO ₄ ^{-d} / NPC ⁸	8
Ca ²⁺	Orion 92-20-02 ^a	6
	Ca ²⁺ 2(DTMBF) ₂ F ^{-f} / DOFF ^g	9
K ⁺	Corning 477317 ^a	6,10
CH _{3-x} Cl _x COO ⁻ (x=1-3)	Espécies orgânicas	
	Sal de Aliquat 336	11

- a) "Cocktail" comercial
- b) TOAB⁺, catião tetraoctilamónio
- c) DBP, dibutilftalato
- d) TOMA⁺, catião tri-n-octilmetilamónio
- e) NPC, 2-nitro-p-cimeno
- f) (DTMBF)₂F⁻, anião di [4-(1,1,3,3-tetrametilbutil) fenil] fosfato
- g) DOFF, di - n - octilfenilfosfonato

A estabilidade de resposta dos eléctrodos obtidos pela presente técnica é ligeiramente menor, pelo facto de o potencial de referência interno, semelhantemente ao que sucede nos eléctrodos de "fio recoberto" de Coetzee e Freiser¹², ser estabelecido pelo par oxigénio/água na interface resina epoxi/membrana de PVC, e um perfeito equilíbrio nesta interface ser difícil de alcançar. No entanto, os eléctrodos agora descritos apresentam genericamente uma maior durabilidade, devido a só ocorrer perda de sensor da membrana de PVC para a solução externa (e não para duas soluções, como sucede quando existe também solução interna); além disso, neste último caso, admitindo que o nível da solução interna é superior ao da externa, como geralmente sucede, ocorrerá uma diferença de pressão hidrodinâmica que favorecerá a perda de sensor para esta última, o que não sucede com os eléctrodos "all solid state".

A presente técnica apresenta duas grandes vantagens: a economia de custos e a versatilidade de formas e dimensões.

Quanto à economia de custos, ela resulta de, tal como sucede nos eléctrodos com sensor cristalino, os corpos dos eléctrodos serem reaproveitáveis quando ocorre envenenamento por interferência ou perda das características de resposta da membrana; removida esta e feita uma limpeza mecânica da superfície do suporte, o corpo do eléctrodo pode ser reactivado com o mesmo ou outro sensor. A economia resulta, ainda, e este facto é mais importante que o anterior quando estão em jogo reagentes dispendiosos, de a técnica exigir uma quantidade mínima de sensor, pois só é requerido o volume da respectiva solução necessária para encher a cavidade no suporte de resina condutora (não ocorrem perdas como quando se têm de preparar membranas mais extensas para se cortar discos^{4,5} ou volumes de solução em excesso para mergulhar fios metálicos¹²).

Quanto à versatilidade de forma, a técnica tem sido usada para obter unidades de configuração não usual, por exemplo, detectores situados no fundo de godés de pequeno volume, onde se coloca uma gota de solução amostra com o eléctrodo de referência a contactar esta por cima (ver Fig. 2)¹³; eléctrodos de fluxo, na forma de "sandwich"¹⁴ ou tubulares¹⁵, para utilização em análise por injeção em fluxo, estes últimos particularmente adequados para realizar medições sequenciais¹⁶ por esta técnica; e, até, finalmente, microeléctrodos montados na ponta de capilares¹⁷. Tendo em consideração a importância da determinação do catião cálcio (II) em fluídos biológicos, o funcionamento do dispositivo descrito na Fig. 2 foi testado após a sua actuação com um sensor para este catião.

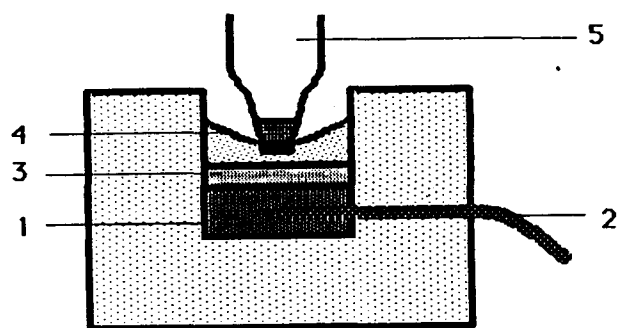


Figura 2: Eléctrodo montado em godé

- 1 — Resina condutora
- 2 — Cabo eléctrico
- 3 — Membrana de PVC
- 4 — Gota de solução a medir
- 5 — Eléctrodo de referência

Em conclusão, o trabalho agora relatado sobre eléctrodos de condutor móvel disperso em membrana de PVC, juntamente com o anterior sobre eléctrodos de membrana cristalina, mostra que a técnica por nós desenvolvida, em que se utiliza uma camada de resina condutora para aplica-

ção da membrana sensora, além de ser simples e económica¹, é uma técnica de grande generalidade, pois permite obter aqueles dois tipos de eléctrodos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho recebeu suporte financeiro do INIC, Lisboa, através da Linha 4A do C.I.Q.U.P.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ¹ Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C. *Quím. Nova*, 3, 2(1980).
- ² Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., *Analyst*, 111, 151 (1986).
- ³ Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., *Portugaliae Electrochim. Acta*, 4, 33(1986).
- ⁴ Moody, G.J.; Oke, R.B. e Thomas, J.D.R., *Analyst*, 95, 910 (1970).
- ⁵ Moody, G.J. e Thomas, J.D.R., em Freiser H. (editor), "Ion-selective Electrodes in Analytical Chemistry", Vol. 1, Plenum Press, Nova York, 1978, p. 287.
- ⁶ Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., *Analyst*, 111, 799 (1986).
- ⁷ Lima, J.L.F.C.; Machado, A.A.S.C.; Florido, A.; Alegret, S. e Paulís, J.M., *Quím. Anal.*, 4, 145 (1985).
- ⁸ Alegret, S.; Florido, A.; Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., *Quím. Anal.*, 5, 36/48 (1986).
- ⁹ Veludo, Etelvina F.R.; Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., Actas do I Encontro Galego-Português de Quémica, "Augas Naturais e Residuais", Santiago de Compostela, 1985, p. 167.
- ¹⁰ Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., *Portugaliae Electrochim. Acta*, e, 311(1985).
- ¹¹ Montenegro, M.C.B.S.; Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., *Rev. Port. Quím.*, 26, 197 (1984).
- ¹² Freiser, H., em Freiser H. (editor), "Ion-Selective Electrodes in Analytical Chemistry", Vol. 2, Plenum Press, Nova York, 1980, p. 85.
- ¹³ Lima, J.L.F.C., "Eléctrodos Selectivos de Iões com Suporte de Resina Condutora", Tese de Doutoramento, Faculdade de Ciências de Porto, 1985, p. 248.
- ¹⁴ Alegret, S.; Alonso, J.; Bartoli, J.; Lima, J.L.F.C.; Machado, A.A.S.C. e Paulís, J.M., *Anal. Lett.*, 18 2291 (1985).
- ¹⁵ Alegret, S.; Alonso, J.; Bartoli, J.; Paulís, J.M., Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., *Anal. Chim. Acta*, 164, 147 (1984).
- ¹⁶ Alonso, J.; Bartoli, J.; Lima, J.L.F.C. e Machado, A.A.S.C., *Anal. Chim. Acta*, 179, 503 (1986).
- ¹⁷ Khalil, S.A.H.; Moody, G.J.; Thomas, J.D.R. e Lima, J.L.F.C., *Analyst*, 111, 611 (1986).