

UTILIZAÇÃO DE UM ELETRODO DE GRAFITE-EPÓXI RECOBERTO COM $[Zn(FEN)_3][TETRATRIS(4-CLOROFENIL) BORATO]_2$ SENSÍVEL A ZINCO(II) EM MEIO 1,10-FENANTROLINA COMO ELETRODO INDICADOR EM TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DE PRECIPITAÇÃO

Marcos F. S. Teixeira*

Universidade Estadual Paulista, Campus do Litoral Paulista, Unidade São Vicente, Praça Infante D. Henrique, s/n 11330-900 São Vicente - SP

Orlando Fatibello-Filho

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13560-970 São Carlos - SP

Luiz Antônio Ramos

Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, CP 780, 13560-970 São Carlos - SP

Recebido em 2/8/04; aceito em 16/12/04; publicado na web em 13/4/05

UTILIZATION OF A $[Zn(FEN)_3][TETRAKIS(4-CHLOROPHENYL) BORATE]_2$ COATED-GRAPHITE ZINC(II) ION-SELECTIVE ELECTRODE IN 1,10-PHENANTROLINE MEDIUM AS INDICATOR ELECTRODE IN POTENTIOMETRIC PRECIPITATION TITRATIONS. The construction and analytical evaluation of a coated graphite-epoxy electrode sensitive to the zinc-1,10-phenanthroline complex based on the $[Zn(fen)_3][tetrakis(4-chlorophenyl)borate]_2$ incorporated into a poly(vinylchloride) (PVC) matrix are described. A thin membrane film of this ion-pair, dibutylphthalate (DBPh) and PVC were deposited directly onto an electrically conductive graphite-epoxy support located inside a Perspex® tube. The best PVC polymeric membrane contains 65% (m/m) DBPh, 30% (m/m) PVC and 5% (m/m) of the ion-pair. This electrode shows a response of 19.5 mV dec⁻¹ over the zinc(II) concentration range of 1.0×10^{-5} to 1.0×10^{-3} mol L⁻¹ in 1,10-phenanthroline medium, at pH 6.0. The response time was less than 20 seconds and the lifetime of this electrode was more than four months (over 1200 determinations by each polymeric membrane). It was successfully used as an indicator electrode in the potentiometric precipitation titration of zinc(II) ions.

Keywords: zinc determination; zinc-ion selective electrode; potentiometric precipitation titrations.

INTRODUÇÃO

Eletrodo íon-seletivo foi aplicado em titulações de complexação e de precipitação¹⁻⁶ para a determinação de volumes equivalentes com boa precisão. As titulações acompanhadas com eletrodo íon-seletivo não são afetadas pela coloração ou turbidez da amostra e podem ser feitas em meio não aquoso ou mistura aquosa-orgânica. Gloss⁷, em 1953, foi o primeiro a utilizar o tetrafenilborato de sódio (NaTFB) como precipitante na determinação de potássio, amônio e compostos orgânicos nitrogenados. A partir disso, o tetrafenilborato de sódio foi extensivamente usado em química analítica como reagente para determinação de cátions monovalentes, alcalóides, surfactantes catiônicos, sais de amônio e aminas. Por outro lado, diversos pares iônicos contendo o ânion tetrafenilborato foram empregados como material ativo em eletrodos potenciométricos de membrana líquida, para detecção de diversos fármacos e cátions metálicos⁸⁻¹⁵. Embora tenham sido sugeridos diversos sensores de natureza diferente para monitorar titulações que envolvem o tetrafenilborato de sódio¹⁶⁻²⁰, alguns desses eletrodos apresentam baixa seletividade, baixa sensibilidade, alto tempo de resposta, baixa reprodutibilidade e baixa estabilidade do par iônico, prejudicando assim a aplicação dos mesmos em trabalhos de rotina, especialmente em titulações potenciométricas.

A construção de eletrodos seletivos a zinco(II) tem sido estudada utilizando sais de sulfeto²¹ como materiais eletroativos no desenvolvimento dos sensores. Estes eletrodos apresentaram baixa

seletividade e tempo de vida limitado, devido à baixa estabilidade dos sais. Catrall e Pui²² desenvolveram um eletrodo pelo recobrimento de um fio de platina com o par-iônico tetraclorozincato(II) de tricaprilmetilamônio contido em uma matriz de cloreto de poli(vinila). Ortofosfato de zinco(II) e tetratiocianomercurato(II) de zinco(II) imobilizados em um suporte de carbono foram desenvolvidos para a construção de eletrodos seletivos a zinco(II)²³. O melhor desempenho foi obtido com o composto ortofosfato de zinco(II), com uma resposta nerstiniana em um intervalo de concentração de 10^{-5} a 10^{-2} mol L⁻¹. As desvantagens deste sensores são baixa seletividade para Cu(II), Cd(II) e Pb(II) e baixo tempo de vida, devido à formação de óxidos ácidos na superfície do eletrodo. Lindner e colaboradores²⁴ construíram um eletrodo íon-seletivo para zinco(II) com derivados de iminodiacetamida como ionofóros incorporados em uma membrana de PVC. Os derivados de *N*-benzil e *N*-fenil apresentaram boa resposta para íons zinco(II). Recentemente, a utilização de porfirinas como material eletroativo tem sido proposta na construção de sensores potenciométricos para íons zinco(II)^{25,26}.

Os complexos metálicos formados com o ligante 1,10-fenantrolina foram utilizados como contra-íon na construção de eletrodos de membrana líquida para determinação de ânions²⁷. Vitras e Varmuzova²⁸ desenvolveram eletrodos íon-seletivos de membrana de PVC, usando 1,10-fenantrolina como complexante para diversos cátions metálicos na formação do par-iônico com tetrafenilborato. Entretanto, esses sensores mostraram baixa seletividade para diversos cátions metálicos que formam complexos parcialmente solúveis com a 1,10-fenantrolina e tempo de vida útil limitado, devido à degradação do par-iônico.

*e-mail: funcao@csv.unesp.br

No presente trabalho, desenvolveu-se um eletrodo sensível a zinco(II) pelo recobrimento de um suporte condutor de grafite-epóxi com $[\text{Zn}(\text{fen})_3][\text{B}(\text{ClO})_4]_2$ (fen = 1,10-fenantrolina e $\text{B}(\text{ClO})_4 =$ tetrakis(4-clorofenil) borato) incorporado em uma matriz de PVC. A utilização do tetrakis(4-clorofenil) borato na formação do par-iônico deve-se à estabilidade do contra-íon frente ao tetrafenilborato, aumentando consideravelmente o tempo de vida e a seletividade do sensor²⁹. Foram estudados o efeito da concentração de 1,10-fenantrolina, pH e concentrações dos interferentes na resposta deste eletrodo e o mesmo aplicado como eletrodo indicador na titulação de Zn(II) em meio de 1,10-fenantrolina com tetrafenilborato de sódio.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e soluções

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

A solução estoque de Zn(II) $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foi previamente padronizada com EDTA³⁰. A solução de 1,10-fenantrolina foi preparada em uma mistura 10% v/v de etanol-água. As soluções de trabalho de Zn(II) em meio de 1,10-fenantrolina na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foram preparadas a partir da solução estoque. O efeito do pH na resposta do eletrodo seletivo a zinco(II) foi determinado em solução de Zn(II) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em 1,10-fenantrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. O pH da solução foi ajustado com uma solução de ácido nítrico e/ou hidróxido de sódio concentrada.

Uma solução de tetrakis(4-clorofenil) borato de potássio ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em tetraidrofurano foi utilizada na formação do par-iônico.

Cloreto de polivinila (PVC) de alta massa molar (Fluka), ftalato de dibutila (Merck), tetraidrofurano (Aldrich), pó de carbono (Aldrich), resina epóxi (Reforplás) e tubo Perspex® (diâmetro interno 0,8 cm) foram também utilizados na construção deste eletrodo.

Preparação do par iônico

Inicialmente, 10 mL de uma solução de Zn(II) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de 1,10-fenantrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ foram agitados com 20 mL de uma solução de tetrakis(4-clorofenil) borato de potássio $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em tetraidrofurano. A mistura homogênea foi deixada em banho-maria para evaporação total do solvente THF, obtendo-se o par-iônico na forma sólida em solução aquosa. O par-iônico $[\text{Zn}(\text{fen})_3][\text{B}(\text{ClO})_4]_2$ foi separado e lavado por três vezes para se retirar o excesso de complexante e sais formados durante a reação.

A solução polimérica contendo o par iônico foi preparada pela dissolução de 0,3000 g de PVC em 10 mL de tetraidrofurano (THF), seguido da adição de 0,0500 g de $[\text{Zn}(\text{fen})_3][\text{B}(\text{ClO})_4]_2$ e 0,6500 g de ftalato de dibutila (plastificante).

Construção do eletrodo

Preparou-se uma pasta de carbono contendo 40% (m/m) de resina epóxi e 60% de pó de grafite. Aplicaram-se 7 mm de pasta de carbono em uma das extremidades de um tubo de plástico Perspex® (diâmetro externo de 10 mm, diâmetro interno de 8 mm e comprimento de 15 cm). Uma placa de cobre (diâmetro 5 mm) conectada a um fio de cobre (comprimento 18 cm) foi utilizada para o contato elétrico. Uma cavidade cilíndrica de 1 mm de profundidade foi feita sobre a pasta para posterior aplicação do material polimérico

de PVC contendo o par iônico. O eletrodo foi deixado em repouso por dois dias para o endurecimento da pasta de grafite-epóxi.

A solução polimérica preparada anteriormente contendo o par-iônico de zinco(II) foi depositada na cavidade do eletrodo com um conta-gotas. Vários depósitos foram feitos no mesmo eletrodo, em intervalos de 30-45 min, até completo preenchimento da cavidade. O eletrodo foi ativado por 2 h em uma solução de Zn(II) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de 1,10-fenantrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Após ativação, o eletrodo foi lavado com água deionizada e enxaguado com solução de 1,10-fenantrolina na concentração de trabalho. A Figura 1 mostra o esquema do eletrodo de grafite-epóxi construído, recoberto, sensível a zinco(II).

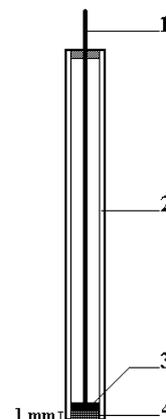


Figura 1. Esquema do eletrodo de grafite-epóxi recoberto sensível a zinco(II): 1) conexão elétrica; 2) tubo de plástico; 3) grafite-epóxi; 4) membrana de PVC com material ativo

Equipamentos

As leituras dos potenciais foram feitas usando-se o eletrodo seletivo a zinco(II) desenvolvido e um eletrodo de referência de Ag/AgCl Analion (mod R684) com eletrólito interno de KCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e ponte salina contendo solução de NaNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, conectados a um pHmetro da Orion (mod EA940) com precisão de $\pm 0,1 \text{ mV}$.

A célula eletroquímica utilizada para as medidas de potencial foi $\text{Ag} | \text{AgCl}_{(s)}, \text{KCl} (1,0 \text{ mol L}^{-1}) | \text{solução teste} | \text{membrana sensível} | \text{grafite-epóxi}$

As medidas potenciométricas foram feitas em uma célula de vidro com camisa para circulação de água de um termocirculador de água (Quimis), a 25°C .

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Vários estudos foram realizados para avaliação analítica do eletrodo de grafite-epóxi recoberto sensível a zinco(II), tais como o efeito do pH, tempo de resposta, curva de calibração, seletividade e titulação potenciométrica.

Efeito do pH

O efeito do pH no intervalo de 1,0 a 10,0 na resposta potenciométrica do eletrodo sensível a zinco(II) foi determinado em solução de Zn(II) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de 1,10-fenantrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. A curva apresentada na Figura 2 indica que não ocorre variação significativa de potencial quando o pH da solução varia entre 5,0 e 8,0. Para valores menores que pH 5,0, ocorre um decréscimo no potencial do eletrodo. Isso se deve a protonação da

1,10-fenantrolina e, conseqüentemente, uma diminuição da concentração do complexo $[Zn(fen)_3]^{2+}$ em solução pela formação de $[Hfen]^+$ que alcança um valor máximo ($\alpha_1 = 1$) em pH menor que 3, como pode ser observado no diagrama de distribuição das espécies apresentado na Figura 3. Este diagrama de distribuição da espécie $[fen]$ e $[Hfen]^+$, foi construído usando-se o valor β_1 obtido da literatura especializada³¹. Para pH acima de 8,0 o complexo sofre influência da hidrólise do Zn(II), aumentando significativamente o potencial do eletrodo. Para avaliação analítica do eletrodo sensível a zinco(II) foi fixado o pH da solução entre 6-7.

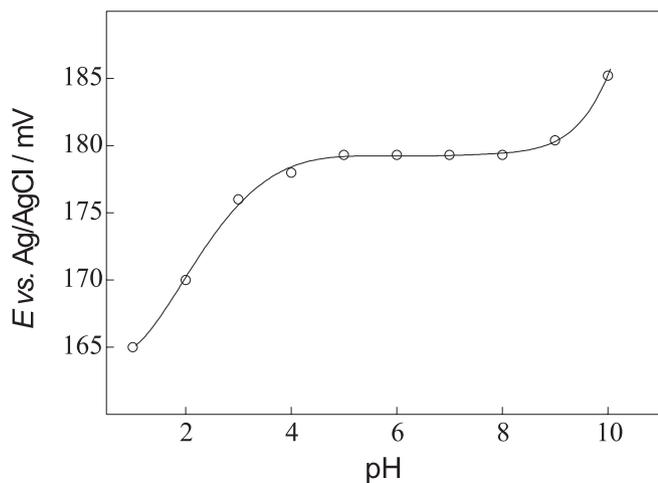


Figura 2. Efeito do pH sobre a resposta do eletrodo sensível a zinco(II) em meio de 1,10-fenantrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

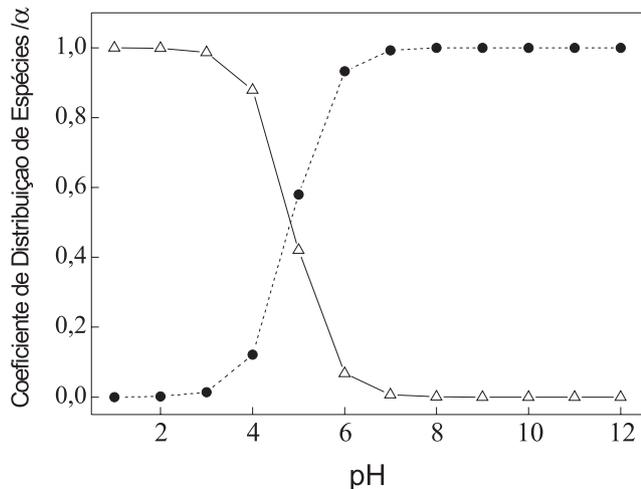


Figura 3. Diagrama de distribuição de espécies $[fen]$ e $[Hfen]^+$ em função do pH. $\bullet = [fen]$ e $\triangle = [Hfen]^+$

Efeito da concentração de 1,10-fenantrolina

O efeito da concentração de 1,10-fenantrolina na resposta potenciométrica do eletrodo sensível a zinco(II) foi determinado em solução de Zn(II) $1,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de 1,10-fenantrolina em diferentes concentrações ($5,0 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$). A sensibilidade do eletrodo para zinco(II) decresce com a diminuição da concentração de 1,10-fenantrolina, devido ao decréscimo da concentração da espécie $[Zn(fen)_3]^{2+}$. As curvas de distribuição das espécies em função do logaritmo da concentração de 1,10-fenantrolina³¹, apresentadas na Figura 4, mostram a dependência da distribuição de espécies pela concentração do ligante. A melhor

resposta foi obtida para uma concentração de 1,10-fenantrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

A Figura 5 mostra a curva analítica obtida com o eletrodo sensível a zinco(II) na concentração de 1,10-fenantrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,0. O eletrodo sensível apresentou uma resposta linear no intervalo de concentração de zinco(II) $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, com uma inclinação angular de $19,5 \text{ mV dec}^{-1}$ ($r = 0,9998$). A baixa sensibilidade sugere que a membrana polimérica contendo somente plastificante e par iônico não possui capacidade suficiente para a troca de carga na interface da membrana-solução. A permissividade de uma membrana é determinada pela natureza do solvente-plastificante e do equilíbrio de dissociação do par iônico³².

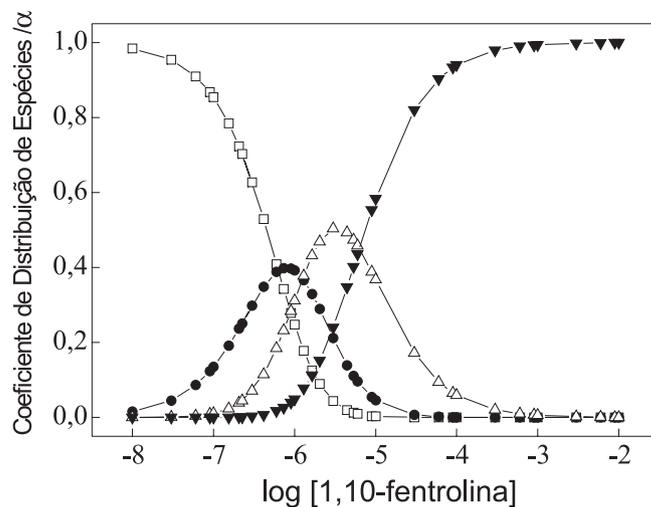


Figura 4. Diagrama de distribuição de espécies de zinco(II) em função do logaritmo da concentração de 1,10-fenantrolina. $\square = Zn^{2+}$; $\bullet = [Zn(fen)]^{2+}$; $\triangle = [Zn(fen)_2]^{2+}$; $\blacktriangledown = [Zn(fen)_3]^{2+}$

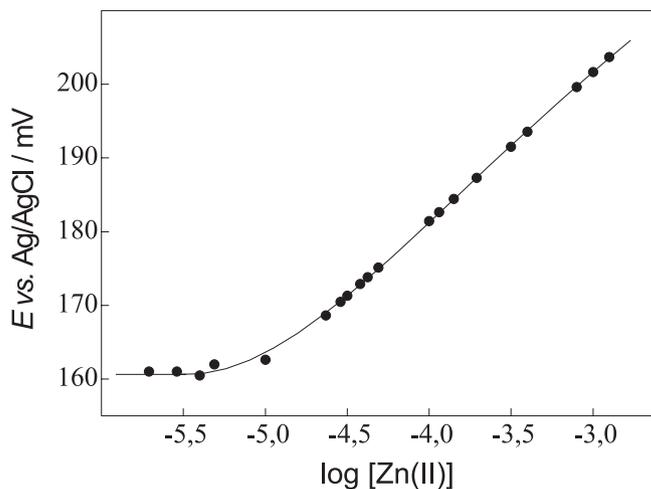


Figura 5. Curva de calibração do eletrodo seletivo a zinco(II) em meio de 1,10-fenantrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,0 a 25°C

Coefficiente de seletividade potenciométrico

O efeito de vários interferentes em potencial sobre a resposta desse eletrodo foi estudado pela determinação dos coeficientes de seletividade potenciométricos das membranas pelo método das soluções separadas, como recomendado pela IUPAC³³. A Tabela 1 mostra os valores dos coeficientes potenciométricos ($K_{Zn,X}^{pot}$) obtidos para soluções contendo $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de alguns cátions em solução de

1,10-fentrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Os valores de coeficientes de seletividade potenciométricos obtidos mostram que a maioria das espécies não causam variações significativas no potencial do eletrodo indicando, assim, boa seletividade. O eletrodo sensível a zinco(II) apresentou uma melhor seletividade em relação a diversos cátions metálicos comparado com aqueles obtidos com outros métodos descritos na literatura^{21-24,28}, característica que se deve à maior estabilidade do par iônico $[\text{Zn}(\text{fen})_3][\text{B}(\text{ClO})_4]_2$. A alta lipofilicidade do par iônico $[\text{Zn}(\text{fen})_3][\text{B}(\text{ClO})_4]_2$ implica na diminuição da troca de cátions interferentes na superfície da membrana do eletrodo seletivo, consequentemente aumentando sua seletividade^{29, 34, 35}.

Tabela 1. Coeficientes de seletividade potenciométricos do eletrodo sensível a zinco(II) ($K_{\text{Zn},X}^{\text{pot}}$), determinado pelo método das soluções separadas³³ em meio de 1,10-fenantrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, em pH 6,0 (25 °C)

Interferentes (X)	$\log K_{\text{Zn},X}^{\text{pot}}$
Co^{2+}	-1,07
Ni^{2+}	-1,07
Al^{3+}	-1,14
Cu^{2+}	-1,25
Cd^{2+}	-1,32
Fe^{3+}	-1,5
Mn^{2+}	-1,57
Mg^{2+}	-1,68
Ca^{2+}	-1,82
Cr^{3+}	-2,21

Titulação potenciométrica

O eletrodo sensível a zinco(II) foi usado como eletrodo indicador na titulação de zinco(II) com tetrafenilborato de sódio. A Figura 6 mostra as curvas potenciométricas obtidas na titulação de 5 mL de zinco(II) de diferentes concentrações ($5,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $5,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) em meio de 1,10-fenantrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com tetrafenilborato de sódio ($1,0 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente. Nessa figura pode-se

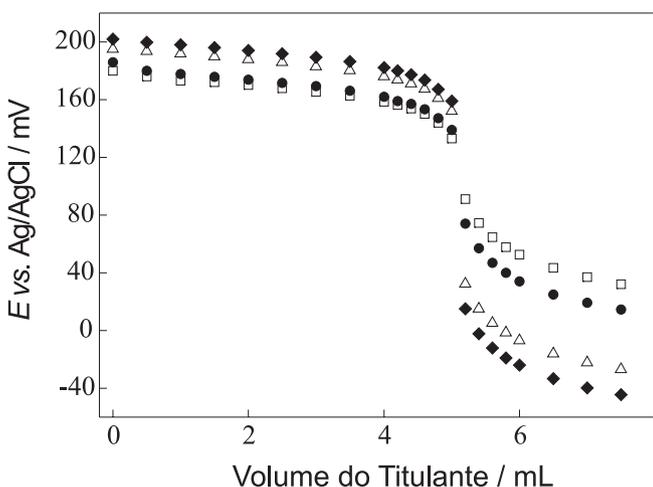


Figura 6. Curvas potenciométricas da titulação de 5,0 mL de zinco(II) de diferentes concentrações: □) $5,0 \times 10^{-5}$, ●) $1,0 \times 10^{-4}$, △) $5,0 \times 10^{-4}$, ◆) $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ em meio de 1,10-fenantrolina $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ com tetrafenilborato de sódio ($1,0 \times 10^{-4}$, $2,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $2,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), respectivamente

Tabela 2. Volumes de equivalência e saltos potenciométricos das titulações de precipitação obtidos com o eletrodo sensível a zinco(II), referentes à Figura 6

Titulação	Volume de equivalência/mL	Salto potenciométrico/mV
A	$5,10 \pm 0,09$	94
B	$5,12 \pm 0,05$	120
C	$5,11 \pm 0,05$	180
D	$5,10 \pm 0,02$	202

observar que o salto potenciométrico aumentou com o acréscimo da concentração de zinco(II). As variações de potenciais foram significativas para as curvas obtidas, indicando que o eletrodo pode ser utilizado na titulação potenciométrica de precipitação para zinco(II).

Os resultados obtidos na determinação de zinco(II) utilizando o eletrodo sensível como indicador na titulação potenciométrica de precipitação são apresentados na Tabela 3. Foram realizadas 5 determinações para cada concentração e os resultados comparados com os valores obtidos pela titulação complexométrica com EDTA³⁰.

Tabela 3. Determinação de zinco(II) usando o método proposto comparado com os valores obtidos pelo método de titulação complexométrica com EDTA

Amostras	mmol L ⁻¹ de zinco(II)		Erro Relativo (%)
	Complexométrico	Potenciométrico	
1	$5,4 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-2}$	-5,5
2	$9,8 \times 10^{-2}$	$1,0 \times 10^{-1}$	+2,0
3	$5,3 \times 10^{-1}$	$5,1 \times 10^{-1}$	-3,8
4	1,05	1,03	+1,9

A titulação potenciométrica de zinco(II) com tetrafenilborato é viável e prática, podendo ser usada como um procedimento alternativo aos métodos volumétricos com indicadores complexométricos. O erro relativo para quatro determinações de zinco(II) foi de $\pm 3,3 \%$.

CONCLUSÃO

As principais características do sensor proposto são simplicidade operacional, boa reprodutibilidade e boa seletividade. O eletrodo apresentou uma resposta linear para E(mV) vs. $\log[\text{Zn}(\text{II})]$ no intervalo de concentração de zinco(II) de $1,0 \times 10^{-5}$ a $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ em meio de 1,10-fenantrolina com um limite de detecção de $9,3 \times 10^{-6} \text{ mol/L}$. O tempo de resposta do eletrodo variou entre 10-20 s para um tempo de vida de 4 meses (1200 determinações por cada membrana polimérica usada). O sensor é comparável aos eletrodos existentes na literatura em termos de faixa linear de resposta^{26,24}, tempo de vida^{25,26}, seletividade^{21,23,26} e resposta do pH²³⁻²⁵. Neste contexto, deve-se salientar que a utilização do tetratris(4-clorofenil) borato na formação do par iônico favorece um aumento do tempo de vida e da seletividade do sensor. As determinações de zinco(II) pelo método proposto alcançaram resultados comparáveis àqueles obtidos com o método complexométrico.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP (Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo) pelo auxílio financeiro concedido.

REFERÊNCIAS

1. Vlasova, E. G.; Medvedeva, L. N.; *Industrial Laboratory* **1999**, 65, 219.
2. Vytras, K.; Varmuzova, I.; Kalous, J.; *Electrochim. Acta* **1995**, 40, 3015.
3. Egorov, V. V.; Repin, V. A.; *J. Anal. Chem.* **1993**, 48, 1387.
4. Migdalski, J.; Blaz, T.; Kowalski, Z.; Lewenstam, A.; *Eletoanalysis* **1999**, 11, 735.
5. Antonijevic, M. M.; Mihajlovic, R. P.; Vukanovic, B. V.; *J. Solid State Electrochem.* **2001**, 5, 29.
6. Perez-Olmos, R.; Etxebarria, M. B.; Lima, J. L. F. C.; Montenegro, M. C. B. S. M.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1998**, 362, 230.
7. Gloss, G. H.; *Chem. Anal.* **1953**, 42, 50.
8. Alçada, M. N. M. P.; Lima, J. L. F. C.; Montenegro, M. C. B. S.; *Farmaco* **1994**, 49, 721.
9. Christopoulos, T. K.; Diamandis, E. P.; Hadjiioannou, T. P.; *Anal. Chim. Acta* **1982**, 143, 143.
10. Teixeira, M. F. S.; Fatibello-Filho, O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1996**, 7, 233.
11. Siskos, P. A.; Diamandis, E. P.; Gillieron, E.; Colbert, J. C.; *Talanta* **1983**, 30, 980.
12. Hassan, S. S. M.; Badr, I. H. A.; *Talanta* **1994**, 41, 523.
13. Lei, L. H.; Su, X. L.; Xie, Q. J.; He, G. L.; Yao, S. Z.; *Mikrochim. Acta* **2000**, 134, 63.
14. Liu, Z. H.; Wen, M. L.; Yao, Y.; Xiong, J.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **2000**, 368, 335.
15. Erdem, A.; Ozkan, D.; Kerman, K.; Meric, B.; Dalbasti, T.; Ozsoz, M.; *Turk. J. Chem.* **2000**, 24, 353.
16. Satake, H.; Nakata, K.; Kaneshina, S.; *Anal. Lett.* **1996**, 29, 879.
17. Masadome, T.; Asano, Y.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1998**, 362, 423.
18. Selig, W. S.; *Fresenius' J. Anal. Chem.* **1987**, 327, 561.
19. Kimstach, V. A.; Neelovich, O. V.; Bagdasarov, K. N.; *Industrial Laboratory* **1984**, 50, 437.
20. Diamandis, E. P.; Christopoulos, T. K.; *Anal. Chim. Acta* **1983**, 152, 281.
21. Ruzicka, J.; Lamm, C. G.; *Anal. Chim. Acta* **1971**, 53, 206.
22. Cattrall, R. W.; Chin-Pui, P.; *Anal. Chim. Acta* **1976**, 87, 419.
23. Rocheleau, M. J.; Purdy, W. C.; *Talanta* **1990**, 37, 307.
24. Lindner, E.; Horváth, M.; Tóth, K.; Pungor, E.; *Anal. Lett.* **1992**, 25, 453.
25. Fakhari, A. R.; Shamsipur, M.; Ghanbari, Kh.; *Anal. Chim. Acta* **2002**, 460, 177.
26. Gupta, V. K.; Chauhan, D. K.; Saini, V. K.; Agarwal, S.; Antonijevic, M. M.; Lang, H.; *Sensors* **2003**, 3, 223.
27. Koryta, J.; Stulík, K.; *Ion-Selective Electrodes*, 2nd ed., Cambridge University Press, Cambridge: United Kingdom, 1984.
28. Vytras, K.; Varmuzova, I.; *Eletoanalysis* **1994**, 6, 151.
29. Teixeira, M. F. S.; Fatibello-Filho, O.; Costa Neto, C.O.; Lima, J. L. F. C.; *Anais Assoc. Bras. Quim.* **1998**, 47, 108.
30. Welcher, F. J.; *The Analytical Uses of Ethylenediamina Tetraacetic Acid*, D. Van Nostrand Co.: New Jersey, 1965, p. 234.
31. Kotrly, S.; Sucha, L.; *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Ellis Horwood Lt., Chichester, England, 1985, p. 67 e 143.
32. Bakker, E.; Bühlmann, P.; Pretsch, E.; *Chem. Rev.* **1997**, 97, 3083.
33. IUPAC; *Pure Appl. Chem.* **1976**, 48, 127.
34. Brzozka, Z.; *Analyst* **1998**, 113, 891.
35. Brzozka, Z.; *Analyst* **1998**, 114, 1431.