
Monitoramento do desempenho do eletrodo Íon seletivo de fluoreto através de métodos estatísticos

Isaura Akemi OKADA¹, Marina Miyuki OKADA¹, Rita de Cássia BRIGANTII, Sérgio DOVIDAUSKAS¹

1Núcleo de Ciências Químicas e Bromatológicas - Centro de Laboratórios Regional de Ribeirão Preto - Instituto Adolfo Lutz

O comportamento não-nernstiano do eletrodo íon-seletivo de fluoreto a baixas concentrações já havia sido constatado em 1966, quando Frant e Ross publicaram o primeiro artigo descrevendo a sua construção, funcionamento e aplicação¹. Esta perda de linearidade tem sido atribuída à contaminação dos reagentes das soluções-tampão utilizadas e à variação na solubilidade do cristal de LaF₃ dopado com Eu³⁺ (a membrana sólida que constitui o sensor): por exemplo, o citrato utilizado em alguns tampões poderia complexar com a membrana cristalina, aumentando a solubilidade do LaF₃; o acetato, também utilizado em tampões, não somente complexaria como também participaria de reações de troca iônica não reversíveis com a membrana, o que resultaria na associação definitiva acetato-membrana, caracterizando um envenenamento gradual e progressivo do eletrodo, comprometendo sua exatidão e precisão^{2,3}.

Neste trabalho apresentamos o monitoramento do desempenho do eletrodo íon-seletivo de fluoreto durante dois anos consecutivos

na análise de águas de abastecimento público (fevereiro de 2012 a janeiro de 2014), utilizando métodos estatísticos (ANOVA dois fatores com repetição seguida de testes Tukey, e estatística PG da ISO 8466-1⁴). O objetivo foi acompanhar uma possível perda de linearidade a concentrações mais baixas com o uso frequente do eletrodo, de modo a antecipar ações corretivas no sentido de manter a qualidade analítica dos resultados.

As análises de fluoreto foram conduzidas por potenciometria com eletrodo íon-seletivo (marca Digimed, modelo DMI-FL2), utilizando 5 soluções-padrão (0,30 a 1,50 mgF⁻/L) para a construção de curvas analíticas, e tampão TISAB III (pH = 6,0) na proporção 1:10 (tampão:amostra). As análises estatísticas (softwares *Microsoft Excel2010*[®] e *OriginPro9.0*[®]) foram conduzidas em dez medidas de potenciais de cada solução-padrão, com os dados sendo coletados no último mês de cada um dos quatro semestres abrangidos por este estudo (Tabela 1), utilizando-se nível de significância igual a 0,05.

Tabela 1. Potenciais (mV) das soluções padrão de fluoreto no último mês de cada semestre.

	Solução padrão				
	0,3 mgF ⁻ /L	0,5 mgF ⁻ /L	0,8 mgF ⁻ /L	1,0 mgF ⁻ /L	1,5 mgF ⁻ /L
Semestre 1	164,6	150,6	138,6	132,2	123,3
	164	150,9	138,7	133,5	123,1
	160,7	149,2	138,4	132,7	122,3
	162,7	150,7	138,9	132,9	121,6
	161,7	149,4	137,1	130,7	120,4
	162,4	152,4	140,1	134,5	123,3
	164	152,8	140,8	134,1	123,5
	163,9	153	140,5	133,6	122,6
	162,5	151,1	138,8	133,1	122
	162,4	151,8	139,8	133,1	123,5
média ± desvio padrão	162,9 ± 1,2	151,2 ± 1,3	139,2 ± 1,1	133,0 ± 1,1	122,6 ± 1,0
Semestre 2	163,3	152,4	139,9	134,4	123,3
	162,4	150,8	139	133,5	122,8
	161,8	151,6	139,3	133,7	122,3
	162,6	152,6	139,5	134,7	123,7
	163,1	151,8	139,8	133,4	123,3
	162,5	150,7	139,3	133,5	124
	163,4	152,8	140,2	135,4	124,4
	162,9	149,7	138,8	133,1	122,5
	163,9	152,3	140,2	134,9	124,2
	163	151,5	139,7	133	122,6
média ± desvio padrão	162,9 ± 0,6	151,6 ± 1,0	139,6 ± 0,5	134,0 ± 0,8	123,3 ± 0,7
Semestre 3	159,7	150,7	138,5	132,6	122,4
	161,9	150,3	138,5	132,7	122,6
	162	149,6	139	132,7	121,6
	159,7	149,1	138,1	132,5	122,2
	163,8	153,1	140,2	135,6	124,1
	165,5	155,1	142,9	136,8	126,2
	164,8	153,6	141,2	135	124,5
	164,7	153,9	141,4	135,7	124,8
	163,6	152,7	140,7	134,9	123,5
	163,3	151,1	139,6	134,1	122,8
média ± desvio padrão	162,9 ± 2,0	151,9 ± 2,0	140,0 ± 1,5	134,3 ± 1,6	123,5 ± 1,4
Semestre 4	161,6	148,2	139,2	133,7	123,4
	161,2	151,2	139	133,8	123,4
	162,2	152,9	141,3	135,7	125,8
	159,1	153	142,4	136	125,9
	165,2	153,1	141,5	136,4	125,8
	163,7	152,4	140	133,1	123,9
	164	152,3	141,1	135,5	124,4
	163,8	152,1	139,4	133,8	124,1
	165,5	151	141,1	134,3	124,8
	162,8	151,1	139,8	134,4	123,6
média ± desvio padrão	162,9 ± 2,0	151,7 ± 1,5	140,5 ± 1,1	134,7 ± 1,1	124,5 ± 1,0

Observando os dados da Tabela 1, verifica-se que as médias mensais dos potenciais entre os semestres não podem ser diferenciados para uma mesma concentração de solução padrão devido às dispersões dos dados (expressas como desvio padrão). Contudo, observa-se também uma tendência de aumento de potenciais para as concentrações 0,8; 1,0 e 1,5 mg/L. Este aumento sugere uma perda gradual da linearidade entre os pontos da curva de calibração, como mostrado na Figura 1.

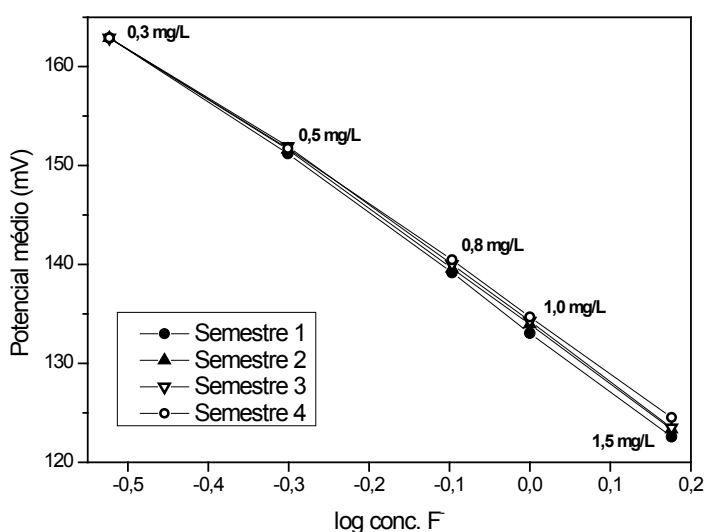


Figura 1. Potenciais médios em função do logaritmo da concentração de fluoreto.

A ANOVA de dois fatores (com repetição) dos dados individuais de cada semestre indicou diferença estatisticamente significativa entre os semestres ($F_{\text{crítico}}=2,65$; $F_{\text{calculado}}=6,15$; $p=0,00053$). Os testes Tukey entre os semestres indicou que os potenciais relativos ao terceiro e quarto semestres eram significativamente diferentes dos potenciais relativos ao primeiro semestre ($p_{\text{sem3/sem1}}=0,0256$;

$p_{\text{sem4/sem1}}=0,00027$).

A estatística PG^4 aplicada às médias mensais ao final de cada semestre apresentou as seguintes estimativas: 8,2 (1º semestre); 12,3 (2º semestre); 22,7 (3º semestre); 23,2 (4º semestre) – os valores de PG para o 3º e 4º semestres superaram o valor de F_{tabelado} (igual a 18,5), indicando que uma regressão polinomial de segunda ordem apresentaria um melhor ajuste aos dados destes semestres do que uma regressão linear.

Dos testes estatísticos aplicados, somente a estatística PG foi capaz de estimar a perda de linearidade ao longo do tempo, na faixa de concentrações utilizada na construção das curvas analíticas. Em adição, o aumento gradual desta estatística, aproximando-se inicialmente do valor limite (igual a 18,5) e posteriormente ultrapassando-o, sugeriu diminuição gradual de eficiência do eletrodo no período, o que conduziu à ação de providenciar a sua substituição ao final do 4º semestre.

REFERÊNCIAS

1. Frant MS, Ross JW. Electrode for sensing fluoride ion activity in solution. *Science*. 1966;154:1553-1555.
2. Nicholson K, Duff EJ. Fluoride determination in water: an optimum buffer system for use with the fluoride-selective electrode. *Anal Letters*. 1981;14(A12):887-912.
3. Fouskaki M, Sotiropoulou S, Koci M, Chaniotakis NA. Morpholinoethanesulfonic acid-based buffer system for improved detection limit and stability of the fluoride ion selective electrode. *Anal Chim Acta*. 2003;478:77-84.
4. ISO. Water quality - Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. International Organization for Standardization. 1990:ISO 8466-1.