

## **AValiação DA INTERFERência DOS Ânions F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> E PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> NA DETERMINAÇÃO DE CLORETO POR ELETRODO ÍON SELETIVO**

**VANIZE CALDEIRA DA COSTA; ALESSANDRA CORTES TEOTONIO; DIOGO LA ROSA NOVO; RODRIGO MENDES PEREIRA; MÁRCIA FOSTER MESKO**

*Centro de Ciências Químicas, Farmacêuticas e de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas  
vanizecaldeira@gmail.com; marcia.mesko@pq.cnpq.br*

### **1. INTRODUÇÃO**

O cloro vem sendo determinado em diferentes tipos de amostras como os combustíveis fósseis (PEREIRA et al., 2009), os alimentos (FECHETIA et al., 2012) e os materiais destinados à construção civil (NOGUCHI et al., 2009). A necessidade de controlar a concentração deste elemento, no caso de alimentos e fluídos biológicos, se deve a sua ação fisiológica, tendo em vista que sob a forma de íon cloreto, mantém o equilíbrio de fluídos dentro e fora das células, além de contribuir para o equilíbrio ácido-base do corpo (SERFOR-ARMAH et al., 2002). Por outro lado, a determinação da concentração de Cl em combustíveis fósseis e cimento, por exemplo, é relevante devido à capacidade corrosiva que este analito apresenta em elevadas concentrações (PEREIRA et al., 2009; NOGUCHI et al., 2009).

A determinação de Cl, em diferentes tipos de amostra, é comumente realizada por meio da cromatografia de íons (IC). Todavia, determinações deste elemento têm sido realizadas por outras técnicas como, por exemplo, a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (PEREIRA et al., 2009) e a potenciometria com eletrodo íon seletivo (ISE) (NOGUCHI et al., 2009).

A técnica de ISE apresenta como principal vantagem, quando comparada a outras técnicas como a IC e a ICP OES, o baixo custo para a sua aquisição e manutenção. Contudo, embora apresente uma considerável seletividade a um determinado tipo de íon, esta não é uma técnica livre de interferências (DIMESKI et al., 2010). Especialmente no caso da determinação de Cl<sup>-</sup>, a presença de ânions como o iodeto, o brometo, o carbonato, o hidróxido e o tiosulfato podem acarretar erros devido às interferências ocasionadas por estes íons (HANNA, 2012; DIMESKI et al., 2010).

Assim, tendo em vista que existem poucos trabalhos na literatura que avaliam as possíveis interferências na determinação de Cl<sup>-</sup> por ISE, esse trabalho teve por objetivo avaliar a influência de ânions como fluoreto, brometo, iodeto, sulfato e fosfato, na determinação de Cl<sup>-</sup> por ISE, bem como a interferência destes íons de maneira combinada.

### **2. METODOLOGIA**

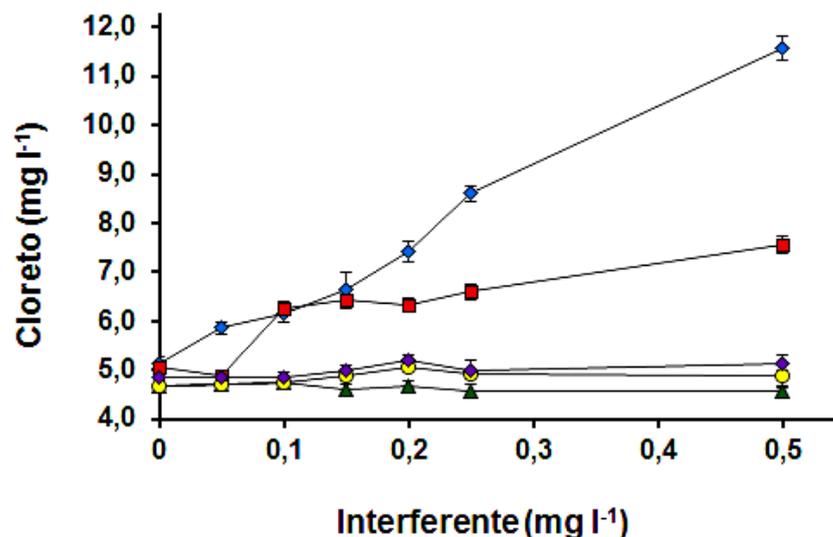
Neste estudo, foi avaliada a influência dos íons F<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> na determinação de Cl<sup>-</sup> por ISE (HANNA HI 4107, Brasil). Para tanto, foram preparadas curvas de calibração para Cl<sup>-</sup> nas concentrações de 1 a 10 mg l<sup>-1</sup>, utilizando como solvente água ultrapura (Megapurity, USA). Amostras sintéticas, que consistiram em soluções de Cl<sup>-</sup> na concentração de 5 mg l<sup>-1</sup>, com diferentes concentrações de F<sup>-</sup> (0 a 5,0 mg l<sup>-1</sup>), Br<sup>-</sup> (0 a 0,5 mg l<sup>-1</sup>), I<sup>-</sup> (0 a 0,5 mg l<sup>-1</sup>), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (0 a 5,0 mg l<sup>-1</sup>) e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (0 a 5,0 mg l<sup>-1</sup>) foram preparadas para avaliar a recuperação de Cl<sup>-</sup> na presença destes ânions.

Todas as soluções de calibração e amostras foram preparadas adicionando-se 0,6 ml de solução de acetato de amônio e avolumadas a 30 ml com água ultrapura.

Com o intuito de aplicar o estudo para uma amostra foi feita a determinação de  $\text{Cl}^-$  no material de referência certificado (CRM) BCR 060 (*Aquatic plant*) por ISE. A amostra foi decomposta por combustão iniciada por micro-ondas (MIC), segundo procedimento descrito por FLORES et al. (2008). Adicionalmente, foram adicionadas diferentes concentrações de  $\text{Br}^-$  (0,05 e 0,5  $\text{mg l}^{-1}$ ) e de  $\text{I}^-$  (0,1 e 0,5  $\text{mg l}^{-1}$ ) no CRM, com o objetivo de observar o comportamento do sinal obtido para  $\text{Cl}^-$  na presença deste íons.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Inicialmente foi feito um estudo onde as concentrações de  $\text{Cl}^-$  foram determinadas por ISE na presença de diferentes ânions. Para tanto, foram preparadas soluções sintéticas contendo 5  $\text{mg l}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  e diferentes concentrações (0 a 0,5  $\text{mg l}^{-1}$ ) de  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$ , onde os resultados obtidos estão apresentados na Figura 1.



**Figura 1.** Concentrações de  $\text{Cl}^-$  determinadas por ISE em soluções contendo 5  $\text{mg l}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  na presença de diferentes concentrações de  $\text{F}^-$  ( $\blacktriangle$ ),  $\text{Br}^-$  ( $\blacklozenge$ ),  $\text{I}^-$  ( $\blacksquare$ ),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $\bullet$ ) e  $\text{PO}_4^{3-}$  ( $\blacklozenge$ ).

Com base nos resultados apresentados na Figura 1 foi possível observar que  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  em concentrações de até 0,5  $\text{mg l}^{-1}$  não ocasionam interferências significativas durante a determinação de  $\text{Cl}^-$  por ISE. Desta forma, as recuperações obtidas para  $\text{Cl}^-$  na presença de diferentes concentrações destes íons variaram de 91 a 104%.

Para  $\text{Br}^-$  em todas as concentrações avaliadas foram observadas interferências na determinação de  $\text{Cl}^-$ . As recuperações obtidas para  $\text{Cl}^-$  na presença de  $\text{Br}^-$  variaram de 114 a 231%.

Com relação ao  $\text{I}^-$ , cabe salientar que, embora as interferências ocasionadas por este íon tenham sido menos pronunciadas que as ocasionadas pelo  $\text{Br}^-$ , para concentrações superiores a 0,05  $\text{mg l}^{-1}$  de  $\text{I}^-$  foram observadas interferências significativas na determinação de  $\text{Cl}^-$ . Para estas condições, as recuperações obtidas para  $\text{Cl}^-$  variaram de 125 a 151%.

Considerando que os íons  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$  não ocasionaram interferências significativas na determinação de  $Cl^-$  por ISE em concentrações de até  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ , foi feito um novo estudo onde concentrações de até  $5 \text{ mg l}^{-1}$  desses íons foram avaliadas. Contudo, mesmo nestas condições, não foram observadas interferências significativas e as recuperações obtidas para  $Cl^-$  variaram entre 92 e 104%.

Para  $Br^-$  concentrações inferiores a  $0,05 \text{ mg l}^{-1}$  também foram avaliadas e, para tanto, foi preparada uma solução sintética contendo  $5 \text{ mg l}^{-1}$  de  $Cl^-$  e  $0,025 \text{ mg l}^{-1}$  de  $Br^-$ . Após a análise desta solução, foi possível constatar que nesta concentração  $Br^-$  não influencia na determinação de  $Cl^-$  por ISE.

Adicionalmente, foi avaliado se a concentração de  $Cl^-$  sofreria alguma influência na presença de ambos os íons,  $Br^-$  e  $I^-$ , em concentrações que, isoladamente, não ocasionaram interferências na determinação de  $Cl^-$  por ISE ( $0,025 \text{ mg l}^{-1}$  para  $Br^-$  e  $0,05 \text{ mg l}^{-1}$  para  $I^-$ ). A recuperação obtida para  $Cl^-$  (116%), para esta condição, indica que as concentrações de  $Br^-$  e  $I^-$  associadas ocasionam interferências na determinação de  $Cl^-$ , embora, isoladamente, não ocasionem nenhuma influência.

Posteriormente, foi determinada a concentração de  $Cl^-$  no CRM BCR 060 (*Aquatic Plant*) por ISE, após a decomposição por MIC utilizando água ultrapura como solução absorvedora. A concentração de  $Cl^-$  no CRM foi, previamente, determinada por cromatografia de íons, indicando que não ocorreram problemas na etapa de decomposição das amostras (95% de concordância com o valor informado para  $Cl^-$ ). Assim, para a determinação de  $Cl^-$  no CRM por ISE, foi feita uma diluição para que a concentração de  $Cl^-$  na solução analisada fosse semelhante a concentração avaliada nos estudos anteriormente realizados ( $5 \text{ mg l}^{-1}$ ). Nestas condições, a concentração de  $Br^-$  na solução analisada foi de  $0,017 \text{ mg l}^{-1}$  e, portanto, não deveria ocasionar interferências durante a determinação de  $Cl^-$  por ISE. Como esperado, foi obtida uma concordância de 94% entre a concentração de  $Cl^-$  encontrada ( $9428 \pm 129 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e a concentração informada no CRM ( $10000 \text{ mg kg}^{-1}$ ), indicando, mais uma vez que a presença de  $Br^-$  em concentrações menores que  $0,05 \text{ mg l}^{-1}$  não influencia na determinação de  $Cl^-$  por ISE.

Com o intuito de complementar o estudo proposto neste trabalho, foi feita a adição de concentrações conhecidas de  $Br^-$  e  $I^-$  no CRM a ser analisado. As concentrações de  $Br^-$  adicionadas foram  $0,05$  e  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$  e de  $I^-$   $0,1$  e  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ . As recuperações obtidas para  $Cl^-$ , quando adicionados  $0,05 \text{ mg l}^{-1}$  de  $Br^-$  ou  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  de  $I^-$ , foram 115 e 118%, respectivamente. Enquanto, as recuperações obtidas quando adicionados  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$  de  $Br^-$  ou de  $I^-$  foram 142 e 210%, respectivamente. Esses resultados indicam, como observado nos estudos realizados anteriormente, que o  $Br^-$  e o  $I^-$  são potenciais interferentes na determinação de  $Cl^-$  por ISE e que a interferência ocasionada pelo  $Br^-$  é mais pronunciada que a ocasionada pelo  $I^-$ .

O  $Br^-$  e o  $I^-$  interferem na determinação de  $Cl^-$  por ISE, possivelmente, por apresentarem um raio iônico e energia de hidratação que não distoam significativamente das do  $Cl^-$  (DIMESKI et al., 2010). Essas características conferem ao  $Br^-$  e ao  $I^-$  um comportamento semelhante ao do  $Cl^-$  frente a membrana que constitui o eletrodo, aumentando significativamente o sinal obtido para o  $Cl^-$ . Além disso, cabe salientar que, provavelmente, o  $Br^-$  ocasiona interferências mais pronunciadas na determinação de  $Cl^-$  por ISE devido apresentar maior semelhança química com o  $Cl^-$ , quando comparado ao  $I^-$ .

Com respeito ao  $SO_4^{2-}$  e  $PO_4^{3-}$ , provavelmente, estes íons não comportaram-se como interferentes, nas concentrações estudadas, devido apresentarem tamanhos significativamente superiores ao do  $Cl^-$ . Enquanto o  $F^-$ , embora apresente um raio

iônico menor, o que permitiria que o mesmo permeasse a membrana do eletrodo, não atua como um interferente, possivelmente, devido possuir uma energia de hidratação superior a do  $\text{Cl}^-$ .

Com respeito a precisão dos resultados, cabe salientar que os RSDs obtidos foram menores que 5% para todas as determinações e, encontram-se de acordo com a técnica de determinação utilizada que é suscetível a diferentes parâmetros como, temperatura, grau de agitação do sistema e pH.

#### 4. CONCLUSÕES

Com base no estudo realizado, foi possível concluir que  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$  são potenciais interferentes na determinação de  $\text{Cl}^-$  por ISE. Também foi possível observar que íons como  $\text{Br}^-$  e  $\text{I}^-$ , mesmo em concentrações que não ocasionam interferências, têm seu efeito interferente potencializado quando ambos estão presentes em solução.

Por fim, pode-se concluir que estes estudos são muito relevantes, tendo em vista que investigações a respeito das características da amostra a ser analisada e das concentrações das possíveis interferências são essenciais para a minimização de erros que podem comprometer a exatidão na determinação de  $\text{Cl}^-$  por ISE.

Os autores agradecem a CAPES, CNPq e FAPERGS pelas bolsas de estudo e apoio financeiro na execução do projeto.

#### 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DIMESKI, G.; BADRICK, T.; JOHN, A.S. Ion Selective Electrodes (ISEs) and interferences – A review. *Clinica Chimica Acta*, v.411, p.309-317, 2010.

FECHETIA, M.; TOGNON, A.L.; VEIGA, M.A.M.S. Determination of chlorine in food samples via the  $\text{AlCl}_3$  molecule using high-resolution continuum source molecular absorption spectrometry in a graphite furnace. *Spectrochimica Acta Part B*, v.71, p.98-101, 2012.

FLORES, E. M. M.; MESKO, M. F.; MORAES, D. P.; PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; BARIN, J. S.; KNAPP, G. Determination of Halogens in Coal after Digestion Using the Microwave-Induced Combustion Technique. *Analytical Chemistry*, v.80, p.1865-1870, 2008.

HANNA INSTRUMENTS. Manual HI 4007, HI 4107. Hanna Brazil. Acessado em 30 jul. 2012. Online. Disponível em: <http://www.hannabrasil.com/produtos/ionsssel-etivos/eletrodo-de-ions-especificos-de-cloreto-combinado>.

NOGUCHI, Y.; ZHANG, L.; MARUTA, T.; YAMANE, T.; KIBA, N. Simultaneous determination of fluorine, chlorine and bromine in cement with ion chromatography after pyrolysis. *Analytica Chimica Acta*, v.640, p.106-109, 2009.

PEREIRA, J.S.F.; MELLO, P.A.; DUARTE, F.A.; SANTOS, M.F.P.; GUIMARÃES, R.C.L.; KNAPP, G.; DRESSLER, V.L.; FLORES, E.M.M. Feasibility of Microwave-Induced Combustion for Digestion of Crude Oil Vacuum Distillation Residue for Chlorine Determination. *Energy Fuels*, v.23, p.6015-6019, 2009.

SERFOR-ARMAH, Y.; NYARKO, B.J.B.; AKAHO, E.H.K.; KYERE, A.W.K.; OSAE, S.; OPPONG-BOACHIE, K. Multielemental analysis of some traditional plant medicines used in Ghana. *Journal of Trace and Microprobe Techniques*, v.20, n.3, p.419-427, 2002.

WANG, T.; DIAMANDIS, E.P.; LANE A.; BAINES A.D. Variable selectivity of the Hitachi chemistry analyser chloride ion-selective electrode toward interfering ions. *Clinical Biochemistry*, v.27, p.37-41, 1994.