



Eclética Química

ISSN: 0100-4670

atadorno@iq.unesp.br

Universidade Estadual Paulista Júlio de  
Mesquita Filho  
Brasil

Ramos, L. A.; Cassiano, N. M.; Capelato, M. D.  
Utilização de um eletrodo de grafite recoberto com  $\text{PbO}_2$  incorporado em matriz de PVC como  
eletrodo indicador em titulações coulométricas  
Eclética Química, vol. 29, núm. 2, 2004, pp. 65-71  
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho  
Araraquara, Brasil

Disponível em: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=42929210>

- Como citar este artigo
- Número completo
- Mais artigos
- Home da revista no Redalyc

redalyc.org

Sistema de Informação Científica  
Rede de Revistas Científicas da América Latina, Caribe, Espanha e Portugal  
Projeto acadêmico sem fins lucrativos desenvolvido no âmbito da iniciativa Acesso Aberto

## Utilização de um eletrodo de grafite recoberto com PbO<sub>2</sub> incorporado em matriz de PVC como eletrodo indicador em titulações coulométricas

L. A. Ramos<sup>1\*</sup>, N. M. Cassiano<sup>2</sup>, M. D. Capelato<sup>3</sup>

<sup>1\*</sup>Departamento de Química e Física Molecular - IQSC-USP - 13560-970 - São Carlos - SP - Brasil.

<sup>2</sup>Universidade São Francisco - 12916-900 - Bragança Paulista - SP - Brasil.

<sup>3</sup>Departamento de Química - UFSCar - 13565-905 - São Carlos - SP - Brasil

**Resumo:** A aplicação de um eletrodo sensível a íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, obtido pelo recobrimento de um eletrodo de grafite com uma membrana polimérica contendo PbO<sub>2</sub> incorporado em uma matriz de PVC (PbO<sub>2</sub>-PVC), como eletrodo indicador em titulações coulométricas de neutralização, foi investigada. As leituras dos potenciais foram feitas usando o eletrodo indicador de PbO<sub>2</sub>-PVC e para comparação dos resultados foi usado um eletrodo de vidro combinado (EVC). As curvas de titulação monitoradas com o eletrodo de PbO<sub>2</sub>-PVC apresentaram características semelhantes às aquelas monitoradas com o EVC e os tempos de equivalência obtidos foram concordantes a um nível de confiança de 95%. O eletrodo de PbO<sub>2</sub>-PVC apresentou resposta linear no intervalo de pH 2 a 12 com inclinação de Nernst de  $-57,6 \pm 0,1$  mV/pH ( $r=0,9998$ ), sendo o tempo de resposta deste eletrodo bem menor do que aquele obtido com o EVC. O eletrodo de PbO<sub>2</sub>-PVC é de fácil construção, possui baixo custo e tempo de vida útil superior a 4 meses, equivalente a (pelo menos 1200 determinações por membrana polimérica).

**Palavras-chave:** dióxido de chumbo; titulação coulométrica; eletrodo íon seletivo.

### Introdução

A crescente demanda por dispositivos eletrônicos capazes de detectar e/ou monitorar a presença de espécies químicas em diferentes ambientes vem impulsionando o desenvolvimento de sensores químicos, como pode ser detectado pelo expressivo número de publicações de artigos e revisões na literatura [1-6].

O rigor analítico com o controle de pH de soluções em laboratórios de rotina, processos industriais, fermentações alcoólicas e em ciências médicas e agrônômicas é de suma importância. Para este controle, geralmente é utilizado o eletrodo de membrana de vidro que é, atualmente, o eletrodo indicador de uso mais frequente para

medições de pH. Outros sensores também têm sido empregados com esta finalidade [7-10] e, dentre estes, destacam-se os eletrodos sensíveis a íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>, baseados em membranas poliméricas. Desde a introdução do cloreto de polivinila (PVC) [11] como matriz em eletrodo íon-seletivo (ISE), muitos sensores de pH foram propostos. Higuchi *et al.* [12] desenvolveram o primeiro eletrodo recoberto sensível a íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. Esse sensor foi preparado pelo recobrimento de um eletrodo de grafite com uma membrana de PVC contendo N,N-dimetilamina. Diversos eletrodos para pH utilizando-se aminas lipofílicas e derivados incorporados em matriz de PVC foram também propostos [13-20]. Entretanto, esses eletrodos

apresentaram uma pequena região linear de resposta ao pH, como também baixa seletividade.

A polimerização eletroquímica de derivados de aminas e porfirinas em um fio de platina [21-27] foram estudados como sensores à íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ . As desvantagens apresentadas por estes eletrodos são a baixa seletividade e a fácil degradação da membrana polimérica na presença de oxidantes.

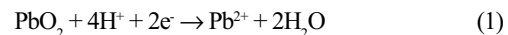
Para que um eletrodos íon-seletivos (ISE) seja considerado adequado espera-se que apresente resposta rápida, boa estabilidade de potenciais ao longo do tempo, baixo custo e, além disto, responda em uma ampla faixa de concentrações.

Informações sobre a utilização do dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ) como sensor potenciométrico são encontradas na literatura em proporções bem menores quando comparadas com as abordagens físico-químicas e, principalmente, com aquelas relacionadas com a tecnologia de baterias chumbo-ácido ( $\text{Pb-H}_2\text{SO}_4$ ) [28]. Porém, alguns trabalhos publicados abordando algumas aplicações analíticas, mostram a viabilidade do  $\text{PbO}_2$  como sensor potenciométrico. Kaehler *et al.* [29] estudaram a resposta potenciométrica do eletrodo de  $\text{PbO}_2$  eletrodepositado sobre um fio de platina, no qual o monitoramento da atividade hidrogeniônica foi feito em soluções contendo íons  $\text{Pb(II)}$ . Capelato *et al.* [30-32] utilizando um eletrodo de  $\text{PbO}_2$  eletrodepositado sobre grafite, demonstraram a viabilidade desse eletrodo como sensor potenciométrico à íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Teixeira *et al.* [33] desenvolveram um eletrodo de grafite-époxi com  $\text{PbO}_2$  como sensor potenciométrico à íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ . A reprodutibilidade dos potenciais e a determinação potenciométrica dos volumes de equivalência demonstraram a viabilidade deste eletrodo no monitoramento de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  em titulações ácido-base.

Recentemente foi desenvolvido por Eftekhari [34] um eletrodo de dióxido de chumbo depositado sobre substrato de alumínio como sensor de pH. Este eletrodo apresentou resposta nernstiana no intervalo de pH 1 a 12 com inclinação de Nernst de -57,8 mV/pH ( $r=0,9998$ ).

A resposta potenciométrica do  $\text{PbO}_2$  à íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  em eletrólitos onde o  $\text{Pb(II)}$  é solúvel, está relacionada à semi-reação redox (Eq. 1):



O potencial do eletrodo para esta reação (Eq. 1) é dado por (Eq. 2):

$$E = K - 2A_1\text{SpH} - A_2 \frac{S}{2} \log[\text{Pb}^{2+}] \quad (2)$$

em que K é o potencial operacional cuja magnitude é característica das condições experimentais estabelecidas, o qual incorpora o potencial condicional do sistema indicador, o potencial do eletrodo de referência e a contribuição de todos os potenciais de junção líquida.  $S = 2,303 \text{ RT/F}$  é o coeficiente de Nernst para uma transferência monoelétrica reversível. Os coeficientes  $2A_1$  e

$A_2 \frac{S}{2}$  representam as inclinações operacionais obtidas experimentalmente e os parâmetros  $A_1$  e  $A_2$  as eficiências eletromotivas, características para cada tipo de sensor.

As titulações coulométricas representam uma aplicação direta da lei de Faraday à eletrólise, ela apresenta algumas vantagens quando comparada com o processo volumétrico clássico [35]. Dentro destas, a principal é a eliminação de problemas relativos à preparação de padrões e ao modo de os conservar.

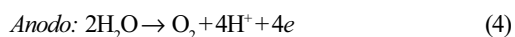
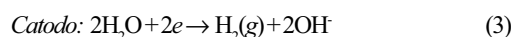
Quando se necessita de pequenas quantidades de reagentes, a titulação coulométrica apresenta vantagens, pois usando valores de intensidade de corrente pequenos podem introduzir-se em soluções pequenas quantidades de substância, o que em volumetria implicaria o uso de soluções muito diluídas, com concentrações exatamente conhecidas difíceis de obter e conservar.

Além disso, as titulações coulométricas são facilmente adaptadas a titulações automáticas, como as potenciométricas.

As titulações coulométricas também apresentam as vantagens importantes nas análises titrimétricas, pois uma ampla gama de reagentes podem ser gerados eletroliticamente *in situ* com 100% de eficiência coulombica. O método tem uma elevada sensibilidade e uma das vantagens com relação aos métodos volumétricos

tradicionais, é a possibilidade de eletrogerar reagentes com tempo de meia vida curtos, tais como  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Cr(II)}$  e outros.

A titulação ácido base coulométrica baseia-se na geração catódica de íon hidróxidos (redução da água) (Eq.3) ou na geração anódica de íons hidrogênio (oxidação da água) (Eq. 4) sobre eletrodos de platina, durante a eletrólise de uma solução de um sal neutro.



A solução deve ser bem agitada e a titulação é executada de modo análogo à de uma titulação potenciométrica, medindo-se vários valores de potencial do eletrodo indicador,  $\text{PbO}_2$ -PVC, para os correspondentes intervalos de tempo (cerca de 10 segundos) em que se dá a passagem de 50 mA de corrente. Após uma interrupção de alguns segundos, para que o equilíbrio elétrico e químico sejam atingidos, registra-se o valor do potencial medido e o intervalo de tempo indicado por um relógio sincronizado com a passagem da corrente imposta. Do mesmo modo que nas titulações potenciométricas, devem obter-se um número relativamente grande de pontos próximos do ponto de equivalência, podendo obter-se o ponto final a partir de um gráfico do potencial do eletrodo de  $\text{PbO}_2$ -PVC em função do tempo.

No presente trabalho estudou-se a aplicação de um eletrodo sensível à íons  $\text{H}_3\text{O}^+$ , pelo recobrimento de um eletrodo de grafite com uma membrana polimérica contendo  $\text{PbO}_2$  incorporado em uma matriz de PVC (75% ( $\text{m}/\text{m}$ ) de  $\text{PbO}_2$  e 25% ( $\text{m}/\text{m}$ ) de PVC), como eletrodo indicador em titulações coulométricas de neutralização.

## Material e métodos

### Soluções

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada utilizando reagentes de grau analítico.

As soluções utilizadas nas titulações coulométricas de neutralização: ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), ácido clorídrico

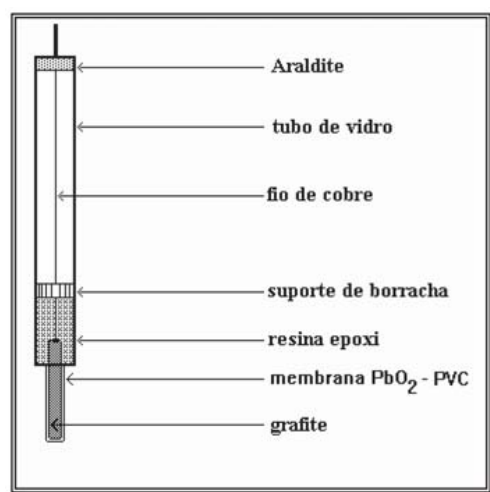
(HCl) e ácido acético ( $\text{H}_3\text{COOH}$ ) foram preparadas na concentração de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ . A força iônica das soluções de trabalho foi ajustada em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  com sulfato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Como eletrólito de suporte foi utilizada uma solução de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Cloreto de polivinila (PVC) de alto peso molecular (Fluka), tetrahidrofurano (THF) (Aldrich), pó de dióxido de chumbo ( $\text{PbO}_2$ ) (Merck), foram utilizados na preparação da membrana.

### Construção do eletrodo de membrana polimérica

O eletrodo-base de grafite de 0,4 cm de diâmetro e 3 cm de comprimento foi torneado a partir de bastões fornecidos pela Carbone Lorena. Numa das extremidades foi soldado um fio de cobre para o contato com o circuito externo, de acordo com o procedimento proposto por Capelato e Cassiano [31]. O conjunto foi selado com resina epóxi da SILAEX® em um tubo de vidro neutro de 0,8 cm de diâmetro externo e 13 cm de comprimento, de modo a ficar 1,5 cm do grafite exposto, correspondendo aproximadamente a  $2,0 \text{ cm}^2$  de área geométrica. A outra extremidade foi fixada com resina epóxi e poliaminoamida (Araldite®), deixando exposto o fio de cobre para o contato com o circuito externo. Após 72 horas de repouso, completa-se a cura da resina e o eletrodo pode ser utilizado.

A solução polimérica foi preparada pela dissolução de 25 % ( $\text{m}/\text{m}$ ) de PVC em 10 mL de THF, seguido da adição de 75% ( $\text{m}/\text{m}$ ) de  $\text{PbO}_2$  [36]. O recobrimento do grafite foi feito por imersão na solução polimérica. Foram realizados dez banhos sobre o eletrodo, aplicando-se camadas finas em intervalos de 30 minutos, até o completo recobrimento do grafite com uma membrana regular e homogênea. A Figura 1 ilustra o aspecto final do eletrodo construído.



**Figura 1** - Representação esquemática do eletrodo de grafite cilíndrico recoberto com a membrana de PbO<sub>2</sub>-PVC.

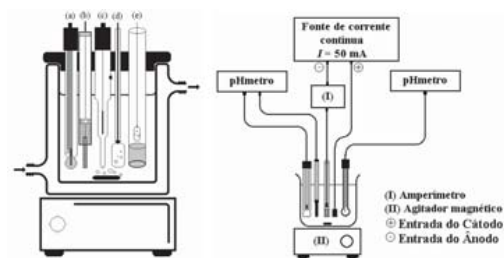
#### Titulações Coulométricas

As medidas coulométricas foram realizadas em uma célula de vidro com camisa para circulação de água de um termocirculador de água (Quimis), a 25°C. Para a geração catódica do titulante utilizou-se uma fonte de corrente contínua ECB (mod. 232). Como catodo gerador (eletrodo de trabalho) utilizou-se uma folha de platina retangular (4,0 cm x 2,5 cm, com forma semi-cilíndrica) e como anodo gerador (eletrodo auxiliar isolado) uma folha de platina retangular (2,0 cm x 2,5 cm). Solução de sulfato de sódio 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi utilizada como eletrólito de suporte.

A geração catódica de íons hidroxila, pela redução da água sobre o eletrodo de platina, foi realizada aplicando-se uma corrente de 50 mA durante 10 s para cada ponto da curva da titulação. Após a geração eletrolítica, esperou-se o sistema entrar em equilíbrio e procedeu-se à leitura dos potenciais com o EVC e o indicador de PbO<sub>2</sub>-PVC. A homogenização da solução durante a titulação foi feita por agitação magnética.

A Figura 2 mostra a montagem da célula eletrolítica composta por um catodo e um anodo de platina conectados a uma fonte de corrente contínua ligada em série com um amperímetro para o controle da corrente, um eletrodo indicador de PbO<sub>2</sub>-PVC e um eletrodo de referência Ag/AgCl

conectados a um pHmetro e um o eletrodo de vidro combinado (EVC) conectado a outro pHmetro.



**Figura 2** - Representação esquemática da célula eletrolítica: (a) eletrodo de vidro combinado, (b) eletrodo de PbO<sub>2</sub>-PVC, (c) eletrodo de referência Ag/AgCl, (d) catodo de Pt, (e) anodo de Pt, (I) amperímetro e (II) agitador magnético.

#### Medidas potenciométricas

As leituras dos potenciais foram feitas usando o eletrodo indicador de PbO<sub>2</sub>-PVC e um eletrodo de referência de Ag/AgCl Analion (mod. R684) com eletrólito interno de KCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> e ponte salina contendo solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,0 mol L<sup>-1</sup>, conectados a um pHmetro Micronal (mod. B374) com precisão de ± 0,1 mV.

A célula eletroquímica utilizada para as medidas de potenciais foi:

Ag%AgCl<sub>(s)</sub>, KCl (1,0 mol L<sup>-1</sup>) %% solução teste  
% eletrodo íon seletivo %grafite

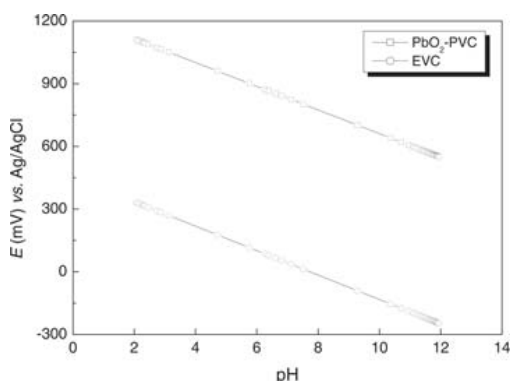
Para efeito de comparação foi usado um eletrodo de vidro combinado (EVC) Analion (mod. V620) calibrado com soluções tampão de mesma força iônica das soluções de trabalho, conectado a um pHmetro Orion (mod. EA940) com precisão de ± 0,1 mV.

#### Resultados e Discussão

No desenvolvimento deste trabalho utilizou-se um eletrodo indicador contendo 75% (m/m) de PbO<sub>2</sub> e 25% (m/m) de PVC na composição da membrana uma vez que, em estudos prévios realizados por Cassiano *et al.* [36], eletrodos preparados nesta composição apresentaram melhores respostas potenciométricas a íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>. A diminuição da porcentagem de PbO<sub>2</sub> na composição torna a membrana polimérica mais

isolante, ocasionando, conseqüentemente, o decréscimo na sensibilidade do eletrodo.

A Figura 3 mostra as curvas de calibração obtidas graficando-se os potenciais dos eletrodos de  $\text{PbO}_2\text{-PVC}$  e do eletrodo de vidro em função do pH monitorado com EVC, na titulação coulométrica de 2,0 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , em 25,0 mL do eletrólito de suporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .



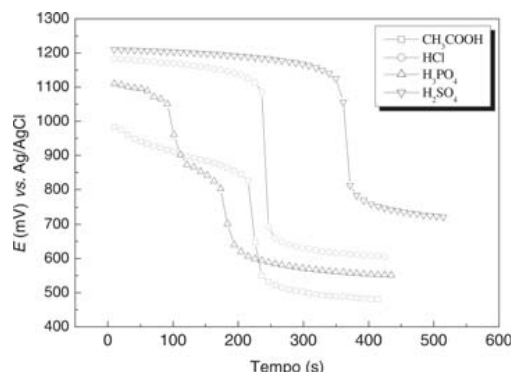
**Figura 3** - Curva analítica do eletrodo de  $\text{PbO}_2\text{-PVC}$  e do eletrodo de vidro (EVC), a 25 °C.

A resposta do eletrodo foi linear num intervalo de pH de 1 a 12, com um potencial operacional de 1320,0 mV e inclinação de Nernst de  $-57,6 \pm 0,1$  mV/pH ( $r = 0,9998$ ). Para o EVC nas mesmas condições, os valores obtidos foram, respectivamente, 452,3 mV e  $-58,5 \pm 0,1$  mV/pH ( $r = 0,9999$ ).

Embora o eletrodo de  $\text{PbO}_2\text{-PVC}$  apresente comportamento sub-Nernstiniano, a sensibilidade do eletrodo à ions  $\text{H}_3\text{O}^+$  é praticamente a mesma do EVC indicando a viabilidade operacional do eletrodo de grafite recoberto com  $\text{PbO}_2$  incorporado em matriz de PVC como sensor de

pH. O eletrodo apresentou boa reprodutibilidade e um tempo de resposta menor que 15 s, não apresentando efeito de memória em três titulações coulométricas realizadas.

A Figura 4 mostra as curvas potenciométricas obtidas com o eletrodo recoberto com  $\text{PbO}_2$  incorporado em PVC nas titulações coulométricas de neutralização de 2,0 mL dos ácidos  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , em 25,0 mL do eletrólito de suporte  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ .



**Figura 4**. Titulação coulométrica dos ácidos (●)  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , (■)  $\text{HCl}$ , (▲)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e (◆)  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , usando o eletrodo recoberto com  $\text{PbO}_2$  incorporado em PVC.

As curvas de titulação monitoradas com o eletrodo de  $\text{PbO}_2\text{-PVC}$  apresentaram características semelhantes àquelas obtidas com o EVC, com saltos potenciométricos bem definidos e boa concordância quanto aos perfis e tempos de equivalência.

A reprodutibilidade dos potenciais e dos tempos de equivalência demonstram que a utilização do sensor como eletrodo indicador em

Ácidos	EVC t (s)	$\text{PbO}_2\text{-PVC}$ t (s)	Erro Relativo (%)
$\text{CH}_3\text{COOH}$	$222,35 \pm 0,01$	$222,35 \pm 0,03$	0
$\text{HCl}$	$241,85 \pm 0,03$	$241,37 \pm 0,02$	+0,2
$\text{H}_3\text{PO}_4$	$90,85 \pm 0,02$ $181,70 \pm 0,02$	$90,40 \pm 0,05$ $180,79 \pm 0,05$	+0,5
$\text{H}_2\text{SO}_4$	$367,14 \pm 0,02$	$366,12 \pm 0,04$	+0,3

**Tabela 1** - Tempos de equivalência e erros relativos das titulações coulométricas de neutralização obtidos com o eletrodo de vidro combinado (EVC) e o eletrodo de  $\text{PbO}_2\text{-PVC}$ .

titulações coulométricas de neutralização é viável e prática, podendo ser usado como um procedimento alternativo no monitoramento de íons  $\text{H}_3\text{O}^+$  em reações de neutralização.

Na Tabela 1 são apresentados os tempos de equivalência com seus respectivos desvios-padrão ( $n=3$ ) e os valores dos erros relativos, obtidos nas titulações coulométricas utilizando-se o eletrodo de  $\text{PbO}_2$ -PVC e o EVC. Os tempos equivalentes obtidos com o eletrodo desenvolvido e o eletrodo de vidro combinado são concordantes com um nível de confiança de 95% e apresentam erros relativos pequenos.

Com o intuito de avaliar o tempo de vida útil do eletrodo indicador de  $\text{PbO}_2$ -PVC, foram realizadas titulações coulométricas por um período de 4 meses, sem perda significativa de sua sensibilidade, 2 mV/pH (2% da resposta inicial), sendo feitas no mínimo 1200 determinações por membrana polimérica.

## Conclusões

O eletrodo de grafite recoberto com  $\text{PbO}_2$  incorporado em uma matriz de PVC é de fácil construção, baixo custo e um tempo de vida útil, relativamente longo, podendo ser utilizado como sensor em titulações coulométricas de ácidos com boa reprodutibilidade. O tempo de vida útil foi superior a 4 meses (mais de 1200 determinações), sem perda significativa da sensibilidade (2% da resposta inicial).

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao programa PROCONTES/USP, à FAPESP (processo 95/0606-6) e CNPq (processo 300.827/92-0) pelo auxílio financeiro recebido. Ao Prof. Dr. Éder Tadeu Gomes Cavalheiro do Departamento de Química e Física Molecular do Instituto de Química de São Carlos pelas valiosas sugestões químicas e gramaticais.

L.A. Ramos, N.M. Cassiano, M.D. Capelato. Utilization of a graphite electrode coated with  $\text{PbO}_2$  attached in matrix of PVC as an indicator electrode in coulometric titration..

---

**Abstract:** The use of an  $\text{H}_3\text{O}^+$  sensitive electrode obtained by recovering a graphite rod with a polymeric membrane containing  $\text{PbO}_2$  attached in a PVC matrix, as a working electrode in coulometric acid-base titrations is described. The coulometric curves obtained with the proposed electrode were similar to those obtained with the glass electrode and the equivalence times agreed within a 95% confidence level. The time response of the  $\text{PbO}_2$ -PVC electrode was faster than that of the glass electrode with standard deviations ( $n=3$ ) of  $\pm 0,01$  s. The  $\text{PbO}_2$ -PVC electrode presented a slope of  $-57,6$  mV/pH and linear response from pH 1 to 12 ( $r=0,9998$ ). The proposed electrode is of easy construction, low cost and a life time of at least 7 months, equivalente to at least 1200 determinations.

*Keywords:* lead dioxide, PVC membrane electrode, coulometric titration.

---

## Referências

- |   |   |
|---|---|
| <p>[1] R.D. Johnson, L.G. Bachas, Anal. Bioanal. Chem. 376(3) (2003) 328.</p> <p>[2] C. Macca, Electroanal. 15(12) (2003) 997.</p> <p>[3] Y.G. Vlasov, Y.A. Tarantov, P.V. Bobrov, Anal. Bioanal. Chem. 376(6) (2003) 788.</p> <p>[4] E. Bakker, M. Telting-Diaz, Anal. Chem. 74(12) (2002) 2781.</p> | <p>[5] A. Ghannam, M. Ahmad, A. Zihlif, Mater. Technol. 17(3) (2002) 156.</p> <p>[6] H. Suzuki, Electroanal. 12(9) (2000) 703.</p> <p>[7] M.F.S Teixeira, L.A. Ramos, E.A. Neves, O. Fatibello-Filho, Fresen. J. Anal. Chem., 367(1) (2000) 86.</p> |
|---|---|

- [8] M.F.S. Teixeira, L.A. Ramos, N.M. Cassiano, O. Fatibello-Filho, N. Bocchi, J. Brazil. Chem. Soc., 11(1) (2000) 27.
- [9] M.F.S. Teixeira, L.A. Ramos, E.A. Neves, E.T.G. Cavalheiro, J. Anal. Chem., 57(9) (2002) 826.
- [10] M. F. S. Teixeira, C.C. S. Cavalheiro, L. A. Ramos, E. A. Neves, Appl. Clay Sci. 23(5-6)(2003) 323.
- [11] G.J. Moody, R.B. Oke, J.D.R. Thomas, Analyst 95(1136) (1970) 910.
- [12] T. Higuchi, C.R. Illian, J.L. Tossouni, Anal. Chem. 42(13) (1970) 1674.
- [13] D. Erne, D. Ammann, W. Simon, Chimia 33(3) (1979) 88.
- [14] M.C. Harman, P.A. Poolewilson, J. Physiol.-London 315(1981) P1-P1.
- [15] D. Erne, K.V. Schenker, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, Chimia 35(5) (1981) 178.
- [16] P. Schulthess, Y. Shijo, H.V. Pham, E. Pretsch, D. Ammann, W. Simon, Anal. Chim. Acta 131 (1981) 111.
- [17] R.J.J. Funck, W.E. Morf, P. Schulthess, D. Ammann, W. Simon, Anal. Chem. 54(3) (1982) 423.
- [18] D. Ammann, W.E. Morf, P. Anker, P.C. Meier, E. Pretsch, W. Simon, Ion Sel. Electrode R. 5(1) (1983) 3.
- [19] U. Oesch, Z. Brzozka, A.P. Xu, B. Rusterholz, G. Suter, H.V. Pham, D.H. Welti, D. Ammann, E. Pretsch, W. Simon, Anal. Chem. 58(11) (1986) 2285.
- [20] H.L. Wu, R.Q. Yu, Talanta 34(6) (1987) 577.
- [21] W.R. Heineman, H.J. Wieck, A.M. Yacynych, Anal. Chem. 52(2) (1980) 345.
- [22] Y. Ohnuki, H. Matsuda, T. Ohsaka, N. Oyama, J. Electroanal. Chem. 158(1) (1983) 55.
- [23] G. Cheek, C.P. Wales, R.J. Nowak, Anal. Chem. 55(2) (1983) 380.
- [24] B.A. White, R.W. Murray, J. Electroanal. Chem. 189(2) (1985) 345.
- [25] N. Oyama, T. Hirokawa, S. Yamaguchi, N. Ushizawa, T. Shimomura, Anal. Chem. 59(2) (1987) 258.
- [26] L. Jin, J. Shi, J. Ye, J. Qian, Y. Fang, Anal. Chim. Acta 244(2) (1991) 165.
- [27] S.S. Huang, X.H. Song, H.G. Lin, R.Q. Yu, Mikrochim Acta 107(1-2) (1992) 27.
- [28] J.P. Carr, N.A. Hampson, Chem. Rev. 72(6) (1972) 679.
- [29] H.C. Kaehler, A. Zahlout, F. Brito, An. Quim Int. 66(3) (1970) 221.
- [30] M.D. Capelato, N.M. Cassiano, L.A. Ramos, J.Chem. Educ. 72(9) (1995) 845.
- [31] M.D. Capelato, N.M. Cassiano, Quim. Nova 21(4) (1998) 493.
- [32] N.M. Cassiano, L.A. Ramos, M.D. Capelato, Eclet. Quim. 26(1) (2001) 111.
- [33] M.F.S. Teixeira, L.A. Ramos, O. Fatibello-Filho, E.T.G. Cavalheiro, Fresen. J. Anal. Chem. 370(4) (2001) 383.
- [34] A. Eftekhari, Sensor. Actuat. B-Chem 88(3) (2003) 234.
- [35] M.L.S.S. Gonçalves, Métodos instrumentais para análise de soluções: Análise quantitativa, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1<sup>rd</sup> edn., 1983, chap. 10.
- [36] N.M. Cassiano, M.F.S. Teixeira, L.A. Ramos, A.F. Oliveira, M.D. Capelato, O. Fatibello-Filho, E.F.A. Neves, Anais Assoc. Bras. Quím. 47(2) (1998) 123.