

# CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA - IV REGIÃO (SP)

---



## Minicursos 2010

### Medição de pH e íons por potenciometria

Ministrante: Nilton Pereira Alves  
Quimlab Química  
Contatos: [nilton@quimlab.com.br](mailto:nilton@quimlab.com.br)

### Apoio



São José dos Campos, 29 de maio de 2010



Minicursos CRQ-IV - 2010

Medição de pH e Íons

# Minicurso: Medição de pH e Íons

Instrutor: Nilton Pereira Alves

São José dos Campos

29/05/2010



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

Instrutor: Nilton Pereira Alves

**Técnico químico – ECOMPO – SJC - SP**

**Bacharel em Química – Oswaldo Cruz – SP**

**Mestre em Química Inorgânica – USP/SP**

**Trabalhou no CTA e Kodak (12 anos)**

**Em 1997 foi fundador da Quimlab Química onde atualmente é Diretor e Pesquisador**



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### **Tópicos a serem abordados**

- Princípios e conceitos básicos da medição de pH e Íons
- Eletrodos e pilhas
- Potencial de célula
- Eletrodos de referência e suas características
- Eletrodos de medição do íon hidrogênio
- Célula de Harned
- Eletrodo de Vidro
- Comparações entre diversos eletrodos de pH
- Rastreabilidade das medições de pH
- Padrões de pH
- Calibração de pH e escala operacional
- Formulações de tampões
- Eletrodos íon seletivos (ISE)
- Tipos de eletrodos (ISE) e aplicações



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### **Alguns Conceitos Básicos**

**Pilha** – Dispositivo eletroquímico destinado a produção de energia elétrica .  
Funcionamento de aparelhos como rádios, lanternas, relógios etc....

**Eletrodo** – É um dispositivo que se destina à medição da concentração de uma espécie química por meio de uma ou mais propriedade elétrica .



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Analogia





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons



**pHmetro/plonmeter**

### Conexão de eletrodos





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### **Princípio do Método:**

É baseada no princípio que o potencial eletroquímico entre dois eletrodos ou semi-células pode ser associado a concentração de uma espécie iônica.

### **Condição de Principal do Método:**

A reação deve ser conhecida e o potencial em um dos eletrodos deve permanecer constante durante durante as medições



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Exemplo:

**Eletrodo de Vidro** – É uma pilha que se destina a medição do pH por meio da diferença de potencial ( Voltagem)

**Eletrodo de Fluoreto** - É uma pilha que se destina a medição da concentração do ânion fluoreto por meio da diferença de potencial ( Voltagem)





Minicursos CRQ-IV - 2010

Medição de pH e Íons

## **Eletrodo**

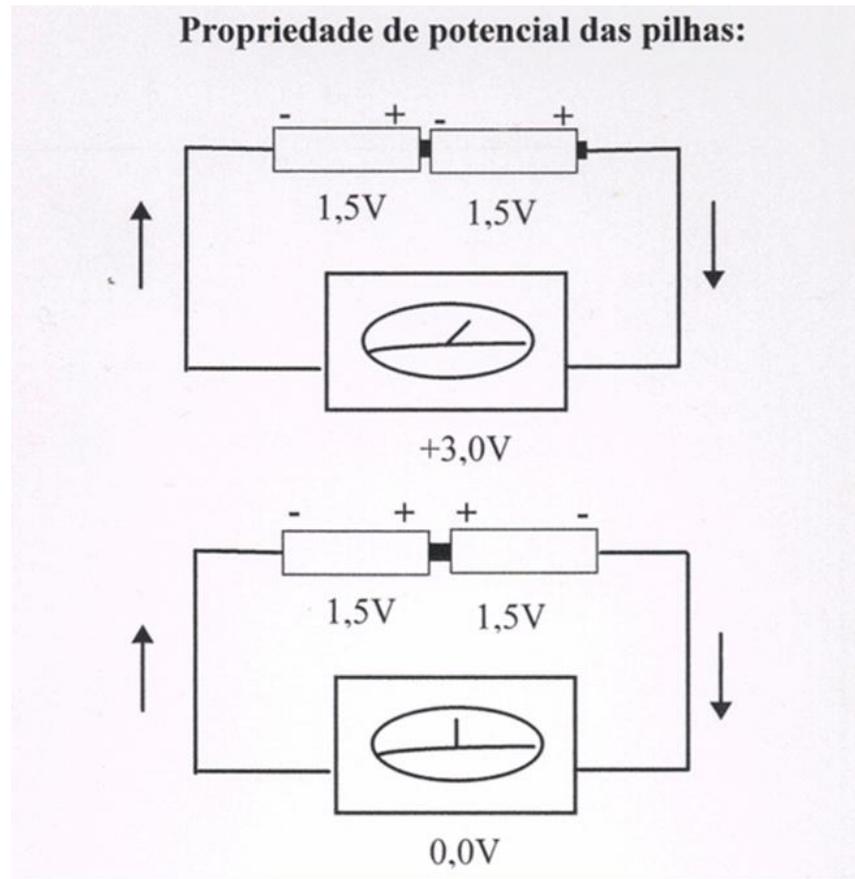
**Dificuldades associadas a utilização de uma célula eletroquímica “clássica” resultaram na melhoria de sua geometria.**

**É uma semi célula ou célula adequadamente construída para ser colocada na amostra a ser medida.**



# Minicursos CRQ-IV - 2010

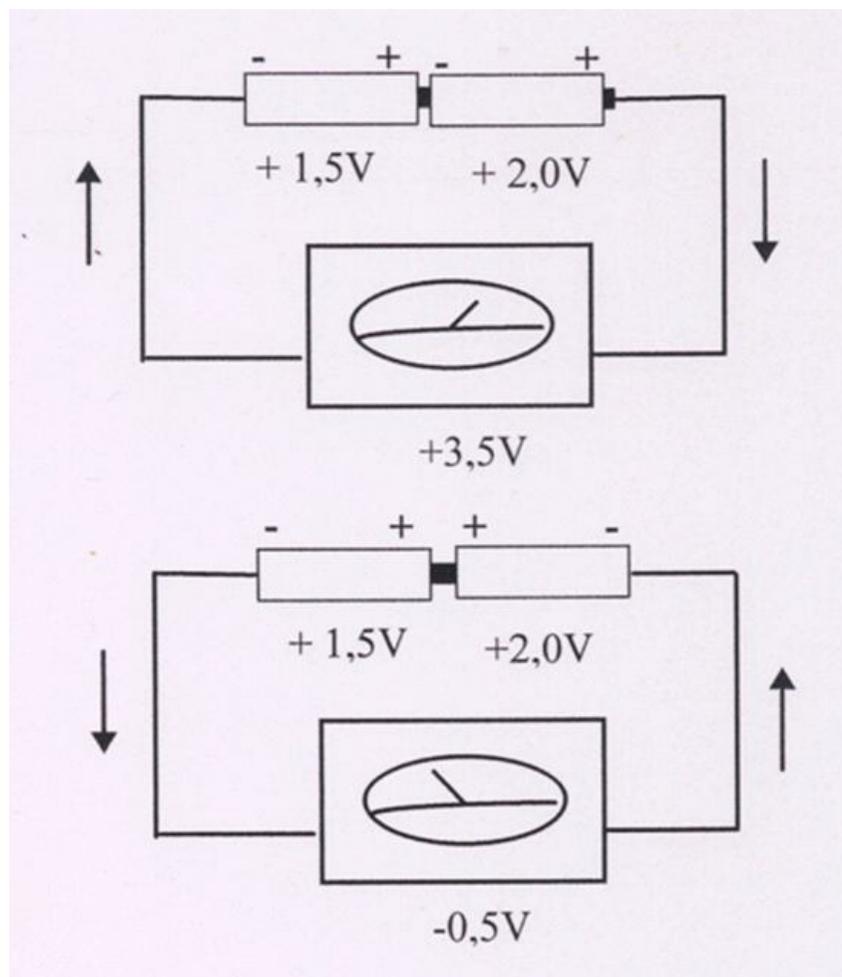
## Medição de pH e Íons





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons





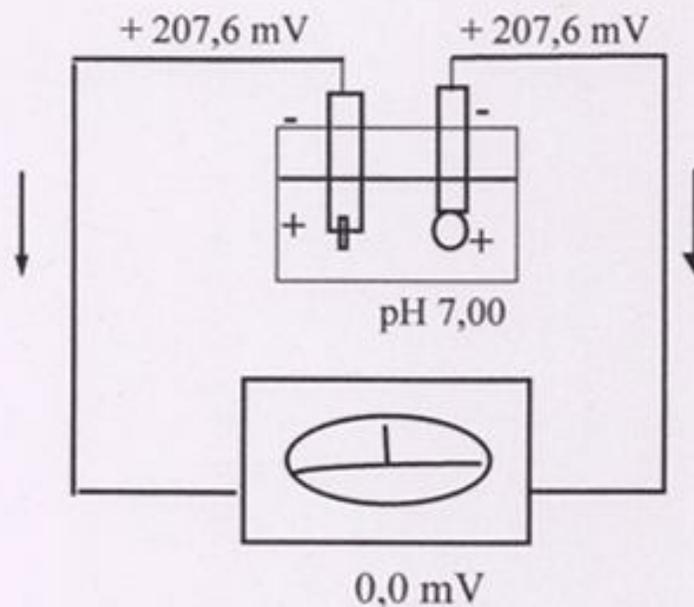
# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Analogia

Eletrodo de Referência Ag/AgCl com KCl 3,0M  
25°C = + 207,6 mV

pH 7,00 =  $\Delta$ mV 0,00



Eletrodos Separados de pH e Referência

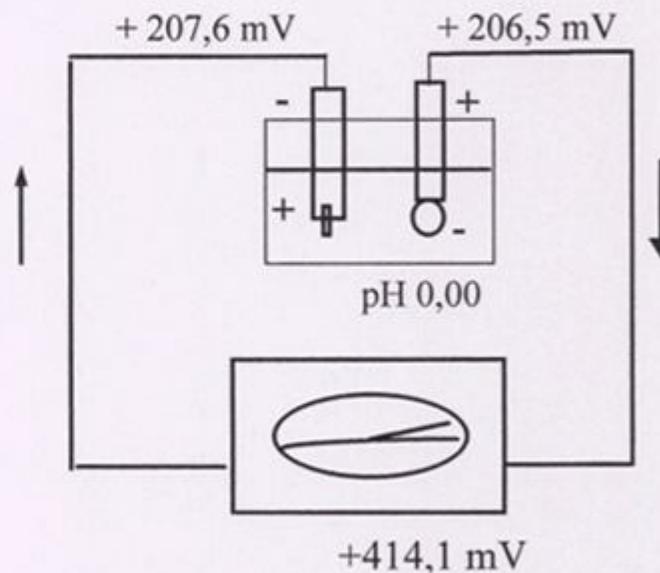


# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Analogia

Eletrodo de Referência Ag/AgCl com KCl 3,0M  
25°C = + 207,6 mV  
pH 0,00 =  $\Delta mV$  = +414,1 mV



Eletrodos Separados de pH e Referência

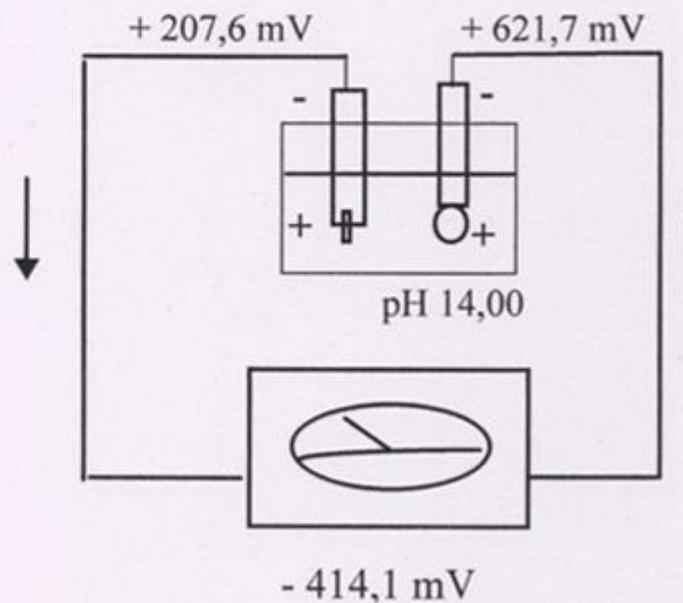


# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Analogia

Eletrodo de Referência Ag/AgCl com KCl 3,0M  
25°C = + 207,6 mV  
pH 14,00 =  $\Delta mV = - 414,1$  mV





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Escala potenciométrica de pH

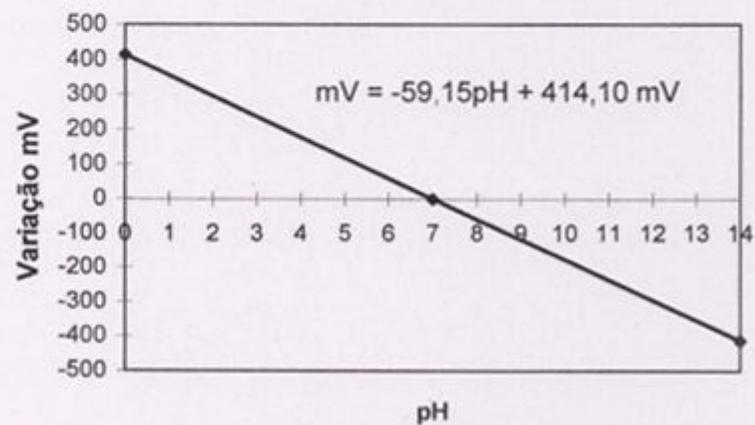
Escala de Calibração:

pH 0,00 = 414,1 mV

pH 7,00 = 0,0 mV

pH 14,00 = -414,1 mV

Calibração de pH

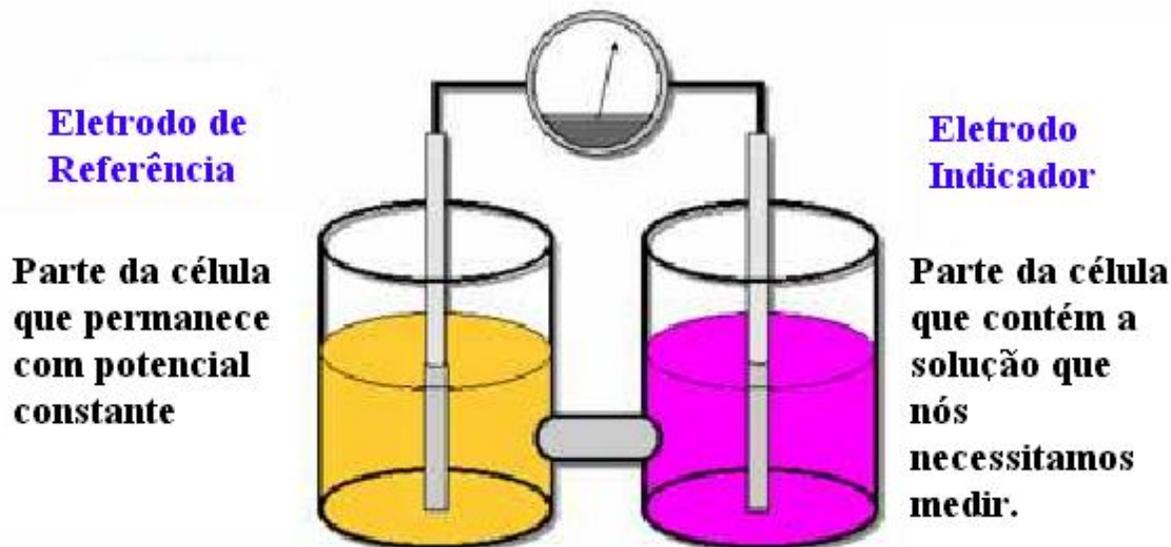




# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

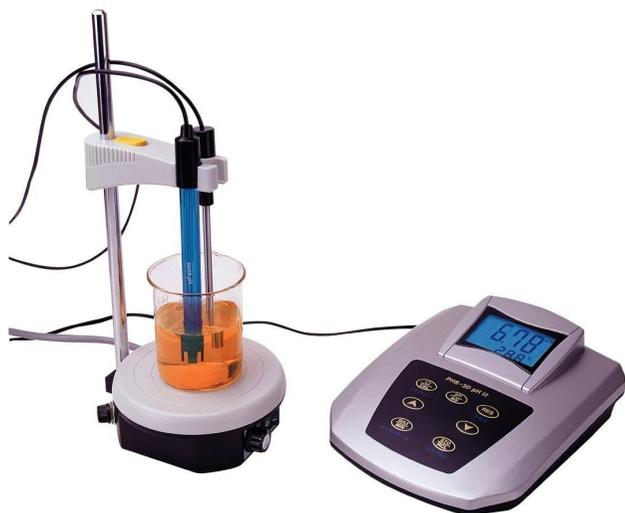
### Métodos Potenciométricos





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons



**pHmetro/plonmeter**

### Conexão de eletrodos





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Simplificação do potencial em uma célula eletroquímica

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{W}} + E_{\text{ref}} + E_{\text{j}}$$

Como o  $E_{\text{j}}$  aparece sempre junto ao  $E_{\text{ref}}$  este pode ser agrupado:

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{W}} + (E_{\text{ref}} + E_{\text{j}})$$

Obs:  $E_{\text{j}}$  nunca pode ser eliminado mas pode ser minimizado ou tornado constante



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodos de Referência

- Eletrodo de Hidrogênio
- Mercúrio-Sal Mercurioso (Calomelanos)
- Prata-Cloreto de Prata (Ag/AgCl)
- Eletrodo de Vidro
- Metais-Óxidos (Sb/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)
- Quinidrona

#### Outros menos utilizados

- Amálgama de Tálcio/Cloreto Talio (I)
- Prata/Brometo de Prata (Ag/AgBr)



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodos de Referência

Eletrodo	Semi-Reação	Equação do Eletrodo 25°C	E(T) para Elet. KCl Saturado (°C)
Hidrogênio	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(\text{g})}$	$E = 0,05916 \log (\text{aH}^+)$	
Calomelanos	$\text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}_{(\text{s})} + 2\text{Cl}^-$	$E = 0,281 - 0,05916 \log (\text{aCl}^-)$	$E = 0,244 - 0,0025(t-25)$
Ag/AgCl	$\text{AgCl}_{(\text{s})} \rightleftharpoons \text{Ag}_{(\text{s})} + \text{Cl}^-$	$E = 0,222 - 0,05916 \log (\text{aCl}^-)$	$E = 0,236 - 0,000485(t)$
Antimônio	$\text{Sb}_2\text{O}_{3(\text{s})} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Sb}_{(\text{s})} + 3\text{H}_2\text{O}$	$E = 0,255 + 0,05893 \log (\text{aH}^+)^1$	
Quinidrona	$\text{Q} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HQ}^-$	$E = 0,699 + 0,05916 \log (\text{aH}^+)$	

(1) Entre pH 2 e 7



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodos de Referência

#### Requisitos fundamentais para um eletrodos de referência

1. Potencial conhecido em função da temperatura e da concentração de eletrólitos (ordem de 0,01mV)
2. Potencial constante
3. Potencial da junção constante durante as fases de calibrações e leituras
4. Ser de fácil construção e operacionalidade
5. Baixa resistência elétrica
6. O potencial do semi elemento interno deve permanecer inalterado pela passagem de pequenas correntes ( $10^{-8}$ A ou menos)
7. Componentes estáveis as condições atmosféricas e de temperatura.



Minicursos CRQ-IV - 2010

Medição de pH e Íons

## **Eletrodos de Referência**

**Principal Característica:**

**Potencial constante, estável e reversível**



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Referência

#### Eletrodo Padrão de Hidrogênio (EPH)

**Eletrodo Fundamental**

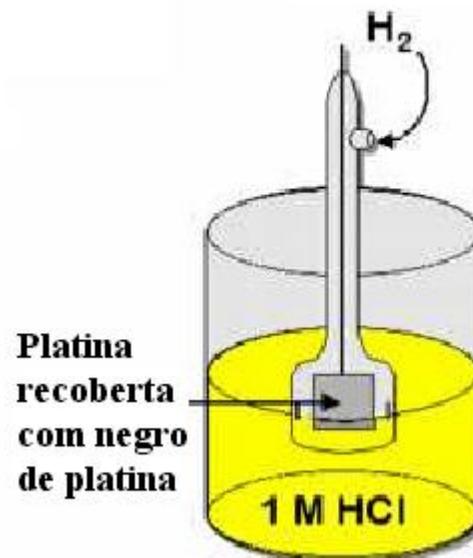
**Difícil de trabalhar**

**Pouco operacional**

$H_2$  deve ser constantemente  
borbulhado dentro de uma  
solução de  $HCl$  1M

$Pt / H_2 (1atm), 1M H^+ //$

$E^{\circ} = 0,000000 V$





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Montagens Típicas para o eletrodo de Hidrogênio

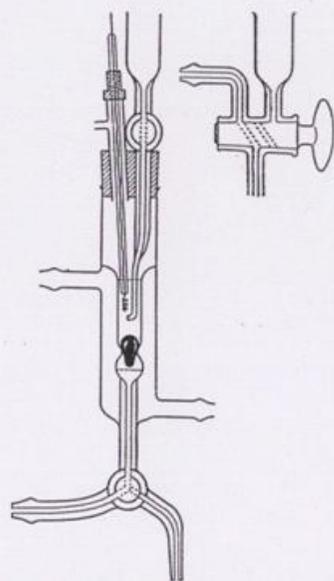


Fig. 7-1. Hydrogen electrode of Hitchcock and Taylor.

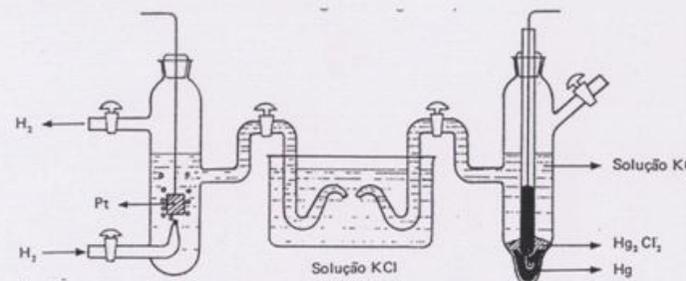


Fig. 25.9. Determinação do potencial do eletrodo de calomelano em relação ao de hidrogênio.

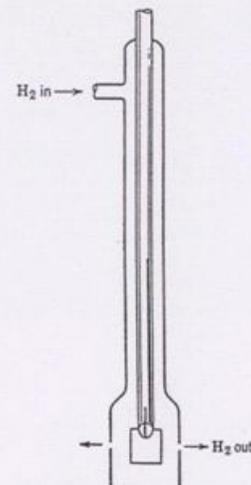


Fig. 7-2. The Hildebrand hydrogen electrode.



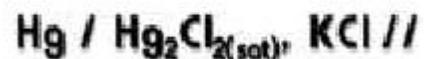
# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

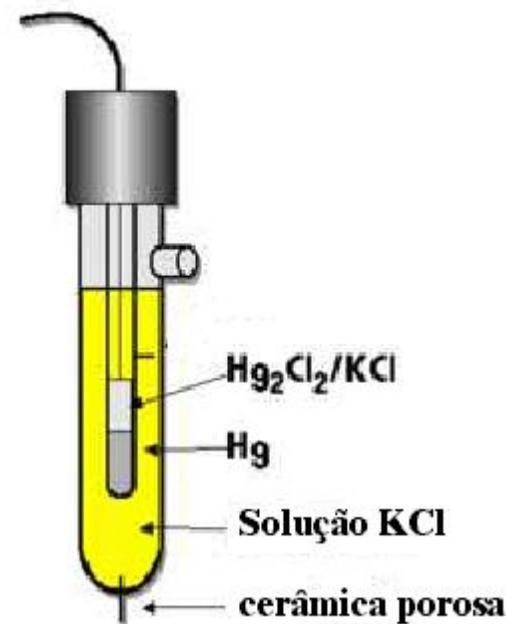
### Eletrodo de Referência

#### Eletrodo de Calomelanos Saturado (SCE)

É um dos mais comuns devido a sua estabilidade



Cloreto de potássio é utilizado para manter a força iônica constante





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Referência

#### Eletrodo de Calomelanos Saturado (SCE)

Diferentes concentrações de KCl podem ser utilizados

0,1M - Menos sensível a temperatura

Saturado - Fácil de fazer e possui potencial muito estável

$$E = 0,2444V \text{ 25 } ^\circ\text{C}$$

Pode ser separado ou contruído dentro de um eletrodo de medição - **Eletrodo Combinado**



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### ESQUEMA DE CONSTRUÇÃO DO ELETRODO DE Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

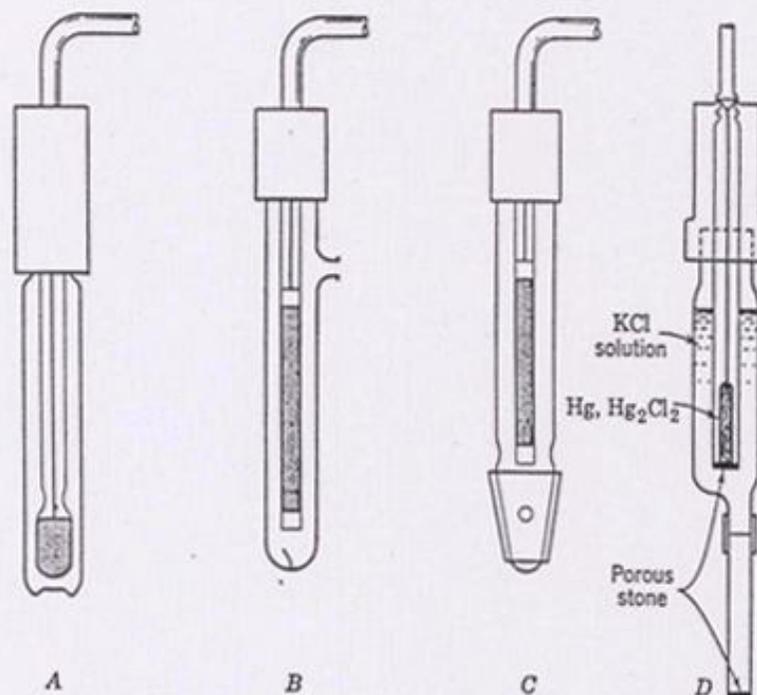
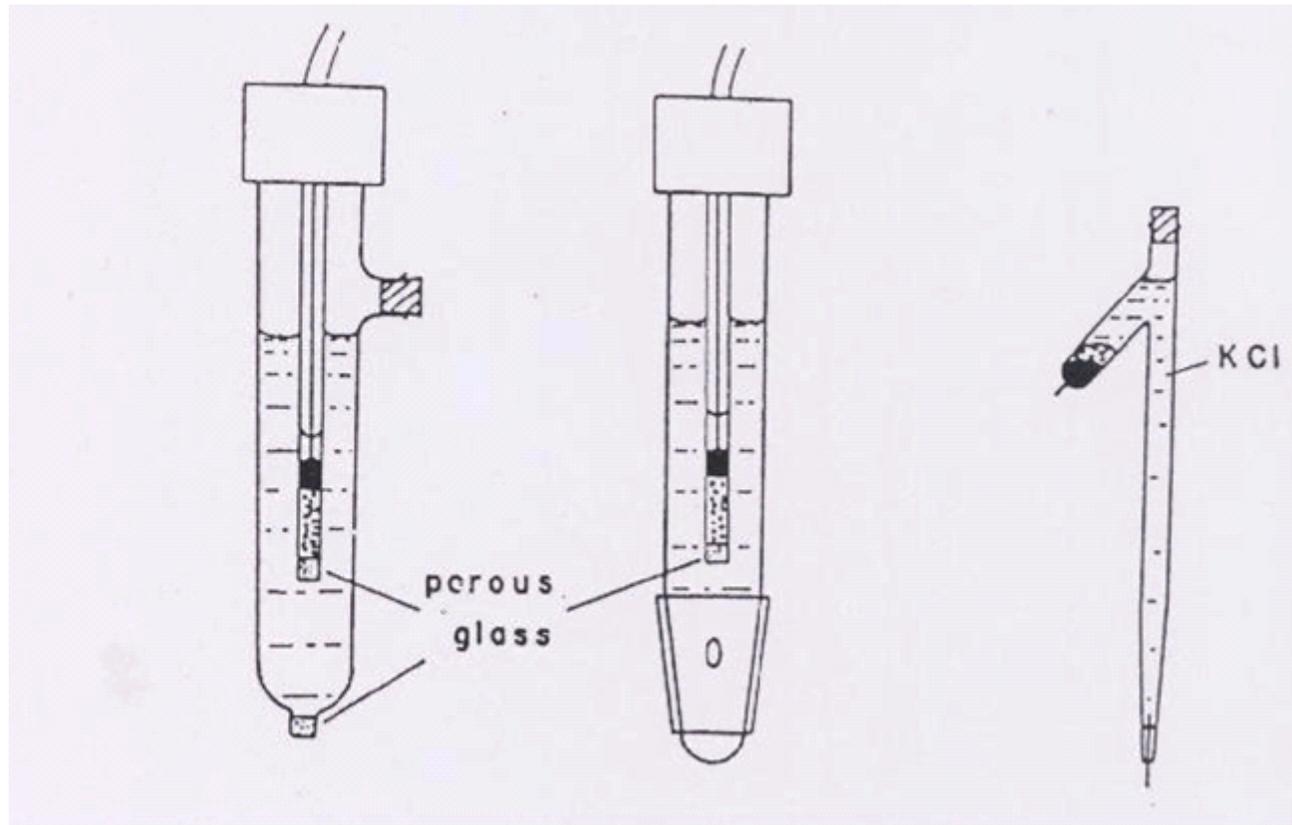


FIG. 7-11. Four forms of calomel reference electrodes: A, Leeds & Northrup; B, Beckman fiber type; C, Beckman sleeve type; D, Philips.



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

RECOMMENDED VALUES FOR THE POTENTIALS  
OF THE STANDARD CALOMEL HALF-CELLS

Half-cell	Potential (abs volts, 25°C)	
	$E'$	$E''$
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  KCl (saturated) buffer solution	0.2412 ± 0.0002	0.2445 ± 0.0001
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  KCl (saturated) acid solution		0.2450 ± 0.0001
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  KCl (1 N at 25°C)	0.2801 ± 0.0002	—
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  KCl (1 N at 25°C) salt bridge	—	0.283 ± 0.001
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  KCl (0.1 N at 25°C)	0.3337 ± 0.0002	—
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  KCl (0.1 N at 25°C) salt bridge buffer solution	—	0.3356 ± 0.0001
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  KCl (0.1 N at 25°C) salt bridge acid solution	—	0.3362 (limits not known)
Hg Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>  KCl (1 molal)	0.2810 ± 0.0002	—



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### 3. MERCURY-MERCUROUS SALT ELECTRODES

TABLE VII

STANDARD HALF-CELL POTENTIALS AS A FUNCTION OF TEMPERATURE,  
IN ABSOLUTE VOLTS

Temperature (°C)	Saturated <sup>a</sup>	3.5 N <sup>b</sup> (at 25°C)	1 N <sup>c,e</sup> (at 25°C)	0.1 N <sup>d,e</sup> (at 25°C)
0	0.2602	—	0.2854	0.3338
10	0.2541	—	0.2839	0.3343
15	0.2509	—	—	—
20	0.2477	—	0.2815	0.3340
25	0.2444	—	0.2801	0.3337
30	0.2411	—	0.2786	0.3332
35	0.2377	—	—	—
38	0.2357	—	—	—
40	0.2343	0.2466	0.2753	0.3316
50	0.2272	0.2428	0.2716	0.3296
60	0.2199	0.2377	0.2673	0.3229
70	0.2124	0.2331	0.2622	0.3236(?)
80	0.2047	0.2277 <sup>f</sup>	—	—
90	0.1967	0.2237 <sup>e</sup>	—	—
100	0.1885	—	—	—

<sup>a</sup> At room temperatures, the variation with temperature is represented approximately by the equation  $E'' = 0.2444 - 0.0025(t - 25)$  where  $t$  is temperature in °C; at high temperatures, the form of the variation differs from that predicted by the more accurate equation for  $E'$ , i.e.,



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

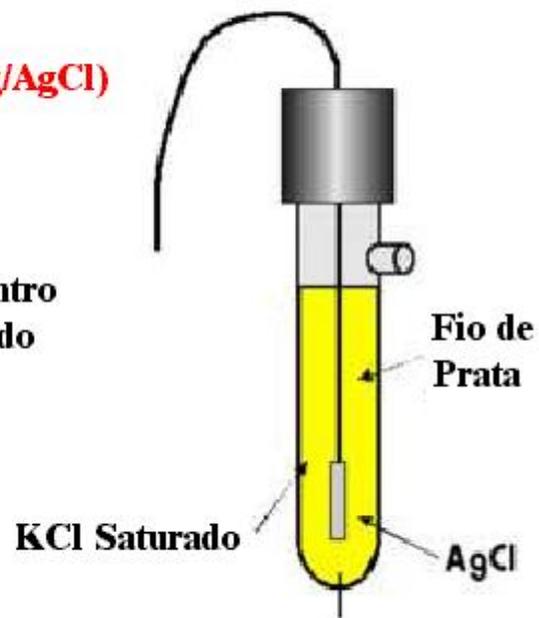
### Eletrodo de Referência

#### **Eletrodo de Prata/Cloreto de Prata (Ag/AgCl)**

**É o mais comum eletrodo de referência utilizado atualmente**

**Fácil de ser construído e introduzido dentro de outro eletrodo para formar um eletrodo combinado**

**Também pode ser utilizado separadamente ou como combinado**

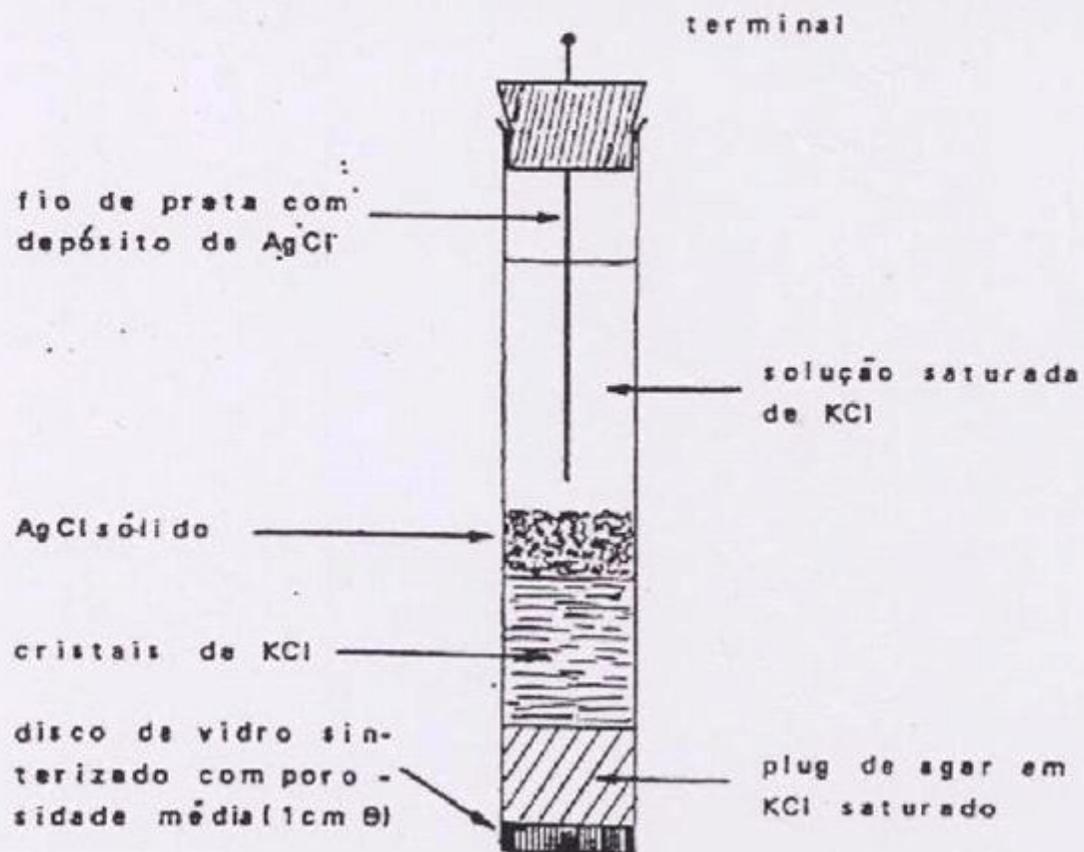




# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

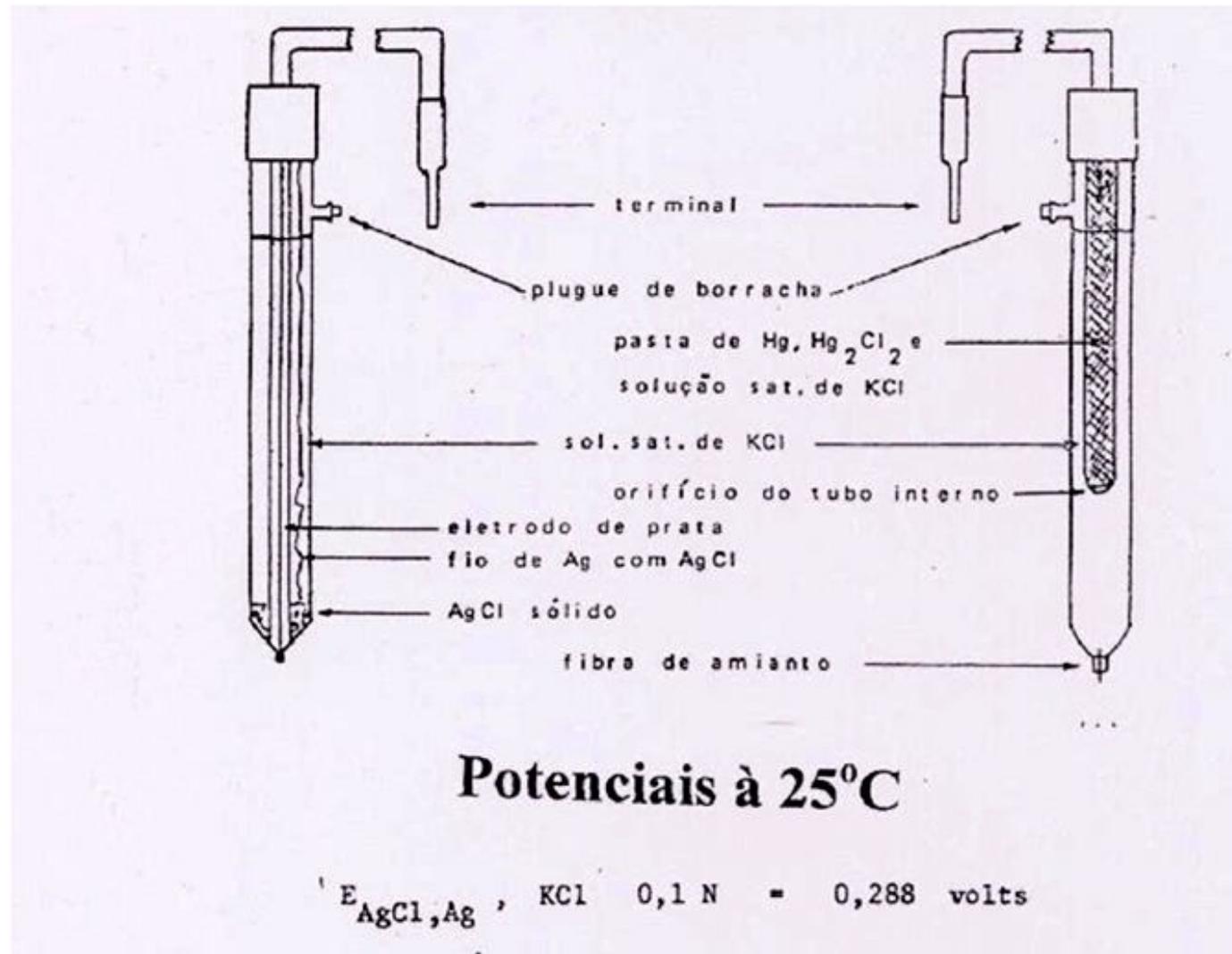
### Construção do Eletrodo de Ag/AgCl





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### 4. SILVER-SILVER HALIDE ELECTRODES

189

TABLE I

THE STANDARD Emf OF THE CELL:  $H_2 | HCl (m) | AgCl | Ag$   
AS A FUNCTION OF TEMPERATURE

$t$ (°C)	Values of $E^\circ$ (abs volts)						
	Harned and Ehlers (21)	Bates and Bower (22)	Harned and Panton (23)	Greely <i>et al.</i> (155)			
0	0.23642	0.23655	0.23652	—			
5	0.23400	0.23413	0.23405	—			
10	0.23134	0.23142	0.23137	—			
15	0.22854	0.22857	0.22849	—			
20	0.22558	0.22557	0.22549	—			
25	0.22246	0.22234	0.22230	—			
30	0.21919	0.21904	0.21908	—			
35	0.21570	0.21565	0.21570	—			
40	0.21207	0.21208	0.21207	—			
45	0.20828	0.20835	0.20833	—			
50	0.20444	0.20449	0.20449	—			
55	0.20042	0.20056	—	—			
60	0.19627	0.19649	—	0.19676			
70	—	0.18782	—	—			
80	—	0.1787	—	—			
90	—	0.1695	—	0.1696			
95	—	0.1651	—	—			
$t$ (°C)	125	150	175	200	225	250	275
$E^\circ$ (volts) <sup>a</sup>	0.1330	0.1032	0.0708	0.0348	-0.0051	-0.054	-0.090



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

TABLE VI  
PREPARATION OF THE ELECTROLYTIC SILVER-SILVER CHLORIDE ELECTRODE

Reference electrode base	(S3, S4) Pt gauze	(S5, S6) Pt gauze	(S7) Pt wire	(5) Pt wire	(72) Pt cone	(73, 76) Pt disk
<b>Silver Deposition:</b>						
(i). Solution $KAg(CN)_2$	—	No excess cyanide	Excess cyanide	No excess cyanide	No excess cyanide	No excess cyanide
(ii). Time (hr)	24	8	120	2-6	2-6	5-6
(iii). Current density ( $ma\ cm^{-2}$ )	6	2	0.9	8	0.6	0.4
<b>Silver Washing:</b>						
(i). $NH_4OH$	Not specified	Not specified	Not specified	Specified	Specified	Specified
(ii). Water	1 day	5 days	2 days	16 hr	16 hr	8 hr
<b>Chloride Deposition:</b>						
(i). Solution	Dilute halide	Dilute HCl	0.75 N HCl	0.1 N HCl	0.1 N HCl	0.1 N HCl
(ii). Time (hr)	0.33	1	120	0.5	0.5	0.5
(iii). Current density ( $ma\ cm^{-2}$ )	5-7	1	0.2	10	1.0	0.4
<b>Silver as AgCl:</b>						
Per cent	1.5	5	0.5	25	25	8-10
Color*	Plum	White	—	Plum	Plum	Plum
Reproducibility (mv)	$\pm 0.02$	$\pm 0.01$	$\pm 0.1$	$\pm 0.02$	$\pm 0.02$	$\pm 0.02$
Light	No effect	Unstable	—	No effect	No effect	No effect

\* Plum: this shade embraces colors from deep pink to purple-brown.



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Medição de pH - Antimônio

#### Eletrodo tipo metal-óxido ( $Sb/Sb_2O_3$ ) - Eletrodo de Antimônio

COLLECTED DATA FOR ANTIMONY STICK ELECTRODES

Authors	Reference	Temp (°C)	<i>E</i> (hydrogen scale, volts)	pH range				
Kolthoff and Hartong	(66)	14	0.273-0.0536 pH	1-5				
Britton and Robinson	(67)	14	0.265-0.053 pH	2-12				
Uemura and Sueda	(133)	17.5	0.249-0.0533 pH	1-9				
Tomiyama	(93)	20	0.250-0.0567 pH	2-12				
Ball	(101)	20	0.261-0.0580 pH	2-7				
King	(80)	24	0.261-0.0575 pH	3-12				
Franke and Willaman	(75)	25	0.230-0.054 pH	0-12				
Snyder	(76)	25	0.231-0.054 pH	4-9				
Parks and Beard	(64)	25	0.250-0.0591 pH	2-7				
Mehta and Jutkar	(68)	25	0.274-0.059 pH	2.5-8.5				
Bravo	(132)	25	0.239-0.059 pH	5-11				
Perley	(81)	25	0.249-0.059 pH	3-7				
Hovorka and Chapman	(78)	25	0.255-0.05893 pH	2.2-8				
Levin	(104)	25	0.241-0.055 pH	2-12				
Lava and Hemedes	(154)	27.5	0.227-0.057 pH	2-12				
Harrison & Vridhaebalam	(107)	30	0.218-0.0493 pH	4-9				
Tourky and Mousa	(92)	30	0.244-0.0586 pH	1.9-7.2				
Reference electrode		14°	17.5°	20°	24°	25°	27.5°	30°
N calomel		0.283	0.282	0.281	0.280	0.280	0.279	0.270
Saturated calomel		—	—	—	—	0.244	—	0.241

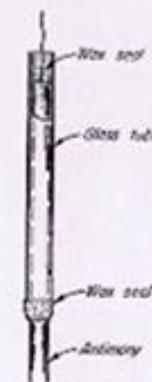


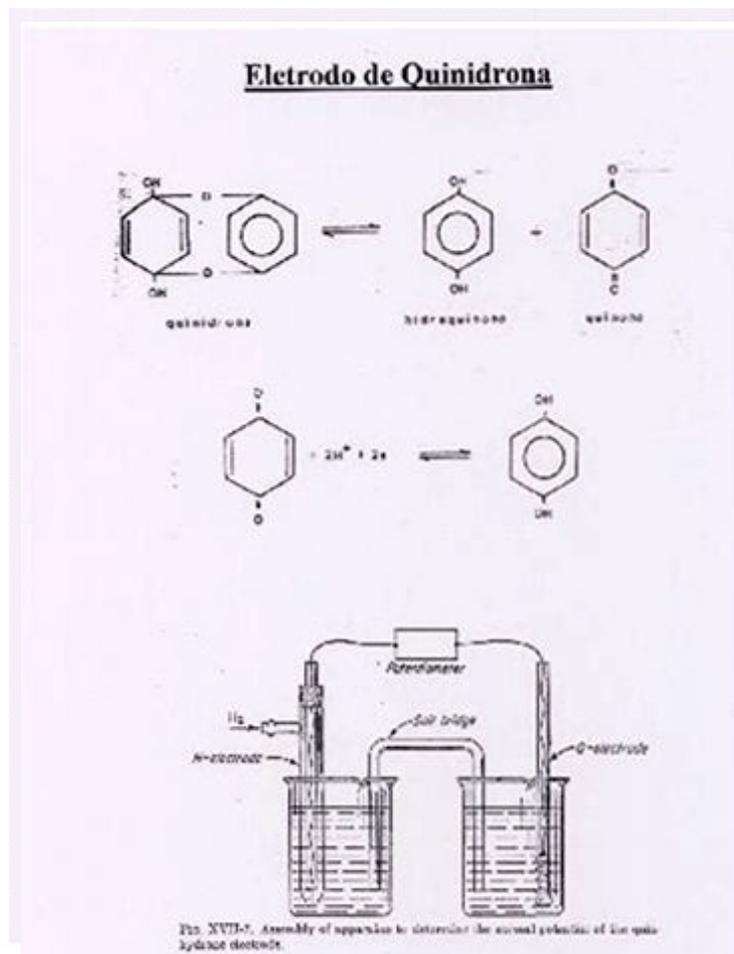
FIG. XVII-6. Antimony electrode.



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Medição de pH - **Quinidrona**

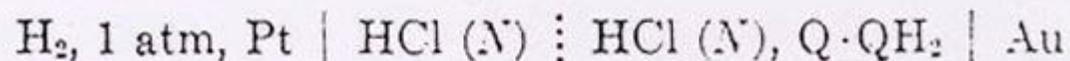




# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

HOVORKA AND DEARING'S (132) emf VALUES, FOR THE CELL



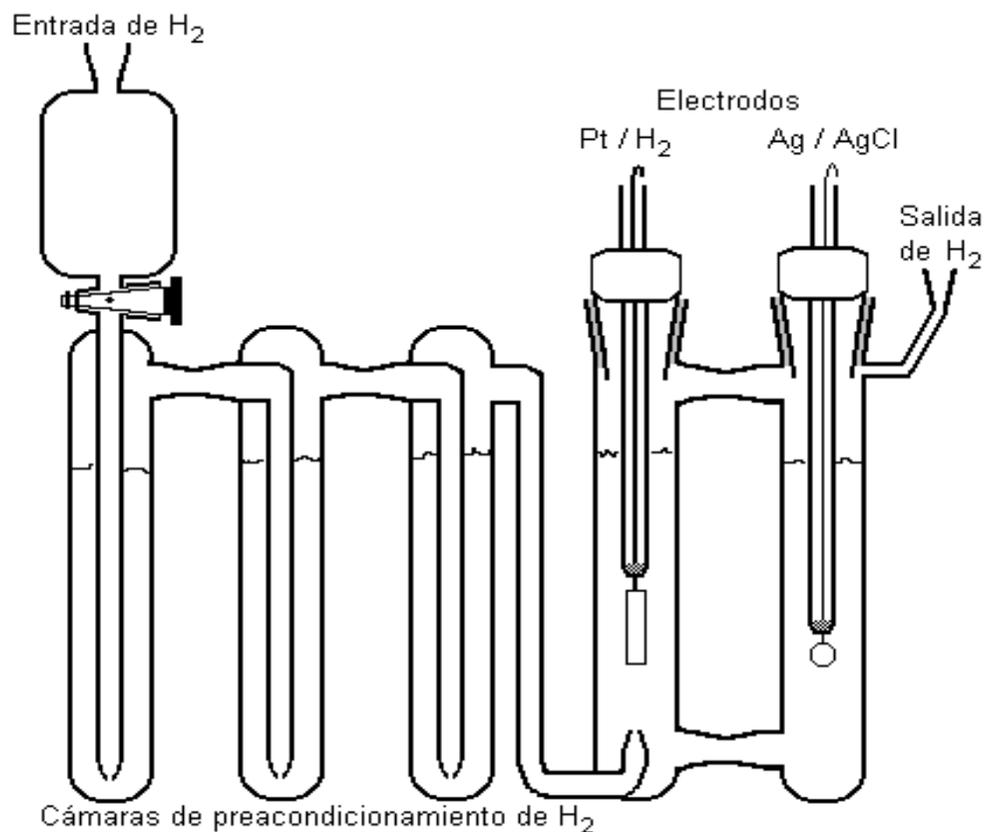
$N$	$E$ (int volts at 25°C)	pH error	$f_Q/f_{\text{QH}_2}$
0	0.69938 (extrap)	—	—
0.01	0.69935	-0.0005	0.998
0.04	0.69926	-0.0020	0.991
0.1	0.69906	-0.0054	0.976
0.5	0.69766	-0.0291	0.875
1.0	0.69583	-0.0601	0.758
2.0	0.69200	-0.1250	0.563



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Célula Harned - Célula Primária de pH

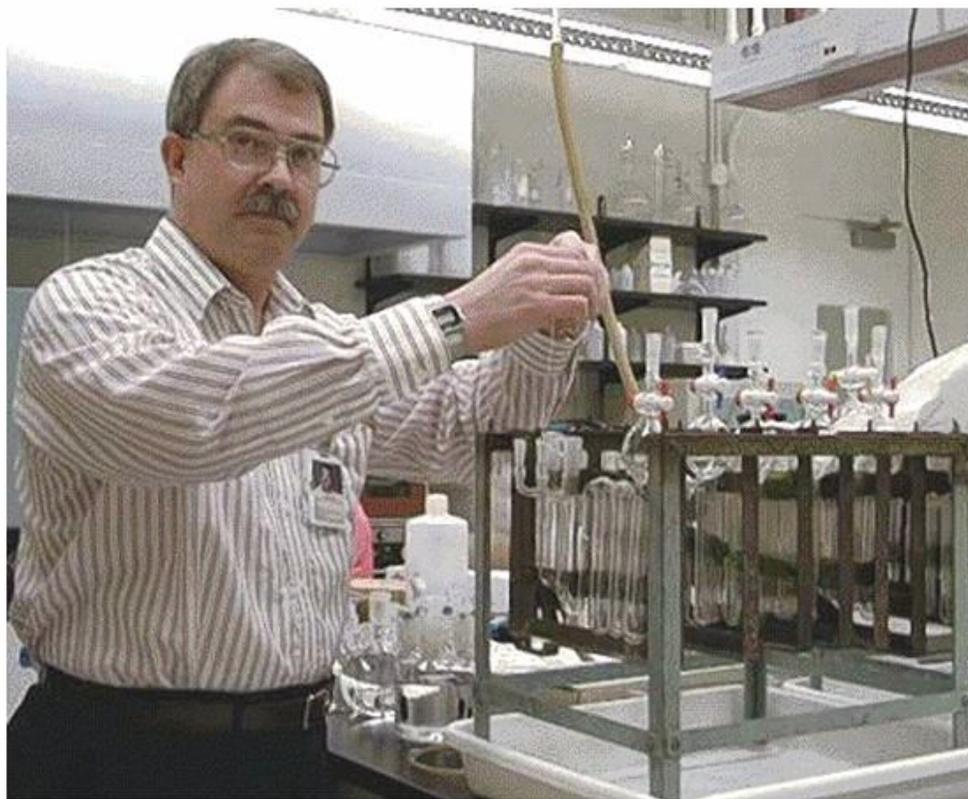




# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### **Célula Harned - Célula Primária de pH NIST**





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Medição de pH

### Eletrodo de Vidro

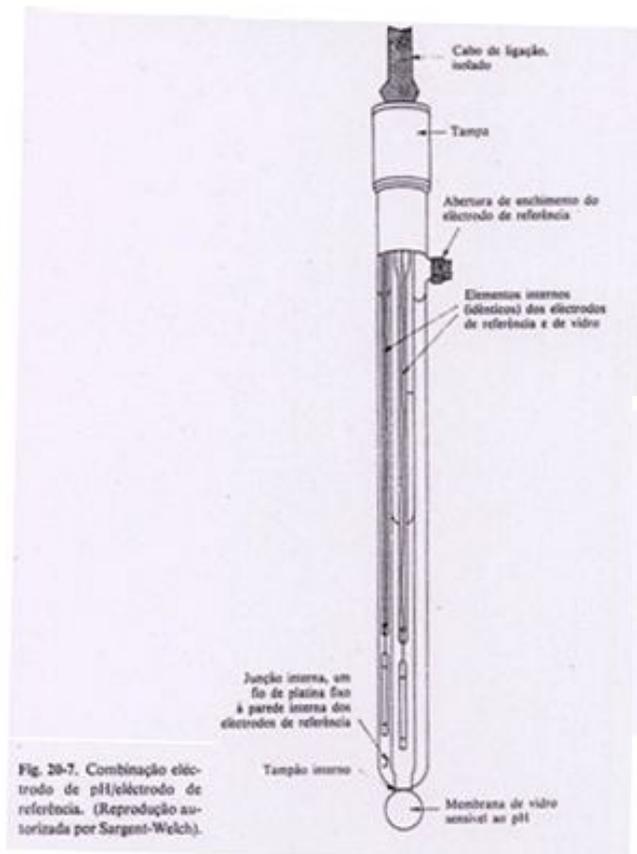


Fig. 20-7. Combinação eletrodo de pH/eletrodo de referencia. (Reprodução autorizada por Sargent-Weich).

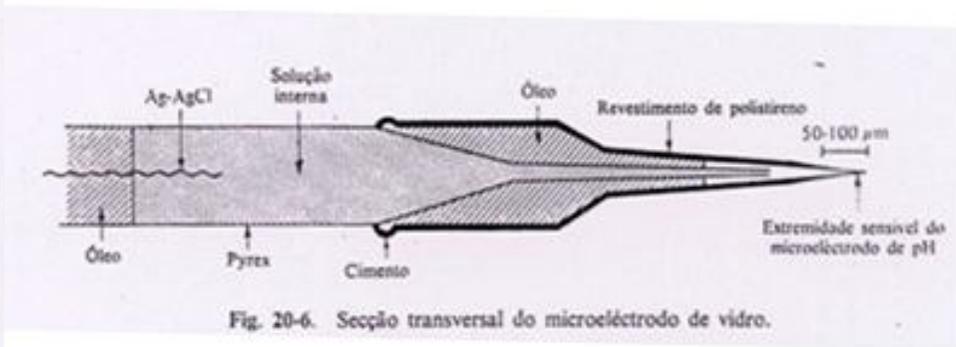


Fig. 20-6. Seção transversal do microeletrodo de vidro.

### Micro eletrodo de Vidro



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

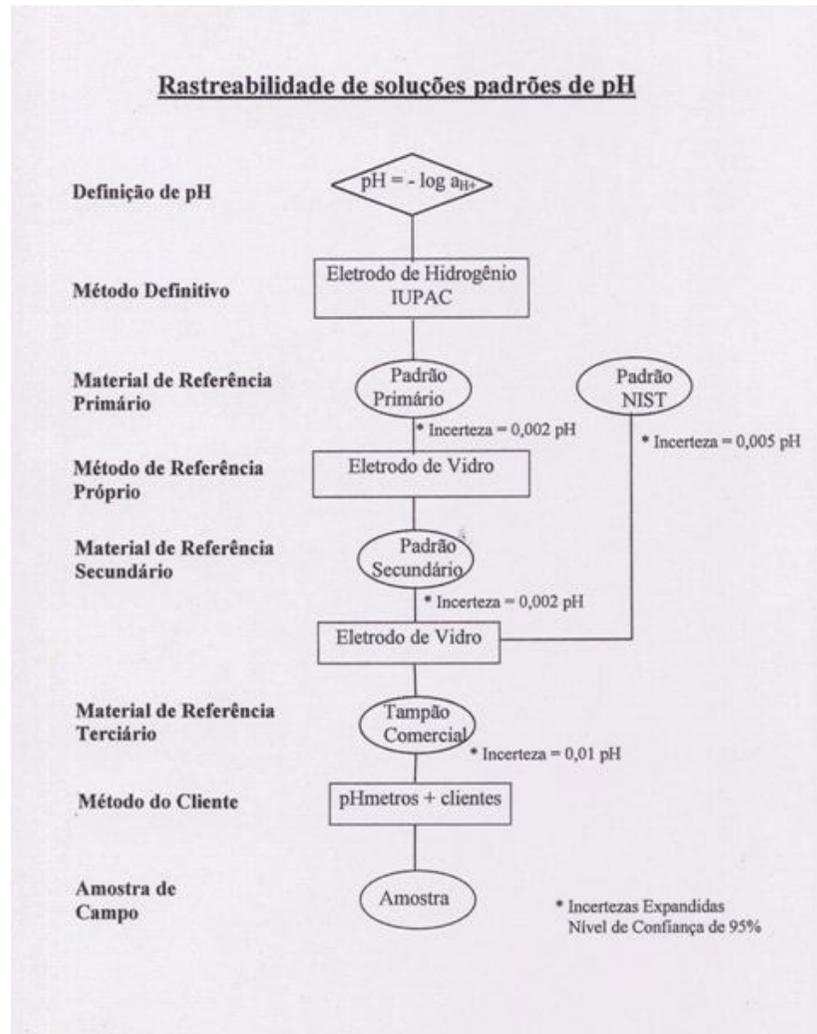
### Comparação entre os principais eletrodos de referência sensíveis ao íon hidrogênio

Propriedade	Eletrodo de Hidrogênio	Eletrodo de Quinidrona	Eletrodo de Antimônio	Eletrodo de Vidro
Range de pH	-1 à 15	0-8	0-11	1-12
Resposta	Teórica	Teórica	Variável	Próximo Teórica
Precisão (pH)	+/-0.001	+/- 0.002	+/-0.1	+/-0.005
Tempo de Medição (min)	30-60	5	3	1
Conveniência de medições	baixa	média	média	alta
Resistência Elétrica	baixa	baixa	baixa	alta
Versatilidade	baixa	média	média	alta
Desvantagens	Agentes redutores fortes e oxigênio	pH limitado erro salino	Resposta deficiente não completamente reversível	Erro alcalino alta resistência potencial de assimetria variável
Interferência	Agentes oxidantes, íons de metais nobres, SO <sub>2</sub> , CN, soluções não tamponadas	Proteínas e algumas aminas	Agentes oxidantes, íon Cu, meio alcalino	Fluoretos ácidos, desidratante depósitos na superfície do eletrodo, HF



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons



## Rastreabilidade das Medições de pH

U = Incerteza expandida correspondente a 2.uc para intervalo de confiança de aproximadamente 95%



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

**Correspondência teórica de pH e mV à 25°C para eletrodo com ponto isotencional de 0 mV em pH 7 e slope de 59,16 mV/pH.**

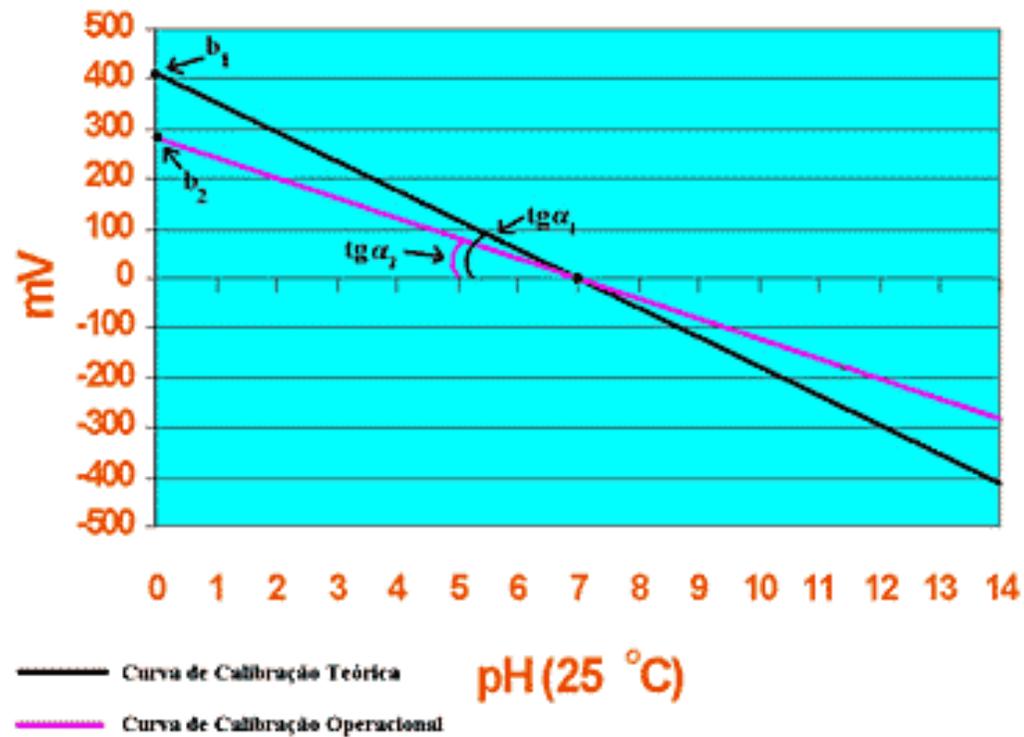
pH	Atividade Iônicas do íons em mol/L à 25°C		mV
	H <sup>+</sup>	OH <sup>-</sup>	
0	(10 <sup>0</sup> )1	0.00000000000001(10 <sup>-14</sup> )	414
1	(10 <sup>-1</sup> )0.1	0.0000000000001(10 <sup>-13</sup> )	355
2	(10 <sup>-2</sup> )0.01	0.000000000001(10 <sup>-12</sup> )	296
3	(10 <sup>-3</sup> )0.001	0.0000000001(10 <sup>-11</sup> )	237
4	(10 <sup>-4</sup> )0.0001	0.000000001(10 <sup>-10</sup> )	177
5	(10 <sup>-5</sup> )0.00001	0.00000001(10 <sup>-9</sup> )	118
6	(10 <sup>-6</sup> )0.000001	0.0000001(10 <sup>-8</sup> )	59
7	(10 <sup>-7</sup> )0.0000001	0.000001(10 <sup>-7</sup> )	0
8	(10 <sup>-8</sup> )0.00000001	0.00001(10 <sup>-6</sup> )	-59
9	(10 <sup>-9</sup> )0.000000001	0.0001(10 <sup>-5</sup> )	-118
10	(10 <sup>-10</sup> )0.0000000001	0.0001(10 <sup>-4</sup> )	-178
11	(10 <sup>-11</sup> )0.00000000001	0.001(10 <sup>-3</sup> )	-237
12	(10 <sup>-12</sup> )0.000000000001	0.01(10 <sup>-2</sup> )	-296
13	(10 <sup>-13</sup> )0.0000000000001	0.1(10 <sup>-1</sup> )	-355
14	(10 <sup>-14</sup> )0.00000000000001	1(10 <sup>0</sup> )	-414



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Calibração de pH





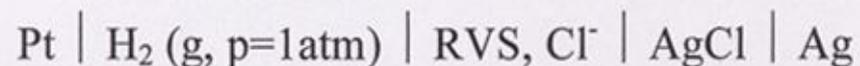
# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Escala operacional de pH

#### Padrão

Hidrogenoftalato de potássio  $0,05 \text{ mol.kg}^{-1}$  como Valor de Referência Padrão (RVS) à  $25^\circ\text{C}$  tendo pH igual a 4,005 [pH(S)] e para a determinação da força eletromotriz [E(S)] a seguinte célula:



Como esta célula não tem junção líquida seu potencial pode ser deduzido da Convenção de Bates-Guggenheim



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

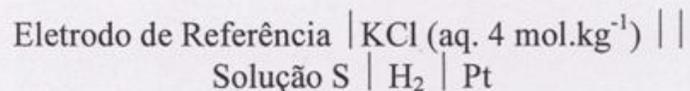
### Método Eletrométrico para determinação a atividade do íon hidrogênio - IUPAC

$$\text{pH(X)} = \text{pH(S)} + [E(\text{S}) - E(\text{X})] / [(RT/F) \ln 10]$$

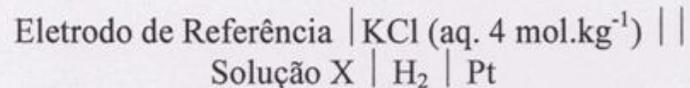
Em que:

**pH(X)** é o pH da solução desconhecida em relação a solução padrão pH(S).

**E(S)** é a força eletromotriz da célula com a junção líquida;



**E(X)** é a força eletromotriz da célula com a junção líquida;



**R** é a constante dos gases, **T** é a temperatura termodinâmica e **F** a constante de Faraday.



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Formulações de Soluções Tampões para pH

**Microbiocidas** - Evitam as degradações dos sais tampões e com isso permitem suas utilizações em ambientes altamente contaminados (ex. ETE, laboratório de tratamentos de água, etc...)

**Corantes especiais** - Permitem a fácil identificação visual do pH, evitando com isso identificações de lápis, etiquetas. Evitam contaminações químicas ou diluições.

**Sais tampões** - Devem apresentar elevado grau de tamponação, serem estáveis ao ar, encontrados comercialmente em elevado grau de pureza.

**Água** - Elevada pureza (condutividade menor  $1\mu\text{S}/\text{cm}$ ) e ser livre de contaminações microbiológicas

**A solução final deve ser rastreada a um material de referência estabelecido com a utilização do eletrodo de hidrogênio.**



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Exemplo de Soluções Tampões Rastreadas NIST



### Certificado de Análise

Número: 2249

Solução padrão: Buffer pH 7.0  
Fabricante: Laboratórios Químicos e Metroológicos Quimlab Ltda  
Número de Lote: F-20418  
Data de Fabricação: 04/2002      Data de Validade: 10/2003

Valor : pH 7.005 +/-0.010 upH\*

\* Incerteza expandida determinada a 25°C +/- 0,2° C correspondente à 2σ para um intervalo de confiança de 95%<sup>(1)</sup> .

#### DADOS DA RASTREABILIDADE

##### Padrões Utilizados:

186If Potassium Dihydrogen Phosphate  
186IIf Disodium Hydrogen Phosphate  
185g Potassium Hydrogen Phthalate

Orgão Certificador : National Institute of Standards and Technology - NIST (USA)

Norma Utilizada: Quimlab PO-001-00

°C	pH	°C	pH
10	7.069	30	6.995
20	7.023	40	6.982
25	7.005	50	6.977



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Padrões de pH NIST - Primários





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

Table 2 Typical Values of pH(PS) for Primary Standards at 0 - 50 °C (see § 6.2).

Primary Standards (PS)	Temp./ °C										
	0	5	10	15	20	25	30	35	37	40	50
Sat. potassium hydrogen tartrate (at 25 deg C)						3.557	3.552	3.549	3.548	3.547	3.540
0.05 mol kg <sup>-1</sup> potassium dihydrogen citrate	3.863	3.840	3.820	3.802	3.788	3.776	3.766	3.759	3.756	3.754	3.740
0.05 mol kg <sup>-1</sup> potassium hydrogen phthalate	4.000	3.998	3.997	3.998	4.000	4.005	4.011	4.018	4.022	4.027	4.050
0.025 mol kg <sup>-1</sup> disodium hydrogen phosphate + 0.025 mol kg <sup>-1</sup> potassium dihydrogen phosphate	6.984	6.951	6.923	6.900	6.881	6.865	6.853	6.844	6.841	6.838	6.833
0.03043 mol kg <sup>-1</sup> disodium hydrogen phosphate + 0.008695 mol kg <sup>-1</sup> potassium dihydrogen phosphate	7.534	7.500	7.472	7.448	7.429	7.413	7.400	7.389	7.386	7.380	7.367
0.01 mol kg <sup>-1</sup> disodium tetraborate	9.464	9.395	9.332	9.276	9.225	9.180	9.139	9.102	9.088	9.068	9.011
0.025 mol kg <sup>-1</sup> sodium hydrogen carbonate + 0.025 mol kg <sup>-1</sup> sodium carbonate	10.317	10.245	10.179	10.118	10.062	10.012	9.966	9.926	9.910	9.889	9.828



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

Table 3. Values of pH(SS) of some Secondary Standards from Harned Cell I measurements

Secondary Standards	Temp. / °C									
	0	5	10	15	20	25	30	37	40	50
0.05 mol kg <sup>-1</sup> potassium tetraoxalate <sup>a</sup> (3, 17)	1.67	1.67	1.67	1.67	1.68	1.68	1.68	1.69	1.69	1.71
0.05 mol kg <sup>-1</sup> sodium hydrogen diglycolate <sup>b</sup> (31)		3.47	3.47	3.48	3.48	3.49	3.50	3.52	3.53	3.56
0.1 mol dm <sup>-3</sup> ethanoic acid + 0.1 mol dm <sup>-3</sup> sodium ethanoate (25)	4.68	4.67	4.67	4.66	4.66	4.65	4.65	4.66	4.66	4.68
0.01 mol dm <sup>-3</sup> ethanoic acid + 0.1 mol dm <sup>-3</sup> sodium ethanoate (25)	4.74	4.73	4.73	4.72	4.72	4.72	4.72	4.73	4.73	4.75
0.02 mol kg <sup>-1</sup> piperazine phosphate <sup>c</sup> (32)	6.58	6.51	6.45	6.39	6.34	6.29	6.24	6.16	6.14	6.06
0.05 mol kg <sup>-1</sup> tris hydrochloride + 0.01667 mol kg <sup>-1</sup> tris <sup>c</sup> (5)	8.47	8.30	8.14	7.99	7.84	7.70	7.56	7.38	7.31	7.07
0.05 mol kg <sup>-1</sup> disodium tetraborate	9.51	9.43	9.36	9.30	9.25	9.19	9.15	9.09	9.07	9.01
Saturated (at 25 °C) calcium hydroxide (5)	13.42	13.21	13.00	12.81	12.63	12.45	12.29	12.07	11.98	11.71

<sup>a</sup> potassium trihydrogen dicarboxylate (KH<sub>2</sub>C<sub>4</sub>O<sub>8</sub>)

<sup>b</sup> sodium hydrogen 2,2'-oxybis(ethanoate)

<sup>c</sup> 2-amino-2-(hydroxymethyl)-1,3 propanediol or tris(hydroxymethyl)aminomethane



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Recomendações para medições de pH

- Calibrar a faixa ácida com tampões 4 e 7
- Calibrar a faixa básica com tampões 7 e 9
- Verificar sempre o slope do par de eletrodos
- Trocar os tampões antes de cada calibração
- No intervalo de calibração verificar o pHmetro com tampões diferentes dos de calibrações
- Termostatar as amostras para a temperatura de calibração
- Verificar a condição o eletrodo de referência periodicamente.



Minicursos CRQ-IV - 2010

Medição de pH e Íons

## **Eletrodos Ions Seletivos (ISE)**

**Eletrodos Metálicos**

**Estado sólido**

**Membrana de Vidro**

**Enzima**

**Membrana líquida**

**Sensível a gás**

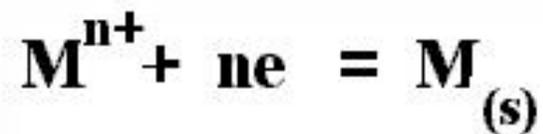
**Todos são utilizados com um eletrodo de referência adequado**



### Eletrodos Ions Seletivos (ISE)

#### Eletrodos Metálicos

Consiste em uma barra ou botão metálico imerso na solução de seu cátion



Eletrodo  
Indicador

$$E_{ind} = E^{\circ} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{1}{[M^{n+}]}$$



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Exemplo: Eletrodo de Prata

$$\begin{aligned} E_{\text{ind}} &= 0.800 \text{ V} - 0.0592 \log \frac{1}{[\text{Ag}^+]} \\ &= 0.800 \text{ V} - 0.0592 \text{ pAg} \end{aligned}$$

Usando o eletrodo de calomelanos saturado (SCE)

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{SCE}}$$

$$\text{pAg} = (0.800\text{V} - 0.244\text{V} - E_{\text{cell}}) / 0.0592$$



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### EXEMPLO:

Um fio de prata é imerso em uma solução de nitrato de prata. Um potencial de 0,450V foi medido contra um eletrodo de calomelanos saturado.

Qual é a concentração de prata [Ag<sup>+</sup>] para a solução?

$$pAg = (0.800V - 0.244V - E_{\text{cell}}) / 0.0592$$



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Example

$$\rho\text{Ag} = (0.800\text{V} - 0.244\text{V} - E_{\text{cell}}) / 0.0592$$

$$E_{\text{cell}} = 0.450 \text{ V}$$

$$\begin{aligned}\rho\text{Ag} &= (0.800\text{V} - 0.244\text{V} - 0.450\text{V}) / 0.0592 \\ &= 1.791\end{aligned}$$

$$[\text{Ag}^+] = 1.618 \times 10^{-2} \text{ M}$$



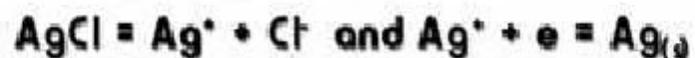
# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodos Metálicos

**Eletrodo metálico também é sensível aos ânions que formam sais pouco solúveis com o metal**

**Exemplo: Responde ao Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, etc..**





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodos Metálicos

**Exemplo: Análise de Cloreto com o eletrodo de prata**

$$E^{\circ}_{\text{AgCl}} = E^{\circ}_{\text{Ag}} - 0.0592 \log \frac{[\text{Cl}^-]}{K_{\text{SPAgCl}}}$$

O termo é obtido por substituição  $\frac{[\text{Cl}^-]}{K_{\text{SPAgCl}}}$

por  $[\text{Ag}^+]$  porque  $K_{\text{SP}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### **Eletrodos Metálicos**

**Para a maioria dos cátions e ânions não são possíveis suas determinações com eletrodos metálicos**

**Eletrodos inertes como a Pt podem ser usados mas eles somente medem as razões dos íons por exemplo em reações redox.**



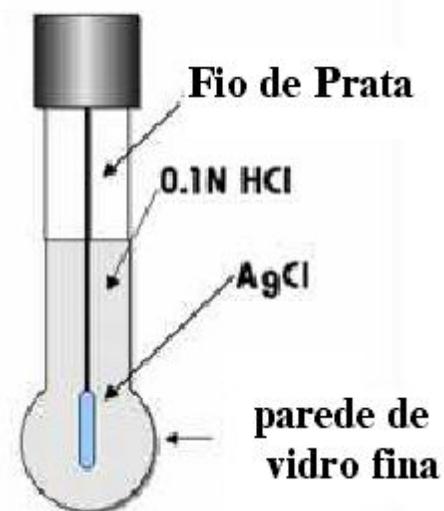
# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Membrana

Uma diferença de potencial é criado na membrana e pode ser medido

**Eletrodo de pH**  
**Foi o primeiro descoberto**  
**É o mais importante de todos**

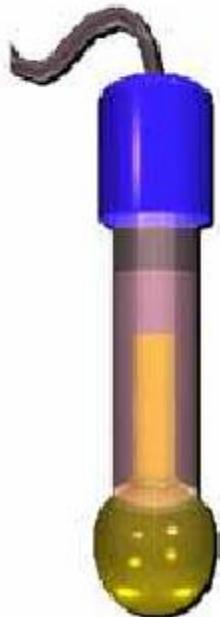




# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Membrana



Pode ser colocado um eletrodo de referência interno para fazer um eletrodo **Combinado**





# Minicursos CRQ-IV - 2010

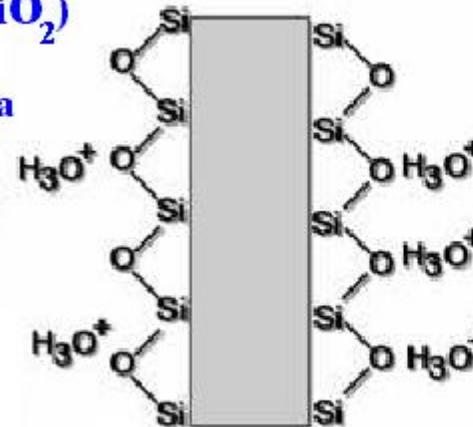
## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Membrana - pH

Como aparece a diferença de potencial no eletrodo de Vidro para pH ?

O ânion  $\text{H}_3\text{O}^+$  fica parcialmente povoando ambos os lados, interno e externo do vidro ( $\text{SiO}_2$ )

A diferença na concentração resulta em uma diferença de potencial na membrana de vidro



Um vidro especial é usado:

22%  $\text{Na}_2\text{O}$  , 6%  $\text{CaO}$  e 72%  $\text{SiO}_2$



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### **Eletrodo de Membrana - pH**

**Para poder ser utilizado o vidro deve ser hidratado**

**Sempre deve ser mantido dentro da água ou uma solução**

**É relativamente seletivo aos íon hidrogênio, mas pode sofrer interferência de outros íons como sódio, lítio, potássio e etc...**



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Problemas com eletrodo de pH

- Faixa de trabalho de pH 1 a 13
- Erro alcalino já que não responde somente ao  $\text{H}_3\text{O}^+$  mas também aos cátions alcalinos como  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$
- Problemas quando a  $[\text{Na}^+] > [\text{H}_3\text{O}^+]$
- Esta resposta falsa é chamado “erro alcalino”

**Observação:** O eletrodo de pH não responde ao ânions

$\text{OH}^-$

- Não pode ser usados em meios ácidos que contém HF ou fluoretos.



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### **Eletrodo de Membrana - Outros tipos**

#### **Eletrodo de sódio:**

Por modificação do eletrodo de vidro, foi possível fazer um eletrodo que é mais sensível ao  $\text{Na}^+$  do que ao  $\text{H}_3\text{O}^+$

- Apresenta erro ácido em  $\text{pH} < 0,5$  dando resultados mais baixos para o  $\text{Na}^+$
- Usado em análises clínicas e processos industriais.



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo membrana Líquida

- Similar ao eletrodo de pH, exceto que a membrana é um polímero orgânico saturado com um líquido trocador de íons.
- Da interação do trocador de íons com o íons desejado se resulta em uma diferença de potencial na membrana que pode ser medida.
- O eletrodo de  $\text{Ca}^{2+}$  é o melhor exemplo.

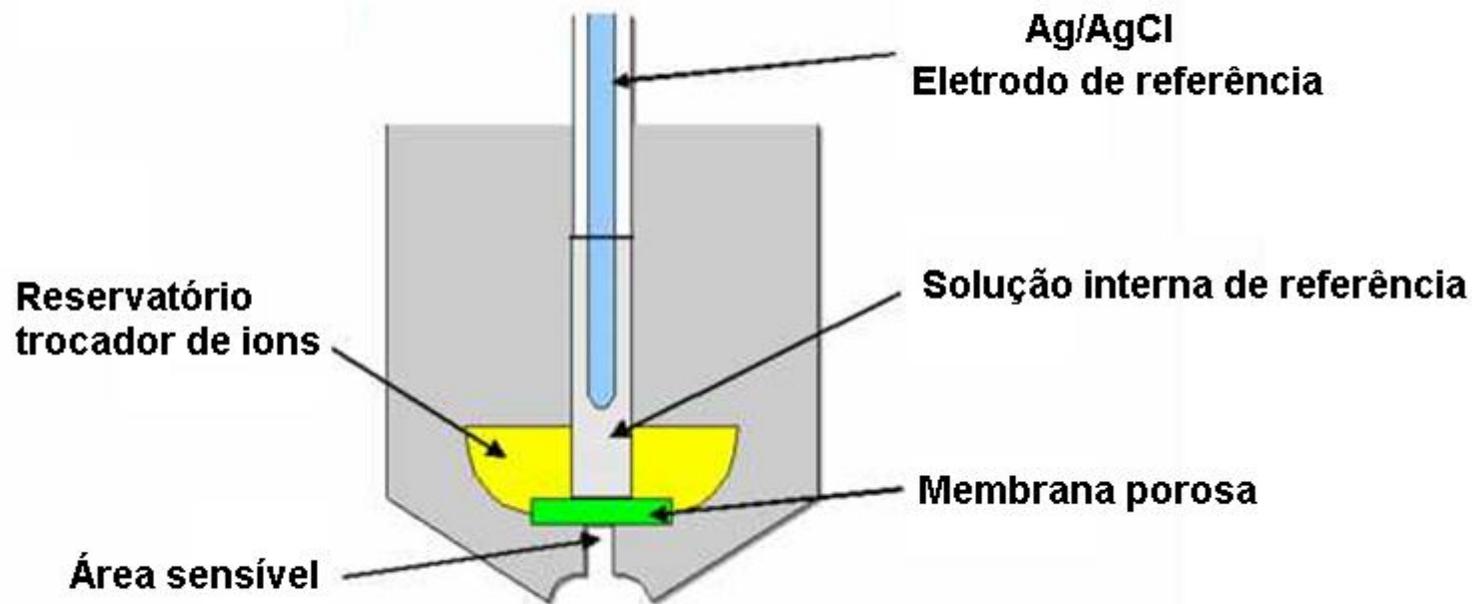


# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de membrana líquida

#### Eletrodo de $\text{Ca}^{2+}$





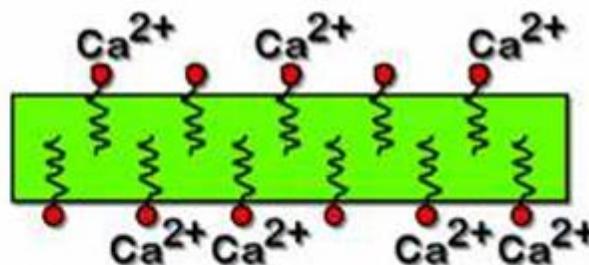
# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Membrana Líquida

O reservatório força a passagem de íons pela membrana, provocando a formação de complexos com o trocador de íons.

O resultado é uma diferença de concentração entre os íons, o que resulta em uma diferença de potencial que pode ser medida.





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Membrana Líquida

<b>Ion</b>	<b>Intervalo Concentração (M)</b>	<b>Maiores Interferentes</b>
$\text{Ca}^{2+}$	$10^0 - 5 \times 10^{-7}$	$\text{Pb}^{2+}$ , $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Hg}^{2+}$ , $\text{Sr}^{2+}$
$\text{Cl}^-$	$10^0 - 5 \times 10^{-6}$	$\text{I}^-$ , $\text{OH}^-$ , $\text{SO}_4^{2-}$
$\text{NO}_3^-$	$10^0 - 7 \times 10^{-6}$	$\text{I}^-$ , $\text{ClO}_4^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{CN}^-$
$\text{ClO}_4^-$	$10^0 - 7 \times 10^{-6}$	$\text{I}^-$ , $\text{ClO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{CN}^-$
$\text{K}^+$	$10^0 - 1 \times 10^{-7}$	$\text{Cs}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{Tl}^+$



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### **Eletrodos de Estado Sólido**

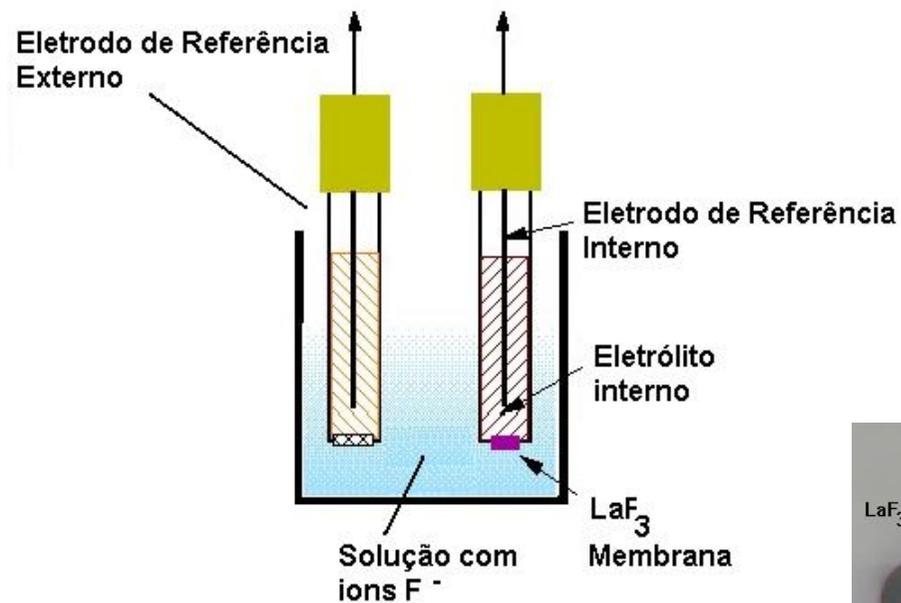
- É o tipo mais popular de eletrodo íon seletivo
- Tão fácil de manusear como um eletrodo de pH
- O eletrodo mais utilizado é o de Fluoreto que trabalha com base em defeitos em um cristal de  $\text{LaF}_3$ .
- Outros eletrodos de estado sólido trabalham baseados na presença de um íon primário absorvido. Ex.  $\text{Cl}^-$



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Fluoreto



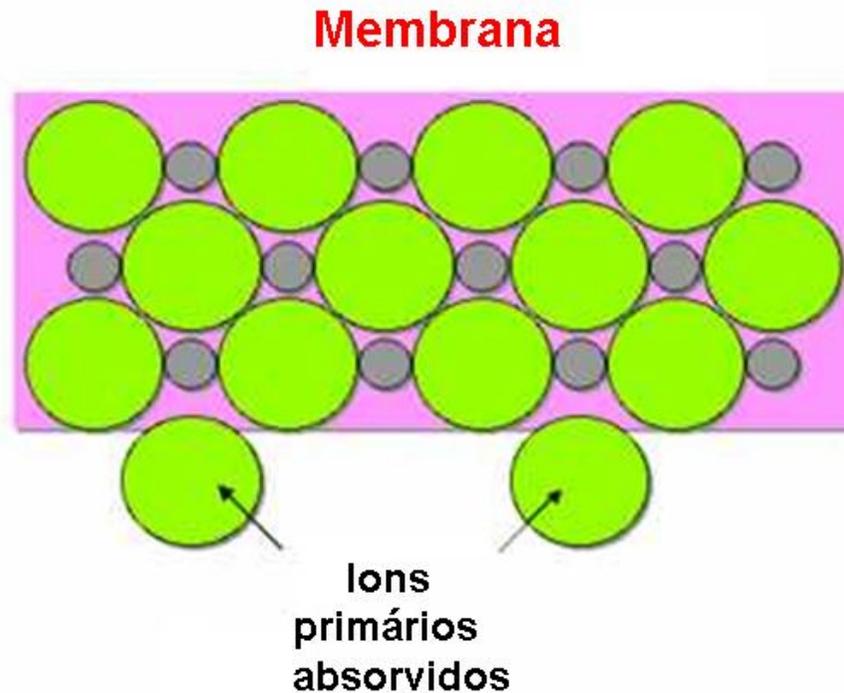


# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Cloreto

Os íons primários absorvidos resultam em um gradiente de concentração e um  $\Delta V$  é produzido

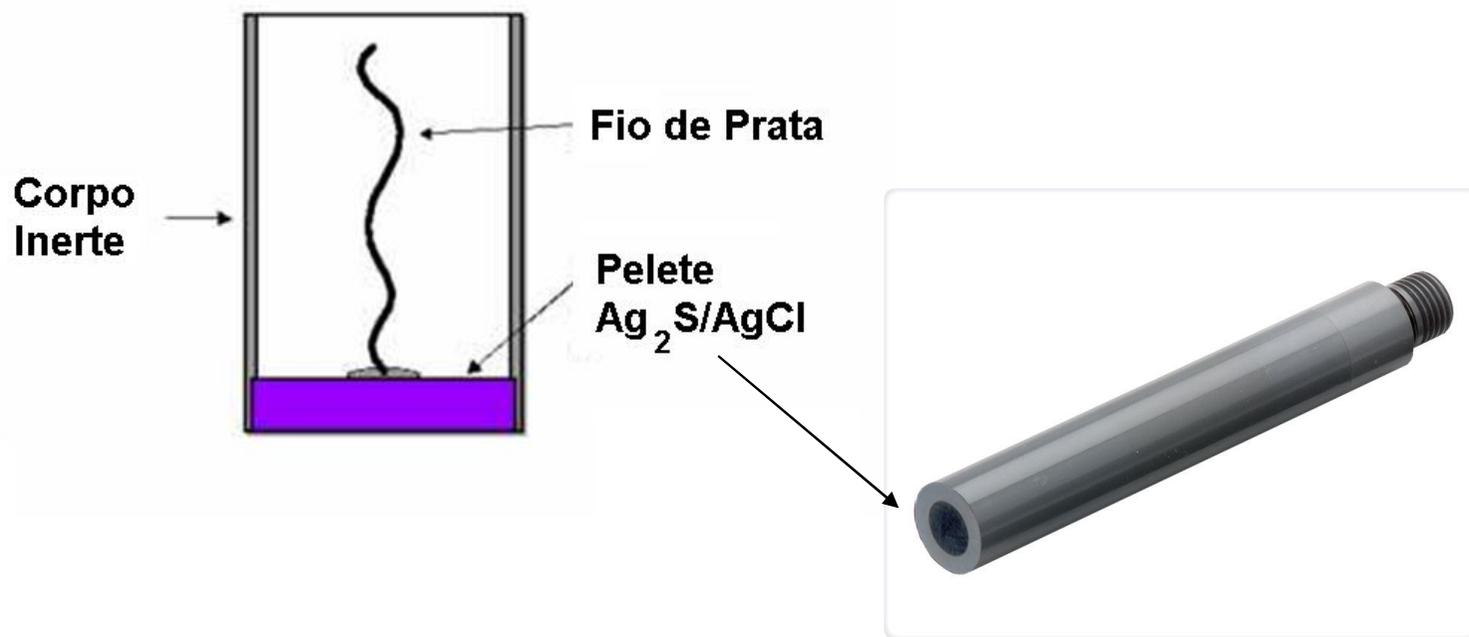




# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Cloreto





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### **Eletrodo de Cloreto**

- Responde além do  $\text{Cl}^-$  também ao cátion  $\text{Ag}^+$
- Ambos os íons podem ser primariamente absorvidos
- Interferentes são  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{CN}^-$  e amônia



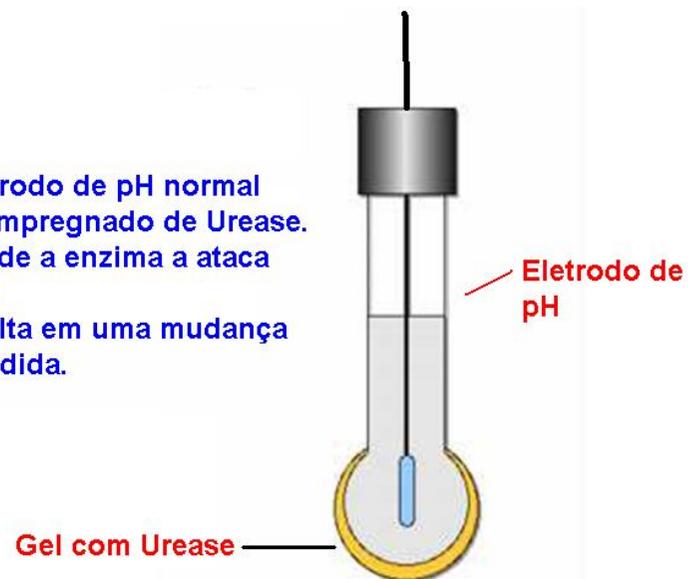
# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Enzima

#### Eletrodo de Uréia

Neste exemplo, um eletrodo de pH normal é coberto com um gel impregnado de Urease. Ureia permeia o gel, onde a enzima a ataca resultando em amônia. A amônia formada resulta em uma mudança no pH que pode ser medida.





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### **Eletrodo de Enzima**

#### **Vantagens:**

Poder ser usado em análise de compostos moleculares e íons (Ex. proteínas e açúcares)

Pode ser usado para qualquer espécie que permeie o gel e provoque mudança no pH.

#### **Desvantagens:**

O gel deve ser substituído regularmente

Cada medição resulta em um efeito cumulativo

A resposta varia com o tempo



# Minicursos CRQ-IV - 2010

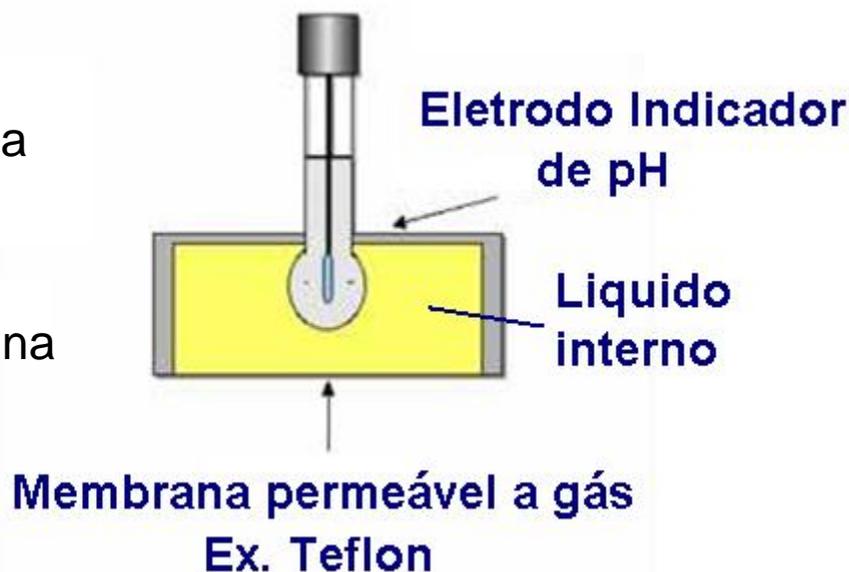
## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Sensível a Gás

Um eletrodo indicador é colocado em uma solução específica

É mergulhado em um pequeno recipiente contendo uma membrana permeável ao gás.

A permeação do gás através da membrana provoca uma alteração na solução interna (Ex. pH)

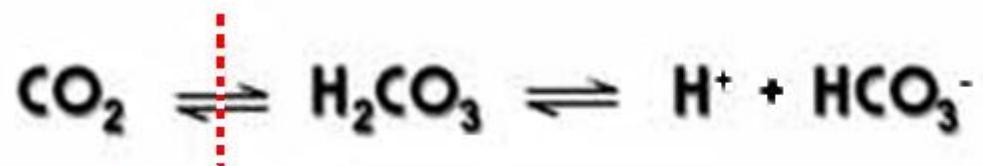




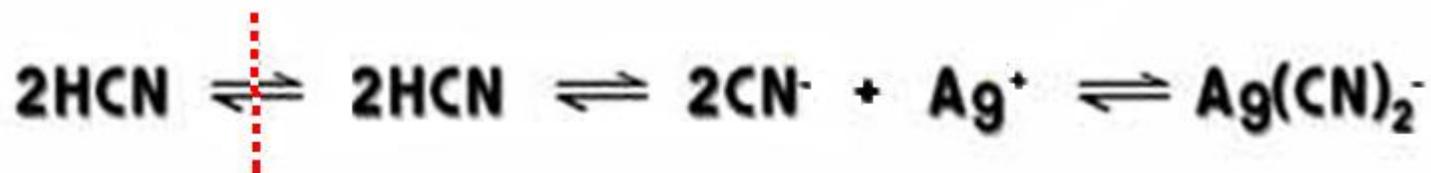
# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Eletrodo de Sensível a Gás



Eletrodo de pH é usado como indicador



Eletrodo de prata é usado como indicador



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Uso analítico

- Aplicação direta da Equação de Nernst
- Cálculo simplificado baseado na  $E_{cel}$
- Permite medições contínuas
- Pode ser usado para determinação de atividade e concentração iônica

**Importante:** Como os eletrodos respondem a atividade iônica, para análise de concentração é necessário o uso de ajustadores de força iônica (TISABs).



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

Ion	ISA/TISAB solution	Amount for 100 mL solution	Remarks
<b>Na<sup>+</sup></b>	Tris-(hydroxymethyl)-aminomethane $c[(\text{HOH}_2\text{C})_3\text{CNH}_2] = 1 \text{ mol/L}$	12.11 g	Adjust pH to 8...10 with $\text{HNO}_3$ . Metrohm Application Bulletin No. 83
<b>K<sup>+</sup></b>	Sodium chloride $c(\text{NaCl}) = 1 \text{ mol/L} \dots 0.1 \text{ mol/L}$ (depending on the concentration of $\text{K}^+$ )	5.84... 0.584 g	Metrohm Application Bulletin No. 134
<b>Ca<sup>2+</sup></b>	Potassium chloride $c(\text{KCl}) = 1 \text{ mol/L}$	7.46 g	
<b>Cu<sup>2+</sup></b>	Potassium nitrate $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$	10.1 g	
<b>Ag<sup>+</sup></b>	Potassium nitrate $c(\text{KNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$	20.22 g	



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

Ion	ISA/TISAB solution	Amount for 100 mL solution	Remarks
$\text{Cd}^{2+}$	Potassium nitrate $c(\text{KNO}_3) = 5 \text{ mol/L}$	50.55 g	
$\text{Pb}^{2+}$	Sodium perchlorate $c(\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ mol/L}$	14.05 g	Adjust pH to 5...9 for low $\text{Pb}^{2+}$ concentrations
$\text{F}^-$	Water Sodium chloride Acetic acid glac. Trans-1,2-Diamine-cyclohexane-N,N',N'-tetraacetic acid • Mono-hydrate (= CDTA = Complexone® IV)	50 mL 5.84 g 5.75 mL  0.5 g	Metrohm Application Bulletin No. 82
$\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$	Potassium nitrate $c(\text{KNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$ or Sodium nitrate $c(\text{NaNO}_3) = 2 \text{ mol/L}$	20.22 g  17.00 g	
$\text{CN}^-$	Sodium hydroxide $c(\text{NaOH}) = 0.1 \text{ mol/L}$	0.40 g	Remove sulphide
$\text{SCN}^-$	Potassium nitrate $c(\text{KNO}_3) = 1 \text{ mol/L}$ or Acetate buffer pH = 6 $c(\text{Ac})_{\text{tot}} = 1 \text{ mol/L}$	10.11 g	
$\text{NO}_3^-$	Ammonium sulphate $c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 0.1 \text{ mol/L}$ or Aluminium sulphate $c(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 0.1 \text{ mol/L}$	1.32 g  3.42 g	Metrohm Application Bulletin No. 121
$\text{BF}_4^-$	Ammonium sulphate $c((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol/L}$	26.42 g	
$\text{S}^{2-}$	Sodium hydroxide $c(\text{NaOH}) = 2 \text{ mol/L}$	8.00 g	pH $\geq 13$



# Minicursos CRQ-IV - 2010

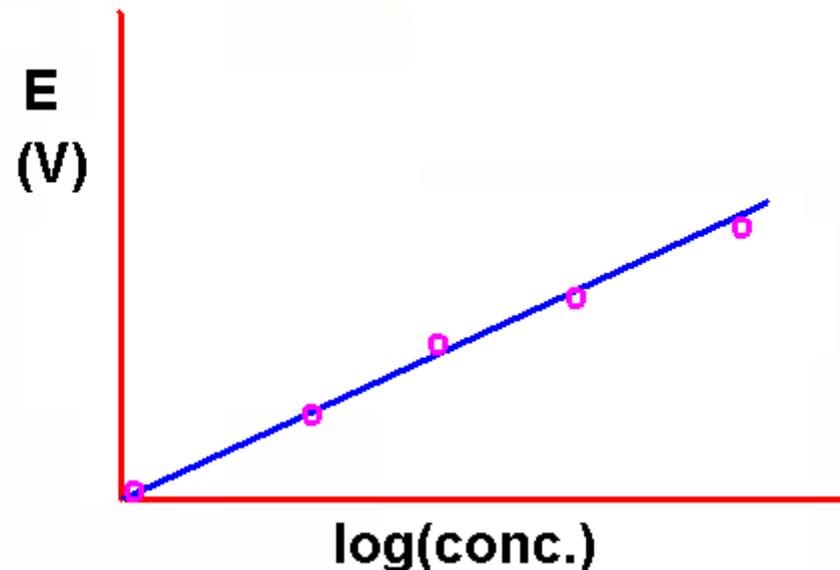
## Medição de pH e Íons

### Uso analítico - Calibração

Pela medição de padrões dentro de um intervalo de concentração se obtém uma curva de calibração.

Como a resposta é uma função log, os padrões devem variar em um fator de 10.

(Ex. 1, 10, 100 e 1000 ppm)





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Uso analítico - Calibração

#### Adição de Padrão

- Problemas podem ocorrer com ISE em baixas concentrações
- Demora para atingir o equilíbrio
- Grande erro relativo

A técnica de adição de padrão oferece um maneira de melhorar os resultados.



# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Uso analítico - Calibração

#### Adição de Padrão

- Consiste em se adicionar uma quantidade crescente do analito na amostra
- Uma plotagem da adição de padrão é obtida
- O intercepto no eixo X representa a concentração do analito na amostra.

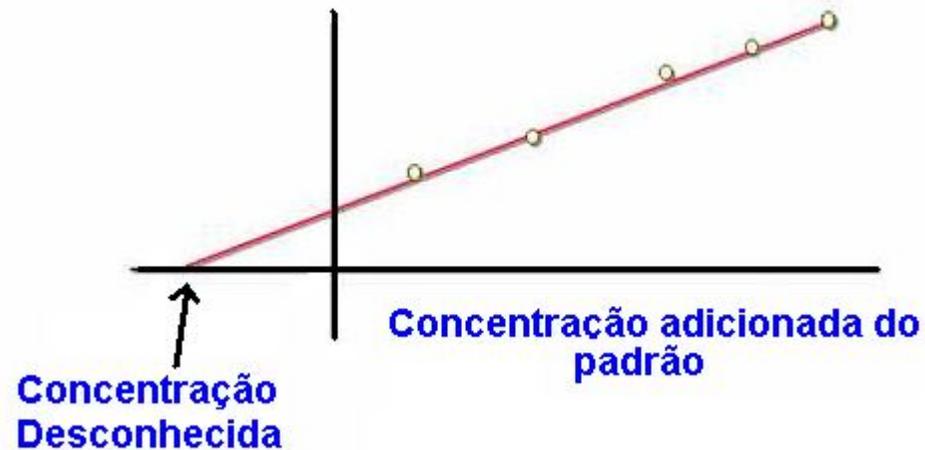


# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Uso analítico - Calibração

#### Plotagem adição de padrão





# Minicursos CRQ-IV - 2010

## Medição de pH e Íons

### Agradecimentos



Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico



Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo