

# Monografia



## Eletrodos em Potenciometria

Dr. Christian Haider



CH-9101 Herisau/Switzerland  
E-Mail [info@metrohm.com](mailto:info@metrohm.com)  
Internet [www.metrohm.com](http://www.metrohm.com)

## **Eletrodos em Potenciometria**

---

Metrohm AG  
Ionenstrasse,  
CH-9101 Herisau

Esta monografia está protegida por direitos autorais. Todos os direitos reservados.

Apesar de todas as informações fornecidas nesta monografia terem sido cuidadosamente verificadas, não está totalmente excluída a possibilidade de erros. Se você notar alguma falha, por favor, informe-nos por meio do e-mail metrohm@metrohm.com.br ou pelo seu contato na Metrohm Pensalab.

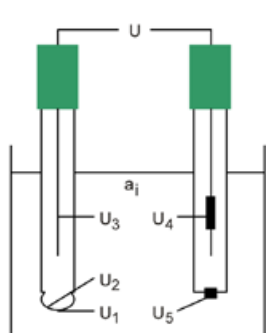
# Índice

<b>1 Fundamentos básicos de medições potenciométricas .....</b>	<b>2</b>
<b>2 Eletrodos de íon-seletivos .....</b>	<b>4</b>
2.1 Informações Gerais .....	4
2.2 Eletrodos de vidro de pH .....	7
Problemas com eletrodos de vidro? .....	11
Cuidados com eletrodos de vidro de pH .....	12
2.3 Eletrodos para surfactantes .....	13
Caracterização de diversos eletrodos para surfactantes.....	13
<b>3 Eletrodos para Redox.....</b>	<b>15</b>
Selecionando eletrodos para redox.....	16
Cuidados com eletrodos para redox.....	16
Problemas com eletrodos para redox? .....	17
<b>4 Eletrodos metálicos de Ag.....</b>	<b>18</b>
Cuidados com eletrodos metálicos de Ag.....	18
<b>5 Eletrodos de referência .....</b>	<b>20</b>
Diafragma (Junção Líquida).....	21
Problemas com o diafragma? .....	22
Eletrodo com eletrólito ponte (Dupla Junção) .....	22
Potencial de difusão .....	23
Sistemas de referência .....	24
<b>6 Qual eletrodo para qual aplicação?.....</b>	<b>27</b>
<b>7 Literatura .....</b>	<b>29</b>
<b>8 Índice.....</b>	<b>30</b>

# 1 Fundamentos básicos de medições potenciométricas

A potenciometria é um método analítico extremamente versátil que permite análises rápidas e simples.

Os aparatos para medições potenciométricas consistem de um eletrodo indicador e um eletrodo de referência. O eletrodo indicador fornece um potencial que depende da composição da solução amostra. A tarefa do eletrodo de referência é fornecer um potencial que seja o mais independente possível da solução amostra. O potencial U medido é composto de potenciais individuais produzidos pelo eletrodo indicador e pelo eletrodo de referência. A Fig. 1 mostra a representação esquemática da situação usando o eletrodo de vidro de pH com um eletrodo de referência separado.



Eletrodo indicador (esq.) e eletrodo de referência (dir.)

A medição potenciométrica é realizada praticamente sem corrente elétrica com um voltímetro com entrada de medição de alta impedância (pHmetro).

- U<sub>1</sub>: Potencial galvânico do eletrodo indicador relativo à solução da amostra
- U<sub>2</sub>: Potencial galvânico do eletrólito de referência relativo à membrana de vidro
- U<sub>3</sub>: Potencial galvânico do eletrodo de referência interno relativo ao eletrólito de referência
- U<sub>4</sub>: Potencial galvânico do eletrodo de referência
- U<sub>5</sub>: Potencial de difusão no diafragma

Fig. 1: Sistema para medições potenciométricas

Os potenciais individuais U<sub>2</sub>, U<sub>3</sub>, e U<sub>4</sub> são dados pelo sistema do eletrodo, e assim, são constantes para um par de eletrodos específico. O potencial de difusão no diafragma U<sub>5</sub> pode ser mantido relativamente constante e baixo através do uso de medidas apropriadas, de maneira que o potencial medido entre os dois eletrodos dependa somente de U<sub>1</sub>, do potencial entre o eletrodo indicador e a solução amostra. Por outro lado, este potencial depende da atividade a<sub>i</sub> do íon. Esta relação é descrita pela equação de Nernst:

$$U = U_0 + \frac{2.303 \cdot RT}{z_i \cdot F} \cdot \log a_i = U_0 + U_N \cdot \log a_i \quad (1)$$

U: Potencial medido entre o eletrodo indicador e o de referência

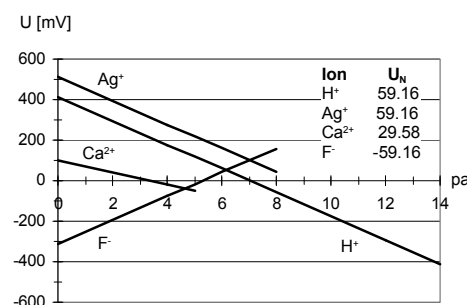
U<sub>0</sub>: Potencial padrão de medida, depende da sua construção

R: Constante dos gases (8.31441 JK<sup>-1</sup>mol<sup>-1</sup>)

- T: Temperatura absoluta em K (T em °C + 273,15 K)
- z<sub>i</sub>: Carga do íon analisado i (incluindo sinal)
- F: Constante de Faraday (96.484,56 Cmol<sup>-1</sup>)
- a<sub>i</sub>: Atividade do íon
- U<sub>N</sub>: Slope da reta (slope) da equação de Nernst
- 2.303: é o fator de conversão para o logaritmo natural de base dez.

A inclinação (ou slope) de Nernst U<sub>N</sub> especifica o valor teórico da inclinação da reta. U<sub>N</sub> corresponde à mudança do potencial causada pela mudança em a<sub>i</sub> pelo fator de dez. É dependente da temperatura e da carga z do íon analisado. Apresenta valor de 59,16 mV a 25 °C para íons univalentes, carregados positivamente (z = +1).

A Fig. 2 mostra os potenciais para diferentes íons analisados como uma função de pa<sub>i</sub> = -log a<sub>i</sub> a 25 °C. A Tabela 1 lista as Inclinações da reta da equação de Nernst a diferentes temperaturas para z = 1.



Temperatura [°C]	Slope de Nernst [mV]
0	54.20
10	56.18
20	58.17
25	59.16
30	60.15
38	61.74
40	62.14
50	64.12
60	66.10
70	68.09
80	70.07
90	72.06

Fig. 2: Slope de Nernst para íons de medida diferentes (25 °C)

Tabela 1: Dependência de temperatura no Slope de Nernst para íons positivos univalentes (z = 1)

Ao invés de dois eletrodos separados - um eletrodo indicador e um eletrodo de referência - na prática, freqüentemente são usados eletrodos combinados. Eletrodos combinados contêm um eletrodo indicador e um de referência no mesmo corpo. Tais eletrodos são mais convenientes para manipulação do que dois eletrodos separados.

Contudo, se não houver eletrodos combinados disponíveis para a tarefa, isto é, no caso de eletrodos surfactantes ou eletrodos de íon seletivo (para análise de íons ≠ H<sup>+</sup>), um eletrodo de referência separado deverá ser usado.

## 2 Eletrodos de íon-seletivos

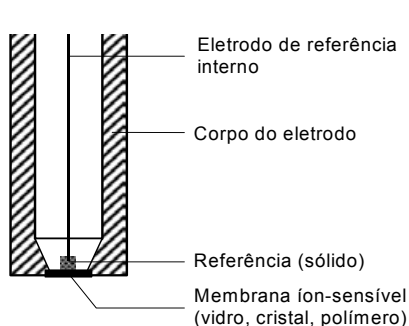
### 2.1 Informações Gerais

Os eletrodos íon-seletivo (ISE) possuem um elemento sensor, o qual pode detectar um íon específico na mistura de íons, o mais seletivamente possível. Na prática, os seguintes elementos sensores são usados freqüentemente:

- Membranas de vidro para H<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>
- Membranas de cristal para F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CN<sup>-</sup>, SCN<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, Ag<sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>
- Membranas de polímero para Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>

O eletrodo de vidro de pH é um eletrodo muito seletivo. É também o mais importante de todos os eletrodos de íon-seletivo e, por essa razão, são descritos separadamente no capítulo 2.2.

A construção dos eletrodos de íon-seletivo assemelha-se à dos eletrodos de vidro de pH:



É desenvolvido na interface *membrana íon-sensível / solução amostra*, um potencial que depende da atividade do íon analisado na solução da amostra.

Pode ser usada uma referência líquida ao invés de uma sólida. Este é o caso do eletrodo seletivo de F<sup>-</sup>, de todos os eletrodos de membrana de polímero e dos eletrodos de vidro.

Fig. 3: Construção de eletrodos de íon-seletivo

Os eletrodos seletivos a gás para NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> etc. são em princípio eletrodos de pH, os quais são imersos na solução. Esta solução interna e a solução da amostra são separadas por uma membrana permeável de gás. O gás, difundindo-se através da membrana, altera o valor do pH da solução interna e, assim, permite a medição da concentração do gás.

Infelizmente, só alguns eletrodos íon-seletivo são aqueles seletivos (exceto o eletrodo de vidro de pH) que a equação de Nerst diz exatamente a relação entre o potencial medido e a atividade do íon analisado. Frequentemente, não apenas o íon analisado contribui

para o potencial. Outros íons, os íons interferentes, também contribuem. A influência desses íons interferentes no potencial do sistema de medida é descrita pela equação de Nikolskij. Esta equação é uma equação Nerst expandida, a qual leva em conta a seletividade do eletrodo íon-seletivo:

$$U = U_0 + 2.303 \cdot \frac{RT}{Z_i \cdot F} \cdot \log \left( a_i + \sum_{j \neq i} K_{ij} \cdot a_j^{z_i/z_j} \right) \quad (2)$$

- $a_i$ : Atividade do íon analisado
- $a_j$ : Atividade do íon interferente
- $K_{ij}$ : Constante de seletividade
- $z_i$ : Carga do íon analisado  $i$
- $z_j$ : Carga do íon interferente  $j$

$K_{ij}$  encontra-se na faixa de  $10^{-1} \dots 10^{-5}$  para a maioria dos eletrodos íon-seletivo. Para um eletrodo ideal,  $K_{ij}$  deveria ser = 0 para todos os íons interferentes; ele então responderia somente ao íon analisado.

O eletrodo de vidro de pH é o eletrodo mais seletivo. A constante de seletividade  $K_{H^+/Na^+}$  é aproximadamente  $10^{-13}$  (ver também erro alcalino, página 8). Se, por exemplo, a amostra tiver uma atividade sódica de 1 mol/L quando  $[H^+] = 10^{-12}$  mol/L (pH = 12), isto será:

$$pH = - \log(10^{-12} + 1 \cdot 10^{-13}) = 11,96 \quad (3)$$

Em outras palavras, se as conclusões forem tiradas do potencial medido referente à atividade de H<sup>+</sup>, um erro de apenas 10% está incorrido para o exemplo acima:  $a(H^+) = 1,1 \cdot 10^{-12}$  mol/L ao invés de  $1,0 \cdot 10^{-12}$ .

A Tabela 2 lista alguns poucos eletrodos de íon-seletivo juntamente com seu limite de medição e íons interferentes. Os íons interferentes que envenenam o eletrodo (eles podem destruí-lo!) estão impressos em negrito. Tais íons devem, portanto, estar ausentes. Os íons que não causam interferência até que suas concentrações excedam a do íon de medida são mostrados em parênteses.

De acordo com a equação de Nikolskij, uma medição potencial fornece informação sobre a atividade de um íon. Na prática, contudo, é a concentração que interessa. A atividade  $a_i$  é relacionada à concentração  $c_i$  pela seguinte equação:

$$a_i = \gamma_i \cdot c_i \quad (4)$$

$\gamma_i$  é o coeficiente de atividade molar. É a função da força iônica total da solução e, portanto, não é facilmente deduzida. Para soluções muito diluídas  $\gamma_i$  é igual a 1, isto é, a atividade do íon analisado é igual à sua concentração. Para tornar a concentração iônica desejada acessível ao analista através de uma medição potencial simples, técnicas de análises especiais têm sido desenvolvidas para tornar desnecessário o conhecimento exato do coeficiente de atividade: A força iônica da solução da amostra é mantida constante pela adição de

uma solução de eletrólito inerte. Esta solução tem uma força iônica muito maior do que a amostra, portanto, a contribuição da amostra à força iônica pode ser desconsiderada.

Freqüentemente, o pH é mantido constante ao mesmo tempo e a influência dos íons interferentes é eliminada. Estas soluções são chamadas TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer = Tampão de Ajuste de Força Iônica Total).

Íon Analisado	Limite de detecção [mol/L]	Íons interferentes mais importantes	Exemplos de aplicação
Ag <sup>+</sup>	1 · 10 <sup>-7</sup> ... 1	Hg <sup>2+</sup> , proteínas devem estar ausentes.	Banhos de fixação, minérios; titulações com Ag <sup>+</sup>
BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7 · 10 <sup>-6</sup> ... 1	Haletos, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , F <sup>-</sup> , acetato	Surfactantes, banhos galvânicos, determinação de boro
Br <sup>-</sup>	5 · 10 <sup>-6</sup> ... 1	Hg <sup>2+</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , (NH <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	Banhos, óleo cru/não refinado, plásticos, análises clínicas
Ca <sup>2+</sup>	5 · 10 <sup>-7</sup> ... 1	Na <sup>+</sup> , Pb <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>	Cerveja, solo, alimentos, água, vinho
Cd <sup>2+</sup>	1 · 10 <sup>-7</sup> ... 10 <sup>-1</sup>	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , (Fe <sup>3+</sup> , Pb <sup>2+</sup> )	Banhos galvânicos, óleos lubrificantes, água, lama, solos
Cl <sup>-</sup>	5 · 10 <sup>-5</sup> ... 1	Hg <sup>2+</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , NH <sub>3</sub> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Água, alimentos, bebidas, plásticos, produtos farmacêuticos, pesticidas, vidro, papel
CN <sup>-</sup>	8 · 10 <sup>-6</sup> ... 10 <sup>-2</sup>	S <sup>2-</sup> , agentes complexantes de Ag <sup>+</sup> , I <sup>-</sup> , (Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> )	Extração de minério, galvanização, óleo cru, água
Cu <sup>2+</sup>	1 · 10 <sup>-8</sup> ... 10 <sup>-1</sup>	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , (Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> )	Minérios, banhos galvânicos, água
F <sup>-</sup>	1 · 10 <sup>-6</sup> ... sat.	OH <sup>-</sup>	Banhos galvânicos, processos de limpeza e polimento, fertilizantes, pesticidas, alimentos, produtos farmacêuticos, cosméticos, plásticos
H <sup>+</sup>	1 · 10 <sup>-14</sup> ... 1		Medições de pH e titulações de pH
I <sup>-</sup>	5 · 10 <sup>-8</sup> ... 1	Hg <sup>2+</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> (Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	Produtos farmacêuticos, produtos agrícolas, análises clínicas
K <sup>+</sup>	1 · 10 <sup>-6</sup> ... 1	Na <sup>+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , H <sup>+</sup>	Solos, fertilizantes, vinho, fluidos biológicos
Na <sup>+</sup> (vidro)	1 · 10 <sup>-5</sup> ... 1	pH > (pNa+4), Li <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ag <sup>+</sup>	Água, fluidos biológicos
Na <sup>+</sup> (polímero)	1 · 10 <sup>-6</sup> ... 1	SCN <sup>-</sup> , acetato	Água, fluidos biológicos
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	7 · 10 <sup>-6</sup> ... 1	Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , acetato	Banhos para remoção de óleo, solos, carne, material de origem vegetal, água
Pb <sup>2+</sup>	1 · 10 <sup>-6</sup> ... 10 <sup>-1</sup>	Ag <sup>+</sup> , Hg <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , (Fe <sup>3+</sup> , Cd <sup>2+</sup> )	Banhos galvânicos, água
S <sup>2-</sup>	1 · 10 <sup>-7</sup> ... 1	Hg <sup>2+</sup> , proteínas	Papel, alimentos, bebidas, água

Íon Analisado	Limite de detecção [mol/L]	Íons interferentes mais importantes	Exemplos de aplicação
SCN <sup>-</sup>	5 · 10 <sup>-6</sup> ... 1	Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , (Cl <sup>-</sup> )	Água, banhos galvânicos

Tabela 2: Intervalo de medição e íons interferentes de eletrodos ion-seletivo

Na prática, os eletrodos ion-seletivo são usados como segue:

- Para titulações. A força do íon não é importante e a calibração é desnecessária.
- Medições com adição de padrão. O primeiro potencial medido é o da amostra. Então uma quantidade conhecida de íon analisado (solução padrão) é adicionada e o potencial é medido novamente. A concentração do íon analisado é calculada da diferença potencial. Normalmente, são realizadas adições de padrão múltiplas (p.ex.: 3 a 5 ou superior).
- Medições diretas para determinação da concentração por meio de uma curva de calibração.

## 2.2 Eletrodos de vidro de pH

Os eletrodos de vidro de pH respondem a íons hidrogênio, isto é, eles são eletrodos ion-seletivo para H<sup>+</sup>. O elemento de medição de ion-seletivo é uma membrana de vidro de composição especial. Esta membrana de vidro deve ser imersa em água, para preparar o eletrodo para medições. Forma-se então uma fina camada (aprox. 1000 Å = 10<sup>-4</sup> mm) hidratada gelatinosa. Se o eletrodo de vidro for imerso em água na temperatura ambiente, a membrana se formará em um período de 24 - 48h. A formação da camada hidratada é acelerada a temperaturas mais altas para algumas membranas de vidro de pH (p.ex.: 1 a 2h à 60°C). Em meio corrosivo, solventes orgânicos e soluções contendo F<sup>-</sup>, esta camada pode ser danificada.

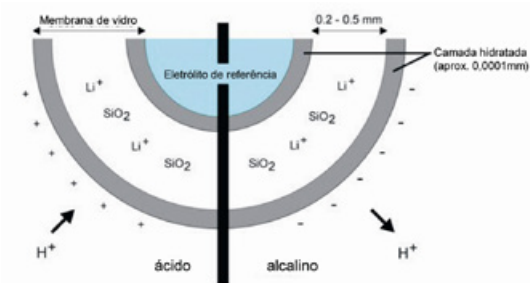


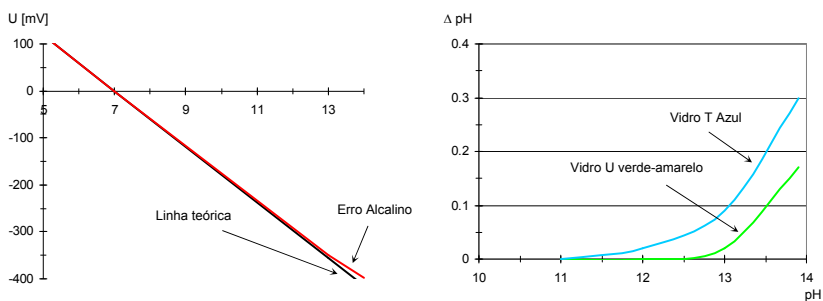
Fig. 4: Desenho esquemático da camada hidratada com um eletrodo de vidro

Diversos termos importantes ligados a medições de pH serão descritos. Eles estão classificados em ordem alfabética.

### Erro Alcalino

Em medições de soluções fortemente alcalinas, podem aparecer erros devido à contribuição potencial dos íons de metais alcalinos (ex.: Na<sup>+</sup>). Eles contribuem em adição aos íons de hidrogênio (ver equação Nikolskij, página 5). O valor do pH parece ser mais baixo.

O erro alcalino depende do valor do pH, da temperatura, bem como do tipo de concentração dos íons de metais alcalinos presentes. Os vidros de pH modernos apresentam erros alcalinos extremamente pequenos.



ΔpH deve ser adicionado ao valor do pH medido. Válido para c(Na<sup>+</sup>) = 1.0 mol/L

Fig. 5: Erro Alcalino e curvas de correção típicas para diferentes vidros de pH

### Potencial de Assimetria

Se um eletrodo de vidro é imerso em uma amostra a qual é idêntica ao eletrólito de referência, o potencial galvânico deve ser zero. O desvio de “poucos” mV é chamado de potencial de assimetria.

Geralmente, o eletrólito de referência tem um valor de pH de 7,00, isto é, a um pH = 7,00 o potencial medido deve ser 0 mV para uma sistema de medição simétrica (um sistema de medição com eletrodo de referência interno e externo idêntico).

Formalmente, o “potencial de assimetria, U<sub>as</sub>” e o “pH de assimetria, pH<sub>as</sub>” também são usados para o ponto zero da sistema de medição, ver Fig. 6.

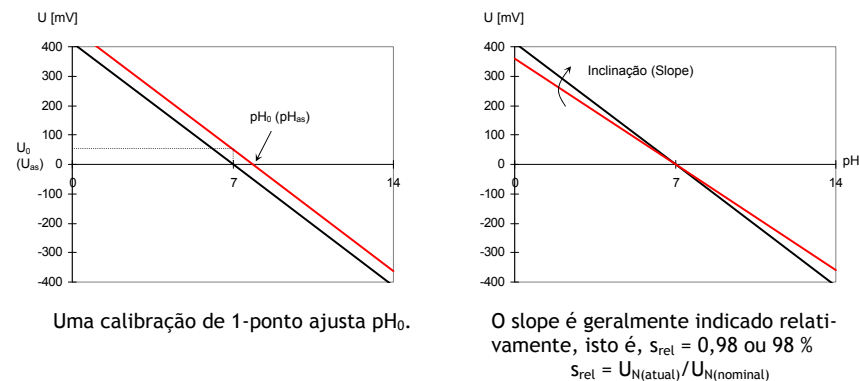
### pH<sub>0</sub>, ponto zero

Ver calibração de pH.

### Calibração de pH

A condição do sistema de pH está sujeita a flutuações com o decorrer do tempo. Dependendo das demandas de exatidão, a calibração de pH deve, portanto, ser realizada periodicamente, isto é, uma vez ao dia.

Na calibração de pH, a linha característica atual do eletrodo (isto é, pH<sub>0</sub> e Slope de Nernst) está sobreposta à linha característica do pHmetro (pH<sub>0</sub> = 7,0 e S<sub>rel</sub> = 1,000). É importante lembrar que o slope depende da temperatura, ver página 3.



Uma calibração de 1-ponto ajusta pH<sub>0</sub>.

O slope é geralmente indicado relativamente, isto é, S<sub>rel</sub> = 0,98 ou 98 %  
S<sub>rel</sub> = U<sub>N(atual)</sub> / U<sub>N(nominal)</sub>

Fig. 6: Calibração de pH

Para a calibração de pH, são usadas soluções tampão de valores de pH conhecidos. Notar que o valor de pH dessas soluções tampões depende da temperatura, ver Tabela 3. A temperatura de calibração e a temperatura de medição devem ser a mesma para medições bastante precisas.

T [°C]	Tampão		
	pH 4.00 ± 0.02	pH 7.00 ± 0.02	pH 9.00 ± 0.02
10	3.99	7.06	9.13
20	3.99	7.02	9.04
25	4.00	7.00	9.00
30	4.00	6.99	8.96
38	4.02	6.98	8.91
40	4.02	6.98	8.90
50	4.04	6.97	8.84
60	4.07	6.97	8.79
70	4.11	6.98	8.74
80	4.15	7.00	8.71
90	4.20	7.01	8.68

Tabela 3: Dependência de temperatura de valores de pH de tampões Metrohm

### Problemas com eletrodos de vidro?

Problema	Causa possível	Solução
Leitura de pH oscilante	Potencial de difusão inconsistente no eletrodo de referência	• Selecionar a ponte eletrolítica ou de referência correta, ver <i>página 22</i> ou <i>página 24</i>
	Perda de contato	• Reparar o dano
	Eletrodo não conectado ou cabo danificado	• Reparar o dano
Leitura de pH sensível à mudanças ambientais	O eletrodo de referência não está corretamente preenchido	• Preencher com solução eletrolítica sem bolhas de ar
	Eletrodo de referência preenchido com água	• Esvaziar o eletrodo e preencher novamente com eletrólito de referência
	Diafragma bloqueado	• Limpar o diafragma (ver próx. pág.)
	Medição em solução de baixa condutividade	• Usar eletrodo adequado, ver <i>página 27</i> ; adicionar sal não interferente
Lenta estabilização do valor medido	Absorção da membrana de vidro	• Limpar a membrana de vidro (ver próx. pág.)
	Diafragma sujo	• Limpar o diafragma (ver próx. pág.)
Slope muito baixo	Diafragma sujo	• Limpar o diafragma (ver próx. pág.)
	Absorção da membrana de vidro	• Limpar a membrana de vidro (ver próx. pág.)
	Membrana de vidro desidratada após uso em solução não-aquosa	• Imergir o eletrodo em água entre as medições
	Eletrodo envelhecido	• Substituir o eletrodo
	Soluções tampão velhas	• Substituir os tampões
Mesmo valor medido no pH 4 e 7 do tampão	Rachadura na membrana de vidro	• Substituir o eletrodo
	Conectores elétricos úmidos ou sujos	• Secar ou limpar os conectores

Tabela 4: Diagnóstico de medições com eletrodos de vidro em pH

## Cuidados com eletrodos de vidro de pH

### Armazenagem

Eletrodos de vidro combinados:

- **Eletrodos com eletrólito de referência  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ :** A armazenagem a longo prazo em  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$  pode levar a tempos de resposta continuamente crescentes devido à inclusão de potássio na membrana de vidro. Se um eletrodo combinado for armazenado em água,  $\text{AgCl}$  pode precipitar-se no diafragma! Esta é a razão pela qual a Metrohm recomenda a Solução de armazenagem 6.2323.000.

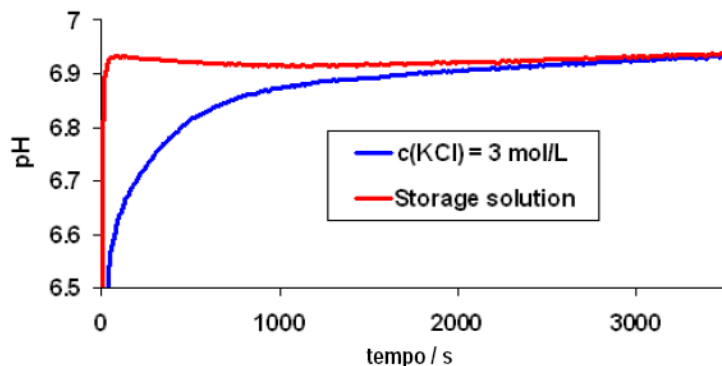


Fig. 7: Medição de pH em  $c(\text{NaHCO}_3) = 0.05 \text{ mmol/L}$

- **Eletrodos com outros eletrólitos de referências:** O eletrodo deve ser armazenado no mesmo eletrólito de referência de forma a assegurar que o eletrodo esteja pronto para uso imediato.
- **Eletrodos de vidro separados:** O eletrodo deve ser armazenado em água destilada.

### Limpeza do diafragma

- Após medições em **soluções com baixa concentração de cloreto** ( $\text{AgCl}$  precipitado no diafragma → diafragma escuro): Imergir o eletrodo por pelo menos 1 hora em eletrólito de referência ( $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ ) a  $50 - 60^\circ\text{C}$  ou colocá-lo de um dia para outro em  $\text{NH}_3$  concentrado, enxaguá-lo com água e substituir o eletrólito de referência.
- Após medições em **soluções contendo sulfeto** ( $\text{Ag}_2\text{S}$  no diafragma → diafragma escuro): Imergir o eletrodo em uma solução de tiouréia a 5-7% levemente ácida (em  $\text{HCl}$  0,1M). Enxaguar então com água e substituir o eletrólito de referência.

- **Contaminações orgânicas:** Esvaziar o eletrodo e enxaguar / imergir em solvente adequado. Enxaguar então completamente e substituir o eletrólito de referência.

### Cuidados com a membrana de vidro

- Após medições em **soluções não-aquosas:** Imergir o eletrodo em água entre as medições (1-3 minutos).
- Após medições em **soluções contendo proteína:** Imergir o eletrodo em uma solução de pepsina em ácido clorídrico (pepsina 5 % em  $c(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$ ) por várias horas. Então enxaguar e imergir o eletrodo em água.

## 2.3 Eletrodos para surfactantes

Os eletrodos para surfactantes possuem o ionoforo (*ionophore*), isto é, um elemento sensor que responde a surfactantes. Para medições com esses eletrodos, a equação de Nernst nem sempre é exatamente válida. Os eletrodos para surfactantes não são, portanto, adequados para medições diretas de concentrações de surfactantes. Em titulação potenciométrica, contudo, eles podem ser usados com sucesso.

### Características de vários eletrodos para surfactantes

Os eletrodos para surfactantes são armazenados a seco. Eles são preparados realizando-se pré-titulações (1 a 3). Já os Surfactrodes estão imediatamente prontos para uso.

A seguinte tabela fornece uma visão geral dos vários eletrodos para surfactantes.

Eletrodo para surfactante	Aplicação	Incompatibilidades	Regeneração
Surfactante Iônico Surfactante Catiônico Eletrodo de membrana polimérica	Titulação aquosa de surfactantes iônicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrocarbonetos clorados (ex.: <math>\text{CHCl}_3</math>)</li> <li>• Hidrocarbonetos (ex.: benzeno, tolueno)</li> <li>• Óleos</li> <li>• Solventes agressivos ou que dissolvam PVC</li> </ul>	30 min em solução de dodecilsulfato de sódio (SDS) 0,004 mol/L

Eletrodo para surfactante	Aplicação	Incompatibilidades	Regeneração
Eletrodo NIO Eletrodo de membrana polimérica	Titulação aquosa de surfactantes não-iônicos  Usar eletrodo separado para cada tipo de surfactante não-iônico	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Hidrocarbonetos clorados (ex.: CHCl<sub>3</sub>)</li> <li>• Hidrocarbonetos (ex.: benzeno, tolueno)</li> <li>• Óleos</li> <li>• Solventes agressivos ou que dissolvam PVC</li> </ul>	30 min em solução de tetrafenilborato de sódio 0,01 mol/L
Surfactrode Refil Ionoforo em pasta refil	Titulação de 2 fases sem CHCl <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• CHCl<sub>3</sub>; clorofórmio pode ser substituído, por exemplo, por metil isobutil cetona (MIBK) ou n-hexano</li> </ul>	Preencher com refil
Surfactrode Resistant Ionoforo em grafite	Titulação de 2 fases também com CHCl <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amostras com altas concentrações de sal e baixo conteúdo de surfactantes (ex.: banhos galvânicos), pH tem que ser menor do que 10</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polir a superfície do eletrodo (ex.: com lixa fina)</li> <li>• Em forno por 1h a 60 °C</li> <li>• Solução 1% de polietileno glicol 1000</li> </ul>

Tabela 5: Eletrodos para surfactantes

### 3 Eletrodos redox

Nas medições redox o eletrodo mostra o potencial que corresponde ao potencial eletroquímico do sistema redox pela troca de elétrons com esse sistema. A troca de eletrodo só pode ser irrestrita com sistemas redox reversíveis.

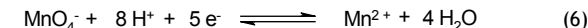
O potencial redox medido não é uma medida direta da atividade de íons. É uma medida da posição de equilíbrio do par redox conjugado e está descrito pela equação de Peters:

$$U = U_0 + U_N \cdot \log \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (5)$$

$U_0$ ,  $U_N$ : Potencial padrão do par redox e Slope de Nernst, respectivamente

$a_{ox}$ ,  $a_{red}$ : Atividades da forma oxidada e reduzida do par redox

Os eletrodos para redox são indicados principalmente para titulações ou medições de ORP (potencial de oxirredução). Se os íons de hidrogênio participam na reação redox, o potencial depende também de valor do pH, por exemplo:



A equação de Peters correspondente é:

$$U = U_0 + U_N \cdot \log \frac{a_{\text{MnO}_4^-}}{a_{\text{Mn}^{2+}}} - U_N \cdot 8 \cdot \text{pH} \quad (7)$$

Com um slope de Nernst  $U_N = 1/5 \cdot 59,16 \text{ mV} = 11,83 \text{ mV}$  a 25 °C.

Os eletrodos para redox usados na prática são condutores eletrônicos, ex.: metais nobres tais como Pt ou Au, ou eletrodos de carbono. Contudo, esses eletrodos não são completamente neutros às influências de íons. Os eletrodos Au também respondem a íons de cianeto ou cloreto (formação de complexos estáveis com Au<sup>+</sup>).

O comportamento dos eletrodos para redox depende, frequentemente, de sua história. Eles tendem a formar uma camada fina de óxido, a qual leva a passivação do eletrodo. Tais eletrodos podem ser regenerados via atrito com material abrasivo (p.ex. creme dental) ou com uma solução de quinidrona, ver página 17.

Os padrões redox são usados para checar eletrodos metálicos “puros” de Pt ou Au. Os potenciais e valor de pH do padrão redox Metrohm são dados na Tabela 6. Eles se aplicam aos eletrodos combina-

dos Metrohm com Ag/AgCl/c(KCl) = 3 mol/L como sistema de referência.

	10 °C	20 °C	25 °C	30 °C	40 °C	50 °C	60 °C	70 °C
U [mV] ( $\pm 5$ )	+ 265	+ 250	+ 243	+ 236	+ 221	+ 207	+ 183	+ 178
pH ( $\pm 0.05$ )	7.06	7.02	7.00	6.99	6.98	6.97	6.97	6.98

Tabela 6: Dados medidos para padrão redox Metrohm

Se os potenciais redox devem ser aplicados ao eletrodo de hidrogênio padrão, os valores medidos podem ser convertidos de acordo com a equação

$$U_{\text{absoluto}} = U_{\text{medido}} + U_{\text{sistema de referência}} \quad (8)$$

O potencial do sistema de referência usado para medição (ver tabela 9, página 24) é adicionado ao valor medido, incluindo seu sinal.

### Seleção de eletrodos redox

A experiência desempenha um grande papel na seleção do melhor eletrodo redox. É virtualmente impossível fornecer regras gerais. Apesar disso, tentamos fornecer algumas sugestões para a seleção de eletrodos redox:

- Eletrodos de Pt são sem dúvida os mais frequentemente usados.
- Eletrodos de Au podem ser melhores do que os eletrodos Pt em alguns casos especiais. Isto é verdadeiro, por exemplo, para diazotizações, para oxidações de cianeto ou, de modo geral, para reações redox que ocorrem em soluções alcalinas.
- O formato do eletrodo também pode ser importante. Os eletrodos de anel metálico possuem superfície maior do que os fios. Eles devem ser usados em amostras heterogêneas (precipitados), ou se a superfície do eletrodo estiver sujeita a passivação ou corrosão durante a análise.
- Os eletrodos de haste de metal sólido possuem vida útil virtualmente ilimitada. Eles podem ser limpos em uma chama. Tais eletrodos são selecionados para medições em soluções altamente contaminadas ou corrosivas.

### Cuidados com os eletrodos redox

#### Armazenagem

- Titrode de Pt e Au: Em água destilada
- Eletrodos de Pt e Au combinados: No **eletrólito de referência, c(KCl) = 3 mol/L**
- Eletrodos separados: à seco

### Problemas com eletrodos redox?

- Se o eletrodo mostrar comportamento inadequado, sua superfície metálica pode estar passivada. Colocar o eletrodo numa solução de 0,5g de quinidrona em 50 mL tampão pH = 4. Então, enxaguar com água.

Ou:

Conectar o eletrodo desengordurado no pólo negativo de uma fonte de corrente elétrica direta (ex.: pilha). Conectar o pólo positivo a um eletrodo contrário inativo/neutro e eletrolisar durante aproximadamente 3 min em H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluído a 10 mA.

Se a superfície metálica estiver contaminada, pode ser limpa com um agente de limpeza abrasivo, como creme dental branco. Depois, enxaguar o eletrodo com água. Eletrodos de haste de metal sólido podem ser aquecidos numa chama até atingirem a vermelhidão.

- Verificar o diafragma no caso de eletrodos combinados, ver página 12.

## 4 Eletrodos metálicos de Ag

Os eletrodos metálicos de Ag são fundamentalmente usados em titulações de precipitação com  $\text{Ag}^+$  (ex.: titulação de  $\text{Cl}^-$  com  $\text{Ag}^+$ ). A equação de Nernst correspondente é:

$$U = U_0 + U_N \cdot \log a_{\text{Ag}^+} \quad (9)$$

$U_0$ : Potencial padrão de sistema de medição  
 $U_N$ : Slope de Nernst  
 $a_{\text{Ag}^+}$ : Atividade dos ions prata

Deve-se remover de vez em quando o precipitado de sal de prata da superfície do eletrodo. Contudo, é mais fácil prevenir essa camada do eletrodo tão indesejável, adicionando-se álcool polivinílico à solução amostra. O eletrodo pode então ser limpo simplesmente enxaguando-o. Os álcoois polivinílicos podem ser comprados dos principais fornecedores de reagentes.

Muito freqüentemente, os eletrodos de Ag são cobertos com  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  ou  $\text{Ag}_2\text{S}$  para titulações com  $\text{Ag}^+$  (capeamento ou *coating*). A resposta de tais eletrodos é mais rápida e mais estável. Nós recomendamos eletrodos Ag cobertos com  $\text{Ag}_2\text{S}$  para as seguintes aplicações:

- Titulações de sulfetos e mercaptanas
- Titulações de cianetos
- Titulações de cloretos em soluções com força iônica alta
- Para baixas concentrações

### Cuidados com os eletrodos de metal de Ag

#### Armazenagem

- Titrode de Ag: Em água destilada
- Eletrodos combinados: No **eletrólito de referência, c( $\text{KNO}_3$ ) = saturado**
- Eletrodos separados: à seco

#### Limpeza

- Limpar o eletrodo com agente de limpeza abrasivo. Depois, enxaguar o eletrodo com água.  
**Somente para eletrodos sem camada de sal de Ag (p.ex.: *coating* de sulfeto de prata).**

Alternativamente, pode-se utilizar creme dental para polimento do anel. Dê preferência a cremes dentais brancos, para evitar tingimento do eletrodo.

#### Reabastecendo o eletrólito de referência em eletrodos combinados

- Reabastecer somente com solução  $\text{KNO}_3$  sat., veja instrução impressa na parte superior do eletrodo, nunca preencher com KCl!
- Se houver cristais de  $\text{KNO}_3$  no sistema de referência, enxaguar com água destilada e preencher com eletrólito de referência novo.

Verificar o diafragma no caso de eletrodos combinados, ver *página 12*.

## 5 Eletrodos de referência

Um bom eletrodo de referência fornece um potencial constante, o qual é independente da composição da solução amostra. Isso geralmente é alcançado por eletrodos do seguinte tipo: Um condutor metálico entra em contato com sal do seu metal moderadamente solúvel e a solução de composição constante, o eletrólito de referência. O sistema de referência consiste do condutor metálico, do sal moderadamente solúvel e do eletrólito de referência. O sistema de referência Ag/AgCl consiste, portanto, de um fio elétrico Ag, AgCl moderadamente solúvel e uma solução eletrolítica contendo cloreto, ex.:  $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ . A Fig. 8 mostra o sistema de referência Ag/AgCl/ $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ .

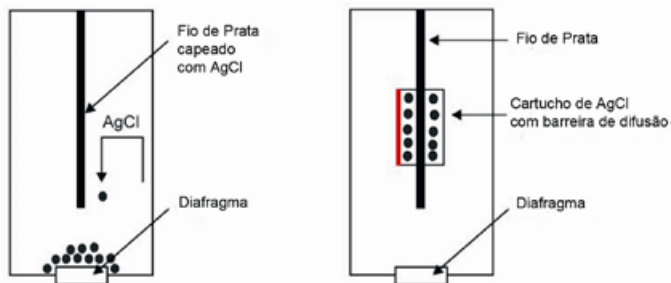


Fig. 8: Sistema de referência Ag/AgCl, convencional (esquerda) e sistema Long Life LL (direita)

Os eletrodos LL de fato têm menos problemas com precipitações de sais de prata moderadamente solúveis no diafragma do que os eletrodos de referência convencionais, porque o cloreto de prata fica preservado no cartucho com a barreira de difusão.

A solução de eletrólito de referência interfaceia com a solução amostra de tal maneira que não ocorre mistura livre das soluções. Esta junção líquida pode ser afetada com o diafragma.

### Diafragma (Junção Líquida)

O diafragma permite um fluxo constante e baixo da solução de eletrólito de referência na amostra. Um pino cerâmico poroso é frequentemente usado como diafragma. De acordo com a aplicação, outros diafragmas (tais como diafragmas de junta fixa, capilar ou pino) podem ser vantajosos. Os tipos de diafragma mais importantes, incluindo exemplos de aplicação, estão listados na Tabela 7.

Diafragma	Taxa de fluidez para $c(\text{KCl}) = 3 \text{ mol/L}$ a $25^\circ\text{C}$	Aplicação
<b>Pino cerâmico:</b> Baixo índice de reabastecimento do eletrólito de referência.	3 ... 25 $\mu\text{L/h}$	Para medições gerais em soluções limpas, aquosas com condutividade $> 10 \mu\text{S/cm}$ .  Especialmente apropriado para medições de longo prazo, se as soluções não forem fortemente alcalinas.
<b>Junta esmerilhada:</b> Potencial de difusão pequeno e constante. De fácil limpeza, praticamente nenhum perigo de obstrução.	20 ... 100 $\mu\text{L/h}$ de acordo com a pressão de contato	Para meios não-aquosos e virtualmente livres de sal (condutividade $< 10 \mu\text{S/cm}$ )  Para soluções concentradas ou também altamente contaminantes (fácil limpeza).
<b>Junta fixa esmerilhada:</b> Potencial de difusão pequeno e constante.	5 ... 20 $\mu\text{L/h}$	Para medições de pH em amostras de baixa condutividade, virtualmente livres de sal (ex.: Aquatrode), assim como para soluções altamente contaminantes tais como suspensões, emulsões (ex.: Unitrode)
<b>Capilar:</b> A camada de contato é renovada constantemente pelo fluxo eletrolítico.	15 ... 25 $\mu\text{L/h}$ Porolyte como eletrólito	Para medições de pH em meio de difícil análise, p.ex. soluções que contenham proteína ou concentradas e altamente contaminantes (p.ex.: Porotrode)
<b>Pinhole:</b> Nenhum reabastecimento de eletrólito de referência.	--- Eletrólito de polímero sólido	Para medições de pH em meio de difícil análise, semi-sólido (p.ex.: queijo, carne, fruta)

Tabela 7: Diafragmas e suas aplicações

## Problemas com o diafragma?

Diafragmas contaminados são o problema mais freqüente com medições potenciométricas. Os diafragmas podem ser bloqueados por sais de Ag moderadamente solúveis do sistema de referência Ag/AgCl:

- AgCl é mais eficientemente solúvel na presença de íons cloreto devido aos complexos de cloro solúveis  $\text{AgCl}_2^-$  e  $\text{AgCl}_3^-$ . Em meio com teor de cloreto baixo, AgCl pode precipitar no diafragma e bloqueá-lo.
- $\text{Ag}^+$  forma sais moderadamente solúveis com brometo, iodeto, cianeto e particularmente com sulfeto. O sulfeto existe em muitos compostos orgânicos (ex.: em proteínas).

Também podem surgir problemas se os íons do eletrólito de referência reagirem com a solução amostra. As precipitações dessas reações podem bloquear o diafragma. Os seguintes íons na amostra causam problemas se forem usadas soluções KCl aquosas como eletrólito de referência:

- $\text{ClO}_4^-$ :  $\text{KClO}_4$  é moderadamente solúvel
- $\text{Hg}_2^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^+$ : formam sais de cloreto moderadamente solúveis.

Se o diafragma estiver bloqueado por sais moderadamente solúveis, o problema pode ser solucionado selecionando-se um tipo de diafragma adequado (ver acima) e/ou um sistema de referência adequado com um eletrólito ponte.

Note que a solubilidade de sais geralmente diminui com o declínio da temperatura. Os sais de soluções concentradas podem, portanto, cristalizar a baixas temperaturas. Para medições de baixa temperatura, são usadas soluções eletrolíticas de concentrações mais baixas, por ex.:  $c(\text{KCl}) = 1.5 \text{ mol/L}$  ao invés de  $c(\text{KCl}) = \text{sat.}$  ou  $3 \text{ mol/L}$ .

## Eletródo com eletrólito ponte (Dupla Junção)

Se a solução da amostra contiver íons incompatíveis com o eletrólito de referência, pode ser usado um eletródo de dupla junção. Os eletrodos de dupla junção fornecem um outro eletrólito (um eletrólito ponte), uma junção líquida entre a solução amostra e o eletrólito de referência, ver Fig. 9. O eletrólito ponte pode ser adaptado muito mais livremente às necessidades da solução amostra com a limitação de compatibilidade com o eletrólito de referência (nenhuma reação, por exemplo, em precipitações).

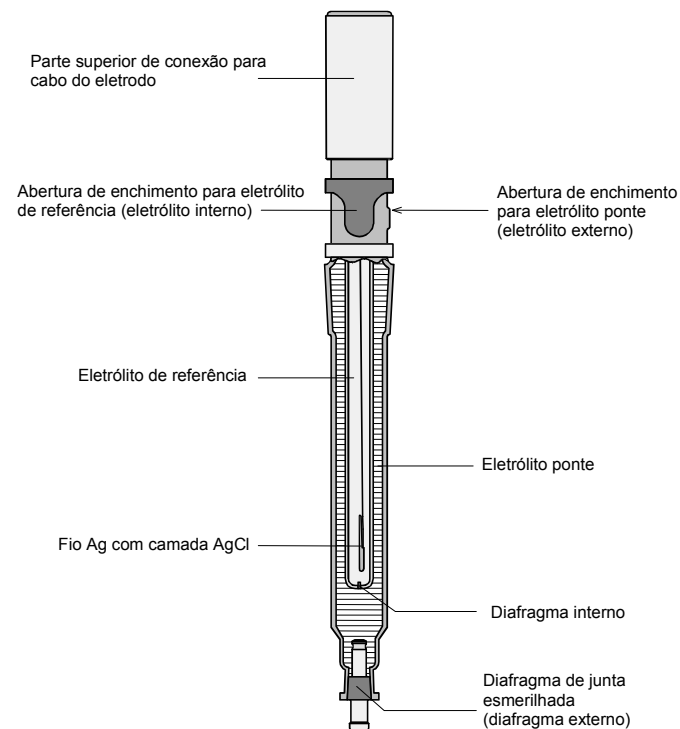


Fig. 9: Eletrodo de referência de dupla junção com sistema de referência Ag/AgCl e diafragma de junta esmerilhada

Para medições em soluções não-aquosas, o eletrólito ponte e de referência devem ser não-aquosos. Assim, o sistema não tem extremidade aquoso/não-aquoso, onde os sais podem cristalizar o que é somente solúvel em meio aquoso. LiCl em etanol pode ser usado como um eletrólito de referência para esses sistemas.

## Potencial de difusão

O potencial de difusão aparece onde o eletrólito de referência e a solução amostra se encontram. A razão para esse potencial é a diferença na mobilidade de ânions e cátions. Se os ânions e cátions com mobilidade fortemente diferente estiverem presentes na solução eletrolítica, eles se dispersam através do diafragma em variações diferentes. Isso resulta numa separação de carga local no diafragma e, portanto, aparece uma diferença de potencial, o potencial de difusão. A diferença depende do tipo e concentração dos íons, bem como da temperatura.

A contribuição do potencial de difusão deve ser tão pequeno e consistente quanto possível. Isto pode ser alcançado através das seguintes medidas:

- Uso de eletrólitos de referência, os quais são tão concentrados quanto possível. Seus ânions e cátions devem ter mobilidades comparáveis, por exemplo KCl, KNO<sub>3</sub>. A Tabela 8 mostra a mobilidade de alguns íons.
- Manutenção da velocidade de agitação constante durante as medições.
- Diafragma limpo e do tipo ideal para a tarefa.

Cátion	I <sup>+</sup> [cm <sup>2</sup> Ω <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]	Ânion	I <sup>-</sup> [cm <sup>2</sup> Ω <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> ]
H <sup>+</sup>	349.8	OH <sup>-</sup>	199.1
Li <sup>+</sup>	38.6	F <sup>-</sup>	55.4
Na <sup>+</sup>	50.1	Cl <sup>-</sup>	76.35
K <sup>+</sup>	73.5	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	71.46
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	73.5	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	67.3
NMe <sub>4</sub> <sup>+</sup>	44.9	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	40.9

Tabela 8: Limites de mobilidades de íon em solução aquosa (25 °C)

### Sistemas de referência

Como cada sistema de medição consiste de um eletrodo indicador e um eletrodo de referência, o potencial do sistema de referência contribui para o potencial medido U. Quando o sistema de referência é mudado, o novo potencial do sistema de medição U<sub>novo</sub> é calculado como segue:

$$U_{\text{novo}} = U_{\text{antigo}} + U_{\text{Ref. antigo}} + U_{\text{Ref. novo}} \quad (10)$$

O sistema de referência mais frequentemente usado é o sistema de referência Ag/AgCl. O sistema de referência de calomelano (mercúrio-cloreto de mercúrio) usado no passado não é mais aconselhável, por conter mercúrio (tóxico). A Tabela 9 mostra alguns sistemas de referência e seis potenciais X o eletrodo de hidrogênio padrão.

Sistema de Referência	U [mV]					
	15 °C	20 °C	25 °C	40 °C	60 °C	80 °C
Cloreto de prata:						
Ag/AgCl/c(KCl) = sat.	+207	+202	+197	+181	+160	+138
Ag/AgCl/c(KCl) = 3 mol/L	+214	+211	+207	+195	+178	+160
Ag/AgCl/c(LiCl) = sat. em Etanol			+143			
Ag/AgCl/c(LiCl) = 2 mol/L em Etanol	+170	+164	+157			
Ag/AgCl/c(KNO <sub>3</sub> ) = sat.			+467			

Tabela 9: Vários sistemas de referência e seus potenciais comparados com o eletrodo de hidrogênio padrão

Além dos sistemas de referência já mencionados, pode-se utilizar qualquer eletrodo que forneça um potencial que seja independente da composição da solução amostra. Isto é usado com Títrodes de Ag para titulações de precipitação; com Títrodes de Pt ou Au para titulações redox. O eletrodo de vidro de pH é usado como eletrodo de referência. O pré-requisito para uso de um eletrodo pH como referência é um valor de pH constante da solução amostra durante as medições (as titulações de precipitação com Ag<sup>+</sup> são geralmente realizadas em soluções muito ácidas; as titulações redox, ou em soluções muito ácidas ou muito alcalinas). A vantagem desse sistema de medição é que ele não possui diafragma algum (sem problemas com diafragmas contaminados ou bloqueados, sem reabastecimento do eletrólito de referência!).

Eletrodo indicador de anel metálico de Ag, Pt ou Au para titulações com Ag<sup>+</sup> ou redox, respectivamente.

Eletrodo de vidro de pH  
Eletrodo de referência sem diafragma para titulações que ocorrem a valor de pH constante.

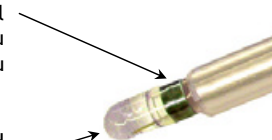
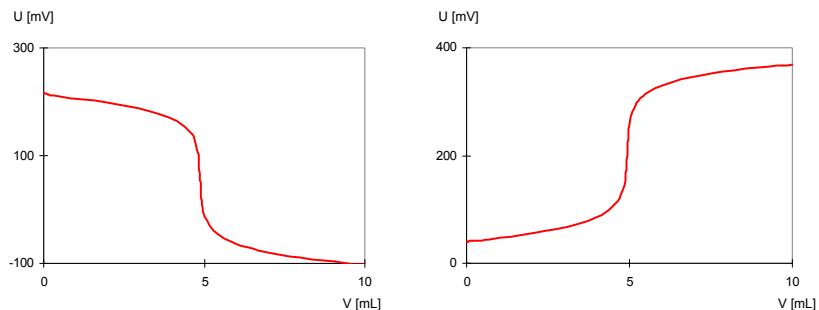


Fig. 10: Títrode com anel metálico como eletrodo indicador e eletrodo de vidro de pH como eletrodo de referência

(Em casos especiais, o Títrode também pode ser usado como eletrodo indicador de pH.)

Como resultado de sua alta impedância (de centenas de MΩ!), o eletrodo de referência de vidro deve ser conectado à entrada de medição de alta impedância do instrumento de medição. Normalmente, o eletrodo indicador está conectado a esta entrada. O eletrodo indicador (p.ex.: o eletrodo de Ag) é então conectado à entrada de baixa impedância. A curva de titulação resultante move-se, conseqüentemente, no sentido oposto, ver Fig. 11.



Indicação com eletrodo combinado de Ag  
Sistema de referência:  
Ag/AgCl/c(KNO<sub>3</sub>) = sat.

Indicação com Titrode de Ag  
Sistema de referência: eletrodo de vi-  
dro de pH

Fig. 11: Titulação de Cl<sup>-</sup> com Ag<sup>+</sup>

## 6 Qual eletrodo para qual aplicação?

A tabela seguinte fornece uma visão geral sobre condições de medição e os eletrodos adequados.

Medição	Descrição	Eletrodo
Medições e titulações de pH	Medição em geral em soluções limpas, aquosas com uma condutividade > 10 µS/cm	Primatrode
	Meio virtualmente livre de sal, ex.: água de chuva, água de alimentação de caldeira	Aquatrode Plus
	Meio altamente contaminante, ex.: suspensões, emulsões	Unitrode
	Meio difícil, ex.: amostras contendo proteína, suspensões, emulsões	Viscotrode Porotrode
	Soluções contendo HF e/ou meio fortemente higroscópico	Antimônio (pH 2 ... 11)
	Meio não-aquoso (titulação)	Solvotrode
	Meio não-aquoso, muito fracamente condutor	Eletrodo de vidro + eletrodo de referência de dupla junção com proteção + eletrodo auxiliar; com amplificador diferencial
Titulações com Ag <sup>+</sup>	Em meio ácido	Titrode de Ag (possivelmente com camada de sal de prata - coating), ver página 18.
Redox	Medições de potenciais	Combinado de Pt ou Au, ver página 16.
	Titulações	Titrode de Pt ou Au, ver página 16.
ISE	Medições diretas e titulações complexométricas	Eletrodo ion seletivo correspondente + Eletrodo de Referência de dupla junção

<i>Medição</i>	<i>Descrição</i>	<i>Eletrodo</i>
<b>Surfactantes</b>	Titulação de surfactantes	Eletrodos para surfactantes + Eletrodo de Referência, ver <i>página 13.</i>

*Tabela 10: Seleção de eletrodo*

## 7 Referências Bibliográficas

- **"Electrode catalog"** Metrohm  
Catálogo com introdução teórica sobre eletrodos
- H. Galster, pH measurement: fundamentals, methods, applications, instrumentation, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991  
Good Introduction for pH Measurements
- K. Cammann, Working with ion-selective electrodes, Springer-Verlag, Berlin, 1979  
Standard work about handling ion-sensitive electrodes
- P.L. Bailey, Analysis with ion-selective electrodes, Heyden, London, 2<sup>nd</sup> Edition, 1980  
Overview of ion-sensitive electrodes
- Monografia Metrohm **"Ion Analysis from A to Z"**  
Lista de Boletins de Aplicação da Metrohm (substâncias e métodos em ordem alfabética)
- www.metrohm.com, Applications: Application Notes
- U. Tinner, monografia Metrohm **"Practical aspects of modern titration"**  
Short introduction into titrations

## 8 Índice

<b>A</b>	Slope de eletrodo ..... 3	<b>R</b>	Eletrodo redox ..... 15
Atividade ..... 5	Eletrólito ponte ..... 22	Cuidados ..... 16	Passivação ..... 15
Eletrodos metálicos Ag ..... 18	<b>H</b>	Problemas ..... 17	Eletrodo de referência ..... 2, 20
Cuidados ..... 18	Camada hidratada ..... 7	<b>S</b>	Solvotrode ..... 27
Titulação de precipitação Ag ..... 18	<b>I</b>	Eletrodos surfactantes ..... 13	Eletrodo surfactante catiônico ..... 13
Eletrodo de referência Ag/AgCl ..... 20	Eletrodo indicador ..... 2	Eletrodo surfactante iônico ..... 13	Eletrodo NIO ..... 14
Erro Alcalino (Alkali) ..... 8	Eletrodos ion-seletivos ..... 4	<b>T</b>	TISAB ..... 6
Eletrodo de antimônio ..... 27	<b>L</b>	Titrode ..... 27	<b>U</b>
Aquatrode Plus ..... 27	Junção líquida ..... 21	<b>V</b>	Unitrode ..... 27
pH assimétrico ..... 9	Sistema de referência Long Life ... 20	Viscotrode ..... 27	
Potencial assimétrico ..... 9	<b>N</b>		
<b>C</b>	Equação Nernst ..... 2		
Cuidados	Slope de Nernst ..... 3		
Eletrodo de metal Ag ..... 18	Equação Nikolskij ..... 5		
Eletrodo de vidro de pH ..... 12	<b>P</b>		
Eletrodo Redox ..... 16	Equação Peters ..... 15		
<b>D</b>	Calibração de pH ..... 9		
Diafragma ..... 21	Eletrodo de vidro de pH ..... 7		
Limpeza ..... 12	Cuidados ..... 12		
Potencial de difusão ..... 2, 23	Problemas ..... 11		
Eletrodo de dupla junção ..... 22	pH <sub>0</sub> ..... 9		
<b>E</b>	Porotrode ..... 27		
Seleção de eletrodo ..... 27			

[www.metrohm.com](http://www.metrohm.com)

