

Rastreabilidade das Medições de pH – Parte II pH e a Junção Líquida

MARIA JOSÉ FERREIRA REBELO*

Recentemente, nº 76 Janeiro-Março 2000, foi feita uma apresentação deste assunto, pelo que tudo o que diz respeito à noção de pH e atribuição de um valor de pH pelo método de Harned a um padrão primário pode ser revista nesse artigo. Foi então referido que a atribuição de pH a padrões secundários era feita por células comparativas de Pt, H_2 , com junção líquida. Apresenta-se agora uma célula comparativa que permite obter valores de pH com a rastreabilidade exigida.

MEDIDA DO pH E POTENCIAL DE JUNÇÃO LÍQUIDA RESIDUAL

Sempre que, num laboratório, no campo ou em qualquer outra situação, se pretende medir o valor de pH de uma dada amostra ou estudar a sua variação, recorre-se a uma comparação com soluções de pH conhecido. Ou seja a medida de pH é uma medida comparativa. Há que calibrar previamente o aparelho medidor de pH com, pelo menos, uma solução de pH conhecido. Recorre-se então a uma medida do potencial da célula

Eléctrodo de referência | KCl (sat.) || Solução tampão (S) | eléctrodo de vidro I

(Onde S se refere a um padrão primário ou secundário) a que se segue outra medida com a solução amostra em lugar do tampão. O pH é atribuído à solução amostra – X – pela expressão

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E(S) - E(X)}{RT/F \ln 10} \quad I$$

Ao fazer-se este cálculo do pH inclui-se no seu valor um potencial de junção líquida residual convencional. Com eleito o potencial da célula I inclui uma contribuição para o potencial devida ao potencial de junção líquida que se estabelece entre o KCl e a solução de pH a medir, que é diferente para diferentes soluções. Assim o verdadeiro pH

devia ser obtido por:

$$\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + \frac{E(S) - E(X)}{RT/F \ln 10} + \frac{E_J(S) - E_J(X)}{RT/F \ln 10} \quad 2$$

onde $E_J(S)$ é o potencial de junção líquida entre o KCl e o padrão e $E_J(X)$ entre KCl e a solução amostra. Além disso o valor atribuído ao pH pelo método primário – que utiliza a célula de Harned – vem afectado de ligeiras inconsistências, devidas à convenção de Bates Guggenheim usada na equação do coeficiente de actividade do íão cloreto [1].

ATRIBUIÇÃO DE UM VALOR DE pH A UMA SOLUÇÃO PADRÃO

Como já foi referido, a atribuição de um valor de pH a um tampão primário é feita pelo método de Harned – que envolve uma célula sem junção líquida. Foi também indicado que “várias células que permitam medir a diferença de pH entre duas soluções tampão têm sido propostas,

como base de Métodos Secundários”.

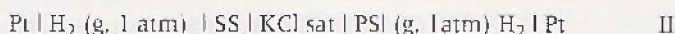
Com efeito, a célula cujo design se apresenta na fig. 1 foi desenvolvida para atribuir valores de pH a padrões secundários pela autora.

Esta célula permite fazer, numa só operação o que, na prática corrente se faz em duas operações, isto é comparar o valor do pH de uma solução desconhecida com o de um tampão padrão. O êxito alcançado por este design pode ser avaliado pelo facto de a autora ter merecido o prémio Wynne Jones em 1981, com o trabalho “Improvements in pH measurements” que envolvia o desenvolvimento do design e a atribuição de valores de pH a uma série

de padrões secundários com a mesma célula, tendo os valores obtidos sido posteriormente publicados, inicialmente na Tese de Doutoramento [2] e apenas como uma referência em [3], seguidamente surgiram em tabelas em [4], finalmente a publicação pormenorizada do trabalho apareceu em [5] e novamente referidos em [6]. Nesta célula as junções líquidas são formadas em tubos capilares de simetria cilíndrica, de grande reprodutibilidade. Por ter este tipo de junção e também porque apenas há necessidade de se recorrer a uma determinação para atribuir um valor de pH a uma solução – este é um Método Secundário por excelência. (De notar ainda que o uso desta célula para atribuir valores de pH a soluções tampão de referência tem as vantagens, relativamente ao método de Harned, de prescindir de: uso do eléctrodo de prata/cloreto de prata, adição de cloreto de sódio ao tampão em estudo (e consequentes medidas em triplicado, no mínimo), da extrapolação para $m_{\text{Cl}^-} = 0$, do uso da convenção de Bates-Guggenheim para o γ_{Cl^-} , diminuindo assim a incerteza associada ao valor final)

Nesta célula, para cujo manuseamento se remete o leitor para a ref [5], introduzem-se dois eléctrodos de Platina platinizada, ou paladizada, se se usar hidrogenoítalato de potássio, em cada um dos compartimentos laterais A, A', enquanto no central, B, se coloca KCl saturado que também enche a metade inferior dos tubos capilares dos compartimentos laterais. Faz-se depois borbulhar hidrogénio que passa previamente num pre-saturador antes de entrar na célula em C, C' e sai desta pelos tubos D, D' que se ligam a um outro exterior, em Y, para uma saída comum.

Mede-se então o potencial da célula:



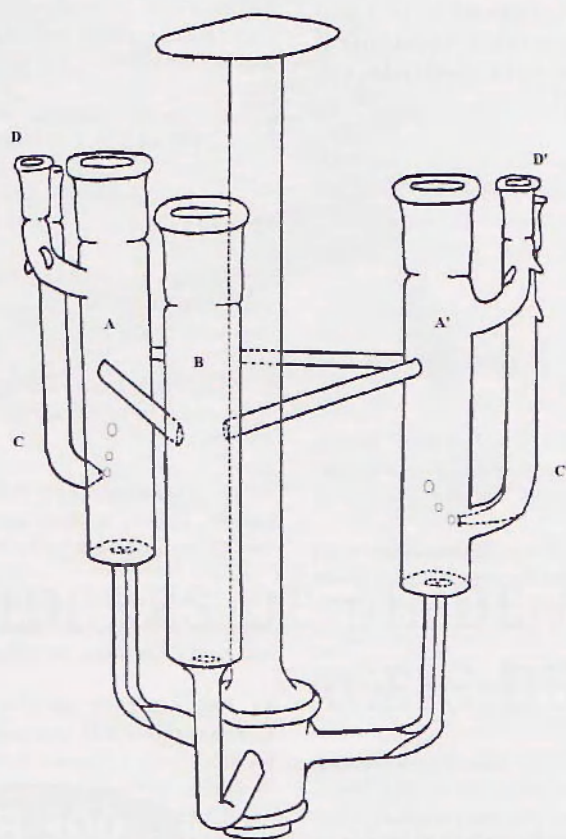


Fig. 1 - Célula comparativa com junção líquida em tubos capilares de simetria cilíndrica (célula operacional).

E o pH da solução tampão SS é dado por:

$$pH(SS) = pH(PS) + E_H/RT \ln 10 F^{-1}$$

onde PS representa, agora, o tampão primário e SS o secundário. Neste valor do pH inclui-se, como já foi referido atrás, um potencial de junção líquida convencional, residual.

CONVERSÃO DE ESCALAS DE pH

A utilização do hidrogenofталato de potássio como padrão primário e atribuição do pH a padrões secundários pela célula II com o design da autora (cf fig. 1) levou ao estabelecimento de uma escala de valores de pH atribuídos a padrões secundários já publicada [3-6]. As diferenças entre os valores de pH atribuídos por este método a alguns tampões considerados como padrões secundários e pelo

método de Harned são devidas, como já se disse a um potencial de junção líquida residual convencional, variando os valores numa gama de milésimas a centésimas de pH. Os valores mais elevados da referida diferença observam-se para os dois extremos da escala do pH e para Tris e fosfato de piperazina (cf fig.2 em [5]).

Se se usar um tampão primário diferente do hidrogenofталato de potássio na célula II, pode-se fazer uma interconversão das escalas relativas aos diferentes padrões primários. Isto é: seja o hidrogenofталato de potássio o padrão primário 1 - PS1 - e o tampão fosfato o padrão primário 2 - PS2 -. Então, o pH atribuído a um padrão secundário quando se utiliza o PS2 na célula II estará relacionado com o que se obtém com o PS1 pela fórmula:

$$pH(SS)_{PS2} = pH(SS)_{PS1} + (pH(PS2) - pH(SS2)_{PS1})$$

JUNÇÃO LÍQUIDA DE SIMETRIA CILÍNDRICA E AS MEDIDAS DE pH EM: TAMPÕES PADRÃO, ÁGUAS DA CHUVA E DO MAR E SOLUÇÕES FISIOLÓGICAS

As junções formadas em tubos capilares com simetria cilíndrica dão gradientes de concentração e potenciais eléctricos paralelos ao eixo do tubo e, consequentemente, boa estabilidade e reprodutibilidade [7]. Assim aconteceu com esta célula (fig. 1) que foi também usada para outros sistemas [8,9]. Um bom funcionamento da mesma requer uma boa qualidade da torneira em Y usada para interligar os compartimentos [10].

Todas as medidas descritas até aqui foram feitas em soluções com forças iónicas próximas de $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$. Estudos feitos com soluções a forças iónicas variando entre valores próximos do da água da chuva [11] ($10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$) até os próximos da água do mar ($0,7 \text{ mol kg}^{-1}$) revelaram que os erros associados com capilares com $0,5 \text{ mm}$ de diâmetro interno eram inferiores a $0,2 \text{ mV}$ para soluções com força iónica superior a $10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$, mas aumentavam para 1 mV para soluções $10^{-5} \text{ mol kg}^{-1}$. Estes erros correspondem a diferenças de $0,0003$ e $0,017$ unidades de pH respectivamente. Também em sistemas fisiológicos, o método de referência para as medidas de pH em sangue recomenda que se use KCl saturado a 37°C , como electrólito do eléctrodo de referência e uma ponte de plasma [12] entre o KCl e o sangue. O plasma é colocado num tubo cilíndrico e serve para evitar interferências devidas aos eritrócitos.

ELÉCTRODO DE VIDRO COMBINADO MEDIDOR DE pH E A JUNÇÃO LÍQUIDA

A célula 1 acima indicada, requer o uso de dois eléctrodos para se medir o pH. Na maior parte das situações práticas, usa-se um eléctrodo de vidro sensível ao H^+ e mede-se a diferença de potencial entre este e

Kastreabilidade das medições de pH – Parte II

pH e a Junção Líquida

um eléctrodo de referência, quando mergulhados na solução padrão e, numa segunda operação, na solução em estudo. Contudo, mais frequentemente ainda, usa-se o Eléctrodo de vidro **combinado** medidor de pH – fig. 2, em que o eléctrodo de referência externo, de Ag/AgCl é incluído na mesma haste que o eléctrodo de vidro propriamente dito.

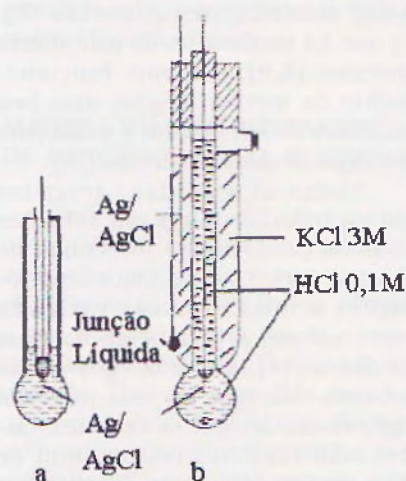


Fig. 2 - Eléctrodos de vidro medidores de pH :
- a - simples; b - combinado.

Deve-se notar que este eléctrodo de referência externo contém o seu electrólito (geralmente KCl 3M ou saturado) num compartimento estanque relativamente ao compartimento onde se encontra a solução interna do eléctrodo de vidro (que é, na maioria dos casos, HCl 0,1M). É de notar ainda que no interior da membrana de vidro, mergulhado na solução interna se encontra ainda outro eléctrodo de referência interno de Ag/AgCl.

Importa realçar que o eléctrodo de referência externo deve comunicar com a solução em estudo estabelecendo a junção líquida necessária ao funcionamento da célula. Esta junção geralmente ocorre numa pequena placa de cerâmica que está ajustada a um pequeno orifício na parede lateral do vidro colocado imediatamente acima da membrana de vidro especial que é sensível ao H^+ , embora haja ou-

tras formas de se estabelecer essa junção. **Este pormenor importante é lamentavelmente omitido em muitos livros!!**

* Departamento de Química e Bioquímica da FCUL
Faculdade de Ciências de Lisboa
Campo Grande - 1749-016 Lisboa
E-mail: mjrebelo@fc.ul.pt

BIBLIOGRAFIA

1. R.G. Bates, E.A. Guggenheim, *Pure Appl. Chem.*, **1**(1960)163.
2. Maria José F. Rebelo, Ph.D. Thesis "Study of factors influencing the precision of pH measurements" Newcastle-upon-Tyne, 1981.
3. A.K. Covington, Recent developments in pH standardisation and measurement for dilute aqueous solutions, *Anal. Chim. Acta*, **127**(1981)1-21.
4. A.K. Covington, R.G. Bates and R. Durst, *Pure and Appl. Chem.* **57**(1985)531.
5. A.K. Covington, M.J.F. Rebelo Determination of pH values over the temperature range 5-60°C for some operational reference standard solutions and values of the conventional residual liquid junction potentials, *Anal. Chim. Acta*, **200**(1987)245-260.
6. D.R. Lide, ed. *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th ed 8-35. (1997-1998).
7. E.A. Guggenheim, *J. Am. Chem. Soc.*, **52**(1930) 1315.
8. M.J.F. Rebelo, Liquid-liquid junction potentials between bromide solutions, *Electrochim. Acta* **35**(2)(1990) 371.
9. M.J.F. Rebelo Liquid junction potentials between pH buffer solutions, *Port. Electroch. Acta*, **8**(1990)61.
10. C.R.R. Oliveira, M.J.F. Rebelo, M.F.G.F.C. Camões, Stability of liquid junction potentials, *Port. Electroch. Acta*, **9**(1991)253.
11. W. Davison, T.R. Harbinson, Performance of reference electrodes with free-diffusion junctions, *Anal. Chim. Acta*, **187**(1986)55.
12. A.H.J. Maas, H.F. Weissberg, R.W. Burnett, O. Müller-Plathe, P.D. Wimberley, W. G. Zijlstra, R.A. Durst, O. Siggaard-Andersen, Reference Method for pH measurement in blood, *J. Clin. Chem. Clin. Biochem.* **25**(1987) 281-9.



Equipamento de Laboratório

Balanças - Centrífugas - Aparelhos de pH - Tituladores
Condutoímetros - Agitadores - Espectrofotómetros
Microscópios - etc.

Vidros e Plásticos de Laboratório

Distribuidores NORMAX

Material Didático

Ensino Secundário e Superior
Representantes exclusivos SISTEDUC - Sistemas Educativos S.A.

Rua Soeiro Pereira Gomes, 15 r/c Frente
Bom Sucesso - 2615 Alverca
Telefs. (01) 957 04 20/1/2 - Fax (351-1-957 04 23) - Portugal