

Métodos Quantitativos de Análises Polarográficas

Uma vez medida a altura de uma onda, podemos relacionar a corrente de difusão com a concentração da espécie eletroativa correspondente. Esta relação pode ser feita de varias maneiras :-

(A) Método Absoluto :-

De acordo com a equação de Ilkovic, a concentração de uma substância eletroativa está relacionada a sua corrente de difusão pela equação :

$$C = i(d) / I \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \quad \text{onde:- } I = 607nD^{1/2}$$

Para calcularmos C , é evidentemente necessário conhecermos a constante da corrente de difusão (I), o valor de $i(d)$ e as características capilares m e t . Muitos valores de I encontram-se tabelados, mesmo assim, é sempre conveniente

determiná-los em laboratório e equipamentos próprios, a fim de minimizar os efeitos dos erros de calibração instrumental, etc.; o único fator difícil de ser avaliado independentemente é o coeficiente de difusão (D).

Em alguns casos pode ser determinado por condutividade elétrica e, em outros, comparando-se com valores conhecidos para outros íons de tamanho comparável. Deve-se lembrar que D é sensível à viscosidade e à temperatura da solução (geralmente 25°C). O que fazemos na prática, mais conviçadamente, é determinar o valor de D , uma vez encontrado o valor de I para uma solução padrão de concentração C conhecida.

Se o aquecimento estiver entre 3-6 segundos e o intervalo de concentração entre 10^{-2} e 10^{-4} , este método dá uma precisão de + ou - 3%; contudo não é geralmente aplicado devido a duas (2) razões principais :-

a) porque I deve ser medido nas mesmas condições em que o autor fez a tabela (o que é um fator bastante desagradável) e,

b) porque na literatura existem muito poucos valores tabelados em vista do grande número de espécies eletroativas e, das mais diferentes condições experimentais para uma mesma espécie.

Exemplo prático (1)

Determinação de Cd(II) numa solução diluída de sulfato de cádmio.

Toma-se 5,0 ml da amostra original e coloca-se num balão de 50,0 ml.

Adiciona-se KCl até tornar a solução 0,1 M desse sal e completa-se o balão.

Coloca-se uma alíquota na cela, elimina-se o oxigênio dissolvido nela e temperatiza-se a 25°C .

Sabendo-se que :-

$$m = 3,297 \text{ mg/s} \quad \text{e} \quad t = 2,47 \text{ s (no } E_{1/2} \text{ do } \text{Cd}^{++} = -0,60 \text{ V)}$$

$$\text{Portanto : } m^{2/3} \cdot t^{1/6} = 2,577 \text{ mg}$$

$$h = 85 \text{ mm} \quad \text{e o aparelho trabalhou a } 0,020 \mu\text{A/mm} . \text{ Assim : } i(d) = 1,70 \mu\text{A}$$

$$I = 3,51 \quad (\text{na literatura às mesmas condições})$$

$$C = i(d) / I \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}$$

$$C_{\text{Cd}^{++}} = 10 \times 1,70 / 3,51 \times 2,577 = 1,88 \text{ mM} = 1,88 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Nota :- O fator 10 é devido à diluição da amostra.

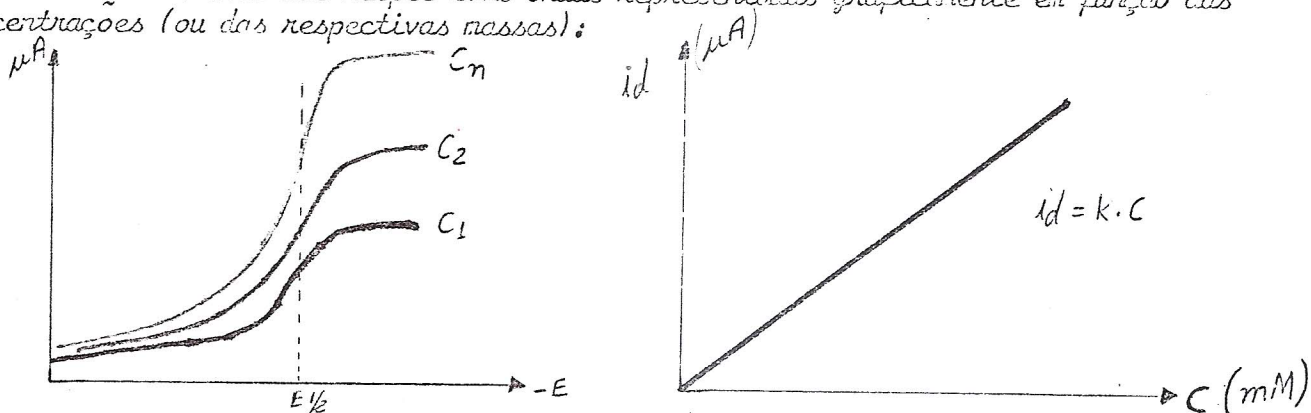
(B) Métodos Comparativos :-

Os métodos comparativos de análise polarográfica são muito mais exatos e versáteis que o método absoluto, uma vez que são realizados com o mesmo capilar e sob mesmas condições de trabalho. São mais trabalhosos porém.

Existem quatro métodos comparativos principais que serão apresentados e discutidos a seguir, aproximadamente, de acordo com o aumento de complexidade e capacidade de contornar as variações experimentais.

(1) Método da Curva Padrão :

É o método mais generalizadamente usado. Consiste em preparar uma série de soluções de diferentes concentrações da substância em estudo, contendo todas elas iguais quantidades do eletrólito suporte e do supressor de máximos. Essas soluções são polarografadas e as alturas das respectivas ondas representadas graficamente em função das concentrações (ou das respectivas massas):

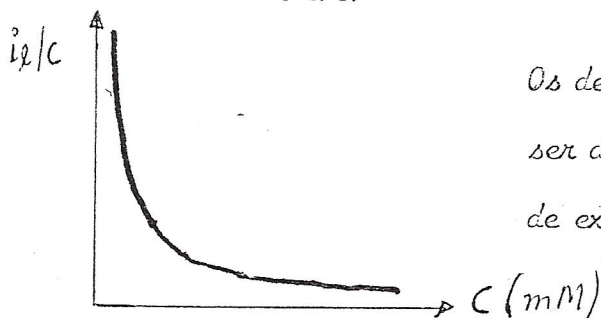


Para determinar a concentração de uma solução problema, começa-se determinando a altura da sua onda sob as mesmas condições usadas para construir a curva. A concentração é lida diretamente sobre a curva de calibração. Essa curva é linear, salvo quando a equação de Ilkovic não é obedecida. Este é o método mais indicado quando um grande número de determinações deve ser efetuado.

Quando a curva não interceptar o zero é preciso se fazer a correção do branco, a não ser que esse coeficiente linear seja tão pequeno que possa ser negligenciado.

Branco negativo pode, naturalmente, resultar de traços de impurezas que reagem com a substância eletroativa. Deve-se salientar que o método da curva padrão é tal que as impurezas interferentes, porventura presentes, são automaticamente reveladas.

Para intervalos apreciáveis de concentração, os erros relativos envolvidos na construção e uso de tal método aumentam consideravelmente com o decréscimo da concentração. Além disso, tal curva pode ocultar desvios significativos da proporcionalidade entre i_d e a concentração (C), já que, é possível se fazer uma aproximação inteiramente irrealista, forçando-se a curva a dar uma linha reta ou a passar pela origem. Assim, às vezes é mais conveniente utilizar-se um gráfico padrão do tipo $i_d/C \times C$ ou ainda $C/i_d \times i_d$.



Os desvios da proporcionalidade entre i_d e C podem ser devido às impurezas nos reagentes, uso de métodos de extrapolação para medidas de i_d , etc..

Exemplo prático (11)

Determinação da % de Pb em zinco

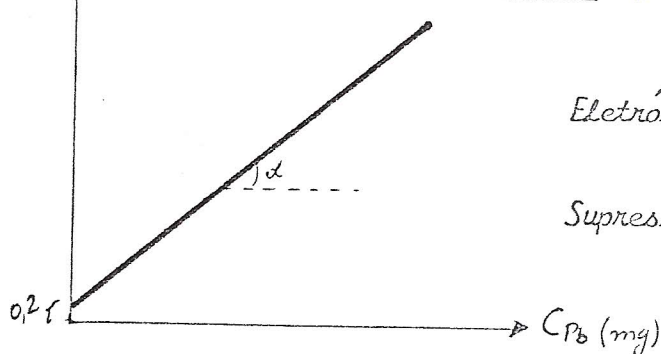
Tiram-se 4 porções de 10,0 g de Zn puro, livre de Pb, e dissolveu-se ^{em} cada uma em HCl, adicionando-se aliquotas de solução padrão de $PbCl_2$ contendo respectivamente :- 2,00 ; 5,00 ; 10,00 e 20,00 mg de $Pb(II)$.

Essas soluções foram evaporadas até secar e os resíduos foram dissolvidos com o eletrólito suporte escolhido e diluídos a 100 ml.

Tiram-se os polarogramas das soluções padrões de Pb^{++} e as alturas das ondas deram respectivamente : 24,6 ; 61,2 ; 122,2 e 244,2 mm (sob mesmas condições).

Colocando-se $h(\text{mm}) \times \text{mg}(\text{Pb}^{+2})$, obteve-se uma curva conforme a equação :-

$$h(\text{mm}) \quad \left| h = 12,2 \cdot X + 0,2 \right|, \text{ onde } X = \text{mg}(\text{Pb})$$



Eletrólito suporte : 0,1 M de HCl e 1,0 M de KCl

Supressor de máximo : 0,02 % de gelatina

O coeficiente linear 0,2 mm pode ser devido a :-

- erro sistemático na medida das alturas das ondas;
- traços de Pb em um dos reagentes;
- Zinco não totalmente puro, etc..

Continuando a análise, uma amostra de Zn impuro (10,0 g) foi tratada exatamente da mesma maneira que as anteriores dando uma altura de onda de 20,0 mm.

Assim,

$$h = 12,2 \cdot X + 0,2$$

$$20 = 12,2 \cdot X + 0,2 \Rightarrow X = 20,0 - 0,2 / 12,2 = 1,62 \text{ mg de Pb}$$

ou 0,0162 %

(2) Método da Amostra Padrão :

Consiste na medida da altura da onda de uma amostra padrão e quase ao mesmo tempo de uma desconhecida. As duas ondas devem ser obtidas sob condições idênticas :- mesmo capilar, eletrólito suporte, supressor de máximos, temperatura, etc..

Dessa maneira, a concentração desconhecida (C_x) pode ser calculada através da concentração da amostra padrão (C) e dos valores obtidos para a corrente de difusão $i(d)$, isto é :-

$$\frac{C_x}{C} = \frac{i(d)_x}{i(d)} = \frac{hx}{h}$$

$$\text{ou } C_x = C \cdot i(d)_x / i(d)$$

Este tipo de análise não requer conhecimento exato sobre as características capilares, basta que elas permaneçam constantes durante o procedimento.

O resultado será mais satisfatório se a concentração da amostra desconhecida for próxima a da solução padrão, principalmente se a relação entre $i(d)$ e a concentração não for bem linear, isto para que se tenha compensação perfeita de algum erro cometido na efetuação da análise.

Este método intenta minimizar os efeitos de flutuação nas características do capilar, temperatura e outras variáveis experimentais, quando em circunstâncias em que esses fatores não podem ser bem controlados.

Exemplo prático (III)

Usando-se o exemplo prático anterior, tínhamos :-

$$i(d)_x \text{ ou } h_x = 20,0 \text{ mm} \quad \text{e} \quad (C_x = C \cdot i(d)_x / i(d))$$

1ª análise

$$h = 24,6 \text{ mm}$$

$$C = 2,00 \text{ mg}$$

$$\Rightarrow C_x = 1,62 \text{ mg Pb}$$

2ª análise

$$h = 122,2 \text{ mm}$$

$$C = 10,00 \text{ mg}$$

$$\Rightarrow C_x = 1,64 \text{ mg Pb}$$

Comparando-se essas duas análises, notamos que quando as alturas das ondas h_x e h são bem próximas, obtêm-se resultados mais precisos. Isto é confirmado pelo resultado experimental do método da curva padrão anteriormente realizado.

(3) Métodos de adição de padrão :

Existem três métodos de adição de padrão, todos baseados no aumento da altura da onda que é produzido pela adição de uma quantidade conhecida (volume ou massa) da substância eletroativa a ser determinada. Estes métodos são aplicados preferencialmente quando a concentração da espécie em estudo for muito pequena.

3a) Simple Adição :- 150' amostra que é polarogramada recebe um reprov e tira-n novo polarograma

Comumente é feito um polarograma de um volume conhecido (V) da solução problema e então, adiciona-se um volume conhecido (v) de solução padrão registrando-se o polarograma da mistura, cujo volume é $V' = (V + v)$.

Se C_x a concentração da solução problema e h a sua altura de onda, $i(d)_1$, temos :-

$$h = k \cdot C_x = i(d)_1 \quad (1)$$

Após a adição de v (ml) de solução padrão cuja concentração é C , teremos :-

$$i(d)_2 = H = k \cdot \frac{(V \cdot C_x + v \cdot C)}{(V + v)} = k \cdot \frac{(C_x \cdot V + C \cdot v)}{V'} \quad (2)$$

Dividindo-se (2) por (1), temos :

$$C_x = \frac{h \cdot v \cdot C}{H \cdot V' - h \cdot V}$$

Para uma precisão máxima, a quantidade da solução adicionada deve ser suficiente para quase dobrar a altura da onda original. Há um limite superior de concentração, o qual varia de uma substância para outra, acima da qual a $i(d)$ não é mais proporcional a C . Este limite, C_{max} , não deve ser excedido e quando esse C_{max} for o dobro da concentração da amostra desconhecida a precisão será a melhor possível.

A constante k da relação altura/concentração não deve ser afetada pela adição do padrão; assim, o volume a ser adicionado deve ser bem pequeno, para que a diluição não afete a viscosidade e consequentemente a constante k .

Exemplo prático (IV)

Simples adição

Voltando ao exemplo prático (I), tínhamos 50,0 ml da amostra de Cd^{++} em HCl 0,1 M contendo os 5,0 ml da amostra original; pipetamos exatamente 25,0 ml e tira-se um polarograma:

$$i(d) = 1,70 \mu\text{A} \text{ (novamente)}$$

Agora adiciona-se 5,0 ml de uma solução padrão de Cd^{++} ($2,40 \cdot 10^{-3}$ M) à célula, tira-se e tira-se um novo polarograma onde $i(d) = 5,08 \mu\text{A}$. Portanto :-

$$V = 0,025 \text{ l}$$

$$v = 0,005 \text{ l}$$

$$V' = 0,030 \text{ l} = V + v$$

$$C = 2,40 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$h = 1,70 \mu\text{A}$$

$$H = 5,08 \mu\text{A}$$

$$\text{fator de diluição} = 10$$

em que
no qual

$$C_x = \frac{h \cdot v \cdot C}{H \cdot V' - h \cdot V}$$

$$C_x = \frac{10 \cdot (1,70) \cdot (0,005) \cdot (2,40 \cdot 10^{-3})}{(5,08) \cdot (0,030) - (1,70) \cdot (0,025)}$$

$$C_x = 1,86 \cdot 10^{-3} \text{ M de } \text{Cd}^{++}$$

3b) Método "Standard Spike" :-

adição de padrão única, usando 2 amostras = 5

50' l é dividida e ambas diluídas Volume igual

Nesse processo, duas alíquotas idênticas da amostra problema são tomadas e a uma delas adiciona-se o padrão, ou seja, certa massa (ou volume) da espécie eletroativa a ser determinada. A seguir, dilue-se ambas ao mesmo volume e então, registramos os seus respectivos polarogramas sob idênticas condições de trabalho.

A concentração total da amostra "spiked" não deve exceder a C_{max} .

Este método é mais demorado que o precedente, contudo, sua grande vantagem é que elimina as incertezas causadas pela diluição que acompanha a adição do padrão. Assim, as equações em termos de massa, ficam :-

$$i(d)_1 = h = k \cdot W_x$$

$$i(d)_2 = H = k \cdot (W + W_x)$$

nas quais:

onde

$$W_x = \text{massa desconhecida}$$

$$W = \text{" padrão adicionada}$$

Relacionando-se, temos :

$$\frac{h}{H} = \frac{W_x}{W + W_x}$$

ou

$$W_x = \frac{W \cdot h}{H - h}$$

Exemplo prático (V)

Determinar a massa de Sn em uma amostra sabendo-se que :

$$h = 20,0 \text{ mm}$$

$$H = 47,5 \text{ mm}$$

$$W = 275 \text{ mg}$$

$$W_x = ?$$

$$W_x = \frac{W \cdot h}{H - h} = \frac{275 \cdot 20,0}{47,5 - 20,0} = 200 \text{ mg}$$

3c) Método da Dupla Adição :-

É usado quando temos uma onda que é difícil ou impossível de ser discernida no polarograma de uma amostra complexa, embora ela possa ser facilmente vista e medida se a concentração da espécie eletroativa responsável for aumentada nessa solução.

Seja V o volume de tal solução e C_x a concentração da espécie eletroativa e, adicionarmos um volume v' (ml) de uma solução padrão de concentração C , teremos uma onda de altura H ou $i(d)_2$ como já visto :-

$$H = k.(V.C_x + v'.C)/(V + v') \quad (1)$$

Em seguida, adicionando-se um novo volume v'' da solução padrão, teremos uma nova altura de onda :-

$$H' = k.(V.C_x + (v' + v'').C)/(V + v' + v'') \quad (2)$$

Combinando-se (1) e (2), chegaremos a :

$$C_x = \left(\frac{H.(V + v' + v'').(v' + v'') - H'.v'.(V + v')}{H'.(V + v') - H.(V + v' + v'')} \right) \cdot \frac{C}{V}$$

Este método é menos preciso que os métodos anteriores. Sua única vantagem é que evita a necessidade de uma prévia separação.

Devemos lembrar que novamente C_{max} não deve ser ultrapassada.

A solução padrão e a amostra devem ser preparadas da mesma maneira para que tenham a mesma viscosidade e não alterem a constante k .

O grande inconveniente é admitir que $i(d) = k.C$.

Existe ainda o método da dupla adição desconhecida, cujas equações são semelhantes e cujo propósito é a aplicação em polarogramas onde a altura da onda não é linearmente dependente da concentração em soluções bem diluídas, embora o seja em soluções mais concentradas.

Geralmente isto ocorre quando o eletrólito suporte contém impurezas que reagem com a espécie eletroativa.

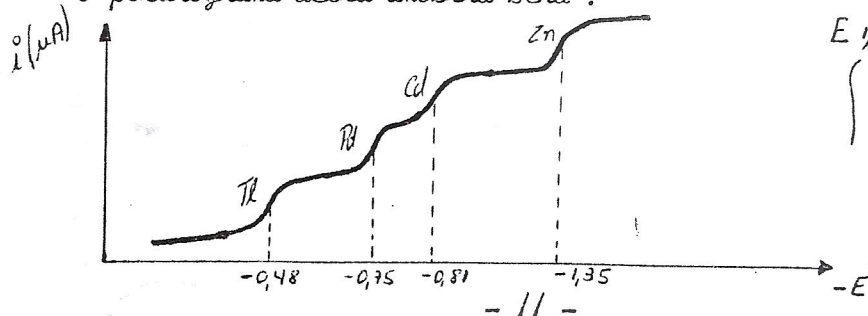
Exemplo prático (VI)

Uma amostra apresenta 0,10 mM de cada um dos íons :-

Tl(I), Cd(II), Zn(II) e Pd(II) em NH_4OH - 1,0 M e NH_4Cl - 1,0 M

Supressor de máximo : Triton X-100, 0,002 %.

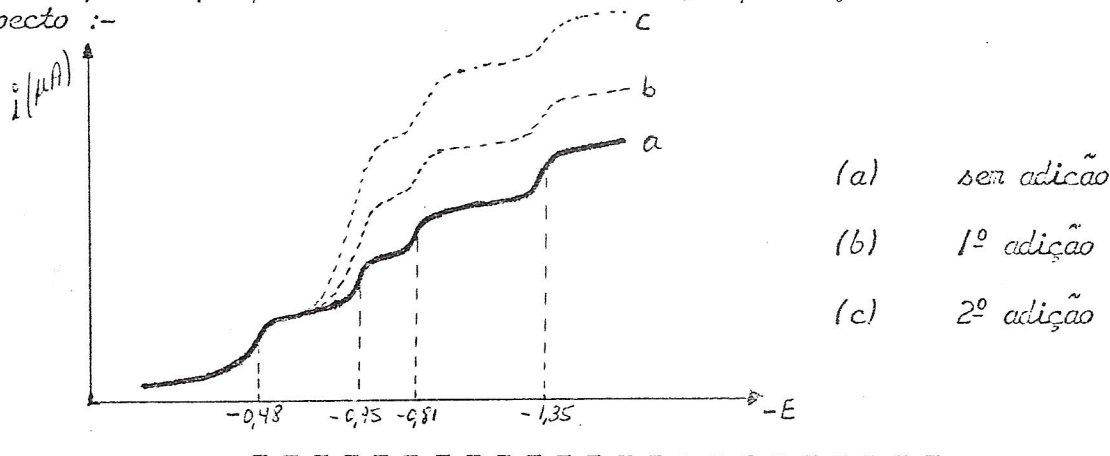
O polarograma desta amostra será :-



$$\begin{aligned} E_{1/2} \text{ Tl(I)} &= -0,48 \text{ V} \\ \text{Pd(II)} &= -0,75 \text{ V} \\ \text{Cd(II)} &= -0,81 \text{ V} \\ \text{Zn(II)} &= -1,35 \text{ V} \end{aligned}$$

Supondo que se queira determinar o $Pd(II)$ sem recorrer a uma prévia separação do $Cd(II)$ ou vice-versa, haverá sem dúvida interferência mútua devido a proximidade dos seus potenciais de meia onda ($E_{1/2}$).

Aumentando-se a concentração de $Pd(II)$, por exemplo, a sua onda será melhor definida e deste modo poderá ser medida com maior precisão. Podemos comparar por exemplo a variação ocorrida na altura total da onda, $i(l)$, após as adições com relação ao ponto de inflexão que provavelmente teremos. Assim, o polarograma deverá tomar o seguinte aspecto :-



(4) Método do Íon Piloto (ou do Padrão Interno)

Este método, que é também conhecido como método do quociente de duas ondas, foi introduzido por Forché⁽⁹⁾.

Os métodos de adição vistos anteriormente exigiam sempre o registro de mais de um polarograma. No presente caso, basta o registro de um único apenas, tirado após a adição proposital de uma alíquota padrão de um segundo íon (piloto) à solução de nossa espécie eletroativa. A onda do íon piloto deve ser bem desenvolvida e não deve interferir na onda de nossa substância problema.

Determina-se a relação entre as alturas das duas ondas (substância problema e íon piloto) com concentrações conhecidas das duas espécies, através de um polarograma tirado sob mesmas condições. Uma vez que o registro é feito com a mesma solução, a mesma temperatura e capilaridade, qualquer variação experimental afeta igualmente a altura das duas ondas.

A grande vantagem desse método é a sua rapidez e insensibilidade às variações experimentais. Não é necessário fazer-se um controle cuidadoso de temperatura.

A relação entre as alturas de ondas não varia apreciavelmente com a viscosidade do meio e é muito pouco influenciada pela variação de temperatura.

O método é limitado porque só um número reduzido de íons dão ondas bem definidas para poderem ser usados como piloto. Os melhores resultados são obtidos quando as alturas das duas ondas forem aproximadamente iguais.

De acordo com Ilkovic :-

$$i(d)p = I_p \cdot n \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{6} \cdot C_p$$

$$i(d)x = I_x \cdot n \cdot \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{6} \cdot C_x$$

$$\frac{i(d)p}{i(d)x} = \frac{I_p \cdot C_p}{I_x \cdot C_x} \quad \text{ou ainda :}$$

$$C_x = \frac{C_p \cdot i(d)x}{K \cdot i(d)p}$$

$I_p \neq I_x$ devido aos diferentes coef. de difusão D — ($I = 607nD^{1/2}$)

Normalmente Tl^{+} é usado como íon piloto pois o seu $E_{1/2}$ varia muito pouco quando concentrado.

Exemplo prático (VII)

Determinação de Cd^{++} empregando como eletrólito suporte :

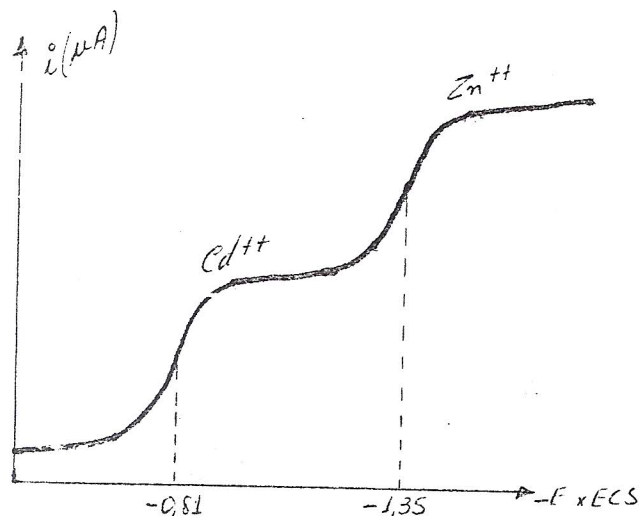
$\text{NH}_4\text{OH} - 1,0 \text{ M}$ e $\text{NH}_4\text{Cl} - 1,0 \text{ M}$ e,

como íon piloto :- Zn^{++}

$$E_{1/2}(\text{Zn}^{++}) = -1,35 \text{ V}$$

$$E_{1/2}(\text{Cd}^{++}) = -0,81 \text{ V}$$

$$\frac{i(d)_{\text{Cd}}}{i(d)_{\text{Zn}}} = \frac{C_{\text{Cd}^{++}}}{C_{\text{Zn}^{++}}} \cdot K$$



Para calcular K , precisamos conhecer duas concentrações padrões das espécies.

Assim, p/ $C_{\text{Cd}^{++}} = C_{\text{Zn}^{++}} = 1,00 \text{ mg}$, temos :-

$$h(\text{Cd}^{++}) = 3,68 \text{ mm}$$

$$h(\text{Zn}^{++}) = 3,82 \text{ mm}$$

$$K = \frac{i(d)_{\text{Cd}}}{i(d)_{\text{Zn}}} = \frac{3,68}{3,82} = 0,96$$

Na análise de uma amostra, tivemos :-

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{Zn}^{++}} = 1,49 \text{ mg} \\ C_{\text{Cd}^{++}} = ? \end{array} \right\} \begin{array}{l} i(d)_{\text{Cd}^{++}} = 3,92 \text{ mm} \\ i(d)_{\text{Zn}^{++}} = 4,00 \text{ mm} \end{array}$$

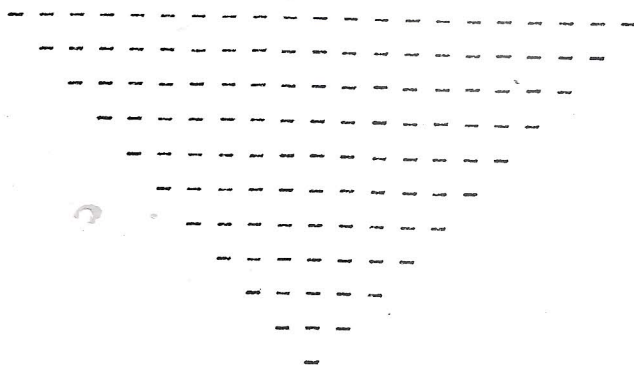
$$\text{Portanto :- } \frac{i(d)_{\text{Cd}}}{i(d)_{\text{Zn}}} = K \cdot \frac{C_{\text{Cd}^{++}}}{C_{\text{Zn}^{++}}}$$

$$\frac{3,92}{4,00} = 0,96 \cdot \frac{C_{\text{Cd}^{++}}}{1,49} \Rightarrow C_{\text{Cd}^{++}} = 1,52 \text{ mg}$$

Todos os métodos aqui apresentados baseiam-se na equação de Il'ovic e, portanto, não podem ser aplicados para ondas cinéticas, catalíticas ou de adsorção devido à não linearidade existente entre as respectivas correntes e a concentração da espécie.

"Referências Bibliográficas"

- (1) - *Polarographic Techniques*, L. Meites, 2ª edição, Cap. VII, Interscience (1955) ;
- (2) - *Standard Methods of Chemical Analysis*, F.J. Welcher, 6ª edição, V. 3, Instrumental Methods, Part A - Cap. 19, D. Van Nostrand Company, Inc. ;
- (3) - *Polarography*, I. M. Kolthoff and J.J. Lingane, 2ª edição, V. 1, Cap. XVIII, Interscience (1952) ;
- (4) - *Métodos Instrumentales de Análisis*, H.H. Willard, L.L. Merritt Jr. and J.A. Dean, 4ª edición, Cap. 25, Cia. Editorial Continental, S.A. (1967) ;
- (5) - *Treatise on Analytical Chemistry*, I.M. Kolthoff, P.J. Elving and E.B. Sandell, Part I, Theory and Practice, V. 4, Cap. 46, Interscience (1963) ;
- (6) - *Polarografía*, V. A. Huertas, 1ª edición, Cap. 4, Editorial Alhambra, S.A. (1971) ;
- (7) - *Teoria e Prática da Análise Quantitativa Inorgânica*, O. A. Ohlweiler, V. 3, Cap. XXI, Editora da Universidade de Brasília (1968) ;
- (8) - *Métodos Instrumentais de Análise Química*, G. W. Ewing, V. 1, Cap. 13, Editora Edgard Blücher Ltda. (1972) ;
- (9) - FORCHE, E., *Mikrochemie*, 25, 217 (1938).



J.F.A.

30/03/1.976