

|                                                                                                                                                 |                                                                       |               |                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> | PO-012-00     |                |
|                                                                                                                                                 |                                                                       | REV. Nº<br>00 | PÁGINA<br>1/22 |

## **Sumário:**

- 1 - Objetivos
- 2 - Referências Normativas e Bibliografia
- 3 - Informações
- 4 - Execução

## **1 - Objetivo:**

Adequar o processo atual de medidas de pH para especificações que necessitam de acuracidade de +/- 0,005 unidades de pH.

## **2 - Referências Normativas e Bibliografia**

- 2.1 - Bates, R. G. , Determination of pH, Theory and Practice ; Jonh Wiley and Sons: New York (1973)
- 2.2 - National Institute of Standards and Technology Certificates, Standard Reference Material Numbers: 185, 186I and II, 187 and 188.
- 2.3 - Westcott, C.C. , pH Measurements ; Academic Press: New York (1978).
- 2.4 - Illingsworth, J.A., A Common Source of Error in pH Measurements; Biochem. J. (1981).
- 2.5 - The Beckman Handbook of Aplied Electrochemistry, Bulletin No 7739.

|                                                                                                                        |                                                               |               |                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------|----------------|
| <br>QUIMLAB<br>QUÍMICA &<br>METROLOGIA | Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br>para Medições de pH | PO-012-00     |                |
|                                                                                                                        |                                                               | REV. Nº<br>00 | PÁGINA<br>2/22 |

### 3 - Informações:

Este procedimento avalia eletrodos de referência de calomelanos, prata/cloreto de prata e eletrodos de vidro para determinações de pH em soluções, matérias primas e fabricação de buffers.

### 4 - Execução:

#### 4.1 - Introdução :

O fluxo de eletrólito dos eletrodos de referência podem ser avaliados por medidas de condutividade e monitorados durante um intervalo de tempo desejado. Eletrodos referência com fluxos maiores que 0,14 microlitros/minuto, são adequados para determinações de pH em amostras de elevada atividade iônica e valores altos de pH, pois apresentam variações de potencial de junção, para buffers de calibração, buffers de controle e amostras, da ordem de 0,1 mV. Pela avaliação de um eletrodo de referência com fluxo dentro dos limites já determinados, pode-se avaliar outros eletrodos de referência e também eletrodos de vidro.

Estes procedimentos tratam respectivamente do Método de Determinação do Fluxo de Eletrodos de Referência, que visa determinar o eletrodo de referência utilizado para avaliação de outros eletrodos de referência e de vidro; em seguida, propriamente, o Método de Avaliação de Eletrodos de Referência e o Método de Avaliação de Eletrodos de Vidro.

|                                                                                                                                                 |                                                                       |               |                |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------|----------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> | PO-012-00     |                |
|                                                                                                                                                 |                                                                       | REV. N°<br>00 | PÁGINA<br>3/22 |

## **4.2 - Determinação do Fluxo de Eletrólito em Eletrodos de Referência**

### **4.2.1 - Equipamentos e Reagentes**

Adaptador BNC/banana

Aagitador magnético

Aagitador magnético de imersão.

Balança analítica com precisão de 0,0001 g (Mettler AE160)

Balança semi-analítica.

Banho Termostático (Neslab RTE-100)

Barras magnética

Balões de 1000 ml

Becker de 50 ml

Becker de 200 ml

Célula de Condutividade de constante 1 (TOA)

Condutímetro com resolução de 0,01 uS/cm (Digimed CD-21)

Cronômetro com precisão de 0,01 segundos

Eletrodo combinado de prata(Metrohm 6.0404.100)

Frasco lavador

Navícula de pesagem

Paquímetro

Pipeta descartável de 3ml

Seringa de 0,5, 1, 5, 10, e 15 ml

Sistema de Água Ultra-pura (Millipore ou Nanopure)

Suporte e garras

Titulador automático (Metrohm 751 GPD Titrino)

|                                                                                                                                                 |                                                                       |  |                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|------------------------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> |  | PO-012-00                    |
|                                                                                                                                                 |                                                                       |  | REV. N°<br>00 PÁGINA<br>4/22 |

#### **4.2.2 - Reagentes :**

Água destilada deionizada

Cloreto de Potássio (Merck Suprapur) (R1S1F0C0)

Nitrato de prata 0,1 N (R1S2F0C0)

#### **4.3 - Preparação do Padrão de Condutividade**

4.3.1 - Pesar em uma navícula 0,7453 g de cloreto de potássio com precisão de 0.0001 g

4.3.2 - Tarar um balão volumétrico de 1000 ml em balança semi-analítica.

4.3.3 - Transferir o máximo possível do sal para o balão sem utilizar água.

4.3.4 - Lavar a navícula com água destilada deionizada recolhendo-a para o balão até se obter 1000 g de solução.

4.3.5 - Agitar e guardar a solução.

Esta solução é o padrão de calibração do Condutímetro e o valor de sua condutividade a 25 °C é 1408 µS/cm.

#### **4.4 - Padrões de Cloreto de Potássio.**

4.4.1 - Pesar em uma navícula 1,0000 g de Cloreto de Potássio.

4.4.2 - Transferir para o balão de 1000 ml com água destilada deionizada.

4.4.3 - Avolumar para 1000 ml (solução A).

4.4.4 - Seringar 1 ml da solução A para um balão de 1000 ml.

|                                                                                                                                                 |                                                                       |  |                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|------------------------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> |  | PO-012-00                    |
|                                                                                                                                                 |                                                                       |  | REV. Nº<br>00 PÁGINA<br>5/22 |

4.4.5 - Avolumar para 1000 ml com água destilada deionizada (Padrão de 0,001 g/l de KCl).

4.4.6 - Seringar 5 ml da solução A para um balão de 1000 ml.

4.4.7 - Avolumar para 1000 ml com água destilada deionizada (Padrão de 0,005 g/l de KCl).

4.4.8 - Seringar 10 ml da solução A para um balão de 1000 ml.

4.4.9 - Avolumar para 1000 ml com água destilada deionizada (Padrão de 0,010 g/l de KCl).

4.4.10 - Seringar 15 ml da solução A para um balão de 1000 ml.

4.4.11 - Avolumar para 1000 ml com água destilada deionizada (Padrão de 0,015 g/l de KCl).

#### **4.5 - Procedimento de calibração do Condutivímetro**

4.5.1 - Colocar em um becker de 200 ml , 100 ml da solução padrão de calibração.

4.5.2 - Levar esta solução para o banho termostático previamente calibrado para 25 oC.

4.5.3 - Esperar estabilização da temperatura da solução.

4.5.4 - Em um outro becker de 200 ml, adicionar mais 100 ml da solução padrão para ser usada como solução de rinsagem antes da calibração.

4.5.5 - Estabilizada a temperatura da solução, ajustar no condutivímetro, o botão coeficiente de temperatura para 2,2% / oC.

4.5.6 - Setar a escala de 2000  $\mu$ S/cm.

|                                                                                                                                                 |                                                                       |  |                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|------------------------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> |  | PO-012-00                    |
|                                                                                                                                                 |                                                                       |  | REV. Nº<br>00 PÁGINA<br>6/22 |

4.5.7 - Imergir a célula de condutividade, previamente lavada, primeiro na solução rinse e depois na solução de calibração.

4.5.8 - Esperar estabilização da leitura e acertar o valor para 1408  $\mu\text{S}/\text{cm}$  no botão da constante de célula.

#### **4.6 - Determinação da Condutividade dos Padrões de Cloreto de Potássio**

4.6.1 - Colocar em beckeres de 200 ml, 100 ml de água destilada deionizada e os padrões de cloreto de potássio de 0,001 g/l, 0,005 g/l, 0,010 g/l e 0,015 g/l, sendo que, também deve-se colocar em beckeres de 200 ml, iguais quantidades de água destilada deionizada e padrões, para uso como soluções de rinsagem.

4.6.2 - Levar estes beckeres para o banho termostático ajustado para 25.0 oC +/- 0,1 oC e esperar estabilização da temperatura.

4.6.3 - Setar a escala de 20,00  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .

4.6.4 - Estabilizada as temperaturas proceder as leituras de condutividade das soluções, começando pela água destilada deionizada e em seguida os padrões de cloreto de potássio em ordem crescente de concentração. Lembrar que antes de qualquer leitura, a célula de condutividade deve ser lavada com água destilada deionizada e em seguida rinsada com a solução a ser medida.

4.6.5 - Estabilizada as leituras de condutividade para cada amostra, anotar os valores para se obter a reta de calibração.

|                                                                                                                                                 |                                                                       |  |                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|------------------------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> |  | PO-012-00                    |
|                                                                                                                                                 |                                                                       |  | REV. Nº<br>00 PÁGINA<br>7/22 |

#### 4.7 - Obtenção da Reta de Calibração para o Cloreto de Potássio.

Os valores de concentrações dos padrões são considerados como X e os valores de condutividade são considerados como Y.

4.7.1 - Obter o seguintes somatórios:

$\Sigma X$  - somatório dos valores de X

$\Sigma Y$  - somatório dos valores de Y

$\Sigma(X^2)$  - somatório dos quadrados dos valores de X

$\Sigma(Y^2)$  - somatório dos quadrados dos valores de Y

$\Sigma(XY)$  - somatório dos produtos de X e Y

4.7.2 - Obter os seguintes termos:

$$M = n.\Sigma(X^2) - (\Sigma X)^2$$

$$N = n.\Sigma(Y^2) - (\Sigma Y)^2$$

$$P = n.\Sigma XY - \Sigma X.\Sigma Y$$

sendo "n" o número de pontos da reta de calibração ( n=5)

4.7.3 - Obter o coeficiente angular "a" pela seguinte fórmula:

$$a = \frac{P}{M}$$

|                                                                                                                                                 |                                                                       |  |                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|------------------------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> |  | PO-012-00                    |
|                                                                                                                                                 |                                                                       |  | REV. Nº<br>00 PÁGINA<br>8/22 |

4.7.4 - Obter o coeficiente linear "b" pela seguinte fórmula:

$$b = \frac{M.\Sigma Y - P.\Sigma X}{n.M}$$

4.7.5 - Para avaliar se realmente os valores obtidos para a reta de calibração, estão alinhados, usar o coeficiente de correlação dado pela fórmula:

$$r = \frac{P}{(M.N)^{1/2}}$$

Este coeficiente deve ser pelo menos maior ou igual a 0,9999.

4.7.6 - Obtido os valores de "a" e "b", determinar a equação de conversão da condutividade em concentração e que apresenta a forma genérica:

$$W = \frac{(C - b)}{a}$$

onde:

C é a Condutividade da solução

W é a Concentração de cloreto de potássio na solução.

|                                                                                                                        |                                                               |               |                |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------|----------------|
| <br>QUIMLAB<br>QUÍMICA &<br>METROLOGIA | Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br>para Medições de pH | PO-012-00     |                |
|                                                                                                                        |                                                               | REV. Nº<br>00 | PÁGINA<br>9/22 |

O coeficiente "b" deve ter valor próximo a condutividade da água destilada deionizada (+/- 0,1  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ).

#### **4.8 - Determinação de Fluxo de Eletrólito para Eletrodos de Referência**

4.8.1 - Completar o nível de eletrólito do eletrodo de referência até o nível da abertura superior, com eletrólito de mesma concentração.

4.8.2 - Caso ocorra cristais de cloreto de potássio junto ao diafragma, estes devem ser removidos e o eletrodo deve ser cheio novamente com mais eletrólito.

4.8.3 - Tampar o eletrodo e deixar descansar por uma hora em uma cuba de repouso.

4.8.4 - Após uma hora retirar o eletrodo da cuba, lavar com água e secar com um papel higiênico.

4.8.5 - Com um paquímetro medir 22 mm a partir do diafragma e fazer uma marca com um lapis.

4.8.6 - Pesar 200 ml de água destilada deionizada em um becker de 250 ml, utilizando balança semi-analítica com precisão de 0,01 g. Considerar a densidade na temperatura que a água se encontra para obter o valor exato da massa de 200 ml.

4.8.7 - Colocar o agitador magnético de imersão no banho termostático

4.8.8 - Introduzir no becker com água uma pequena barra magnética.

4.8.9 - Levar o becker com água para o banho termostático calibrado para 25 oC +/- 0,1 oC e esperar estabilização da temperatura.

|                                                                                                                        |                                                               |               |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| <br>QUIMLAB<br>QUÍMICA &<br>METROLOGIA | Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br>para Medições de pH | PO-012-00     |                 |
|                                                                                                                        |                                                               | REV. Nº<br>00 | PÁGINA<br>10/22 |

4.8.10 - Ligar a agitação magnética e ajustar com um estroboscópio a velocidade de agitação para 900 rpm.

4.8.11 - Após estabilização da temperatura introduzir a célula de condutividade e observar o valor de condutividade para a água destilada deionizada.

O valor medido deve variar em torno de  $\pm 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$  do valor determinado para o coeficiente linear da reta de calibração. Caso não se obtenha este valor repetir 4.8.6 até 4.8.11.

4.8.12 - Lavar o eletrodo de referência a ser avaliado com bastante água destilada deionizada, retirar o excesso de água, mas não secar totalmente o diafragma do eletrodo.

4.8.13 - Anotar o valor de condutividade da água destilada deionizada.

4.8.14 - Imediatamente fixar o eletrodo no suporte e acionar o cronômetro. O nível de água deve ficar na marca dos 22 mm. Esta profundidade foi tomada como referência devido ao suporte que se usou para fixação dos eletrodos.

Caso ocorra um grande salto no valor de condutividade da água após imersão, foi porque o eletrodo de referência não foi bem lavado. Repetir novamente 4.8.6 até 4.8.14.

4.8.15 - Anotar a condutividade e seu respectivo tempo, em intervalos de dois em dois minutos, por trinta minutos consecutivos.

#### **4.9 - Análise de Concentração do Eletrólito Interno**

|                                                                                                                                                 |                                                                       |  |                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> |  | PO-012-00                     |
|                                                                                                                                                 |                                                                       |  | REV. N°<br>00 PÁGINA<br>11/22 |

4.9.1 - Retirar o eletrodo do equipamento e com auxílio de uma pipeta plástica retirar o eletrólito do eletrodo e recolher em um becker de 50 ml.

4.9.2 - Encher o eletrodo com mais eletrólito e deixar em repouso em uma cuba.

4.9.3 - Adicionar em dois beckeres de 250 ml, 150 ml de água e seringar 0,5 ml da solução interna do eletrodo.

4.9.4 - Titular no titulador automático Metrohm E751 com AgNO<sub>3</sub> 0,1N padronizado e utilizando um eletrodo combinado de prata.

4.9.5 - Utilizar os seguintes parâmetros de titulação.

Modo de Titulação GET U

titr.rate 2.00 ml/min

anticip. 0

stop V 99,99 ml

stop pH OFF

stop U OFF

stop EP# OFF

start V .00 ml

start U OFF mV

start slope OFF

EPA U OFF

EPB U OFF

temp. 25 oC

EP crit. 8

|                                                                                                                                                 |                                                                       |  |                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> |  | PO-012-00                     |
|                                                                                                                                                 |                                                                       |  | REV. N°<br>00 PÁGINA<br>12/22 |

Fórmula de cálculo:

$$(EP1 \cdot C01 \cdot C02) / C03; 4; g/l$$

sendo:

C01 = Normalidade do AgNO<sub>3</sub> 0,1N

C02 = Equivalente grama KCl (74.555)

C03 = Alíquota (0.5 ml)

4.9.6 - Obter a média das duas titulações.

#### 4.10 - Interpretação dos dados

4.10.1 - Transformar os valores de condutividade em fluxo com a unidade em ul/min de cloreto de potássio utilizando a seguinte fórmula:

$$F = \frac{(C - b) \cdot V}{a \cdot W \cdot T} * 1000000$$

sendo :

F = Fluxo em ul/min

C = condutividade em uS/cm

b = coeficiente linear da reta de calibração

|                                                                                                                        |                                                               |               |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| <br>QUIMLAB<br>QUÍMICA &<br>METROLOGIA | Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br>para Medições de pH | PO-012-00     |                 |
|                                                                                                                        |                                                               | REV. Nº<br>00 | PÁGINA<br>13/22 |

V = volume de água destilada deionizada em l (0,2 l)

a = coeficiente angular da reta de calibração

W = concentração em g/l de cloreto de potássio

T = Tempo minutos

A unidade de "b" é  $\mu\text{S}/\text{cm}$

A unidade de "a" é  $\mu\text{S}.\text{l}/\text{cm}.\text{g}$

4.10.2 - Obter a média e o desvio padrão para os valores de fluxo obtidos no intervalo de dez a trinta minutos.

#### **4.11 - Conclusão**

A avaliação de fluxo do fluxo de eletrólito, pode ser feita em quantos eletrodos de referência se desejar, ou até se encontrar um eletrodo com o fluxo maior que 0,14 microlitro/minuto, com o qual se avaliará os demais eletrodos de referência.

#### **4.12 - Avaliação da Variação do Potencial de Junção dos Eletrodos de Referência**

##### **4.12.1 - Equipamentos**

Adaptador para conversão BNC/banana

Banho termostático (Neslab RTE-100)

Becker de 200 ml

Cronômetro

|                                                                                                                                                 |                                                                       |  |                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> |  | PO-012-00                     |
|                                                                                                                                                 |                                                                       |  | REV. N°<br>00 PÁGINA<br>14/22 |

pHmetro com resolução de 0,1 mV (Accumet 25)

#### **4.12.2 - Reagentes**

Buffer pH 3,6 - 1,878 g/l de Hidrogenotartarato de Potássio

Buffer pH 4,0 - 10,21 g/l de Hidrogenotartarato de Potássio

Buffer pH 7,0 - 6,294 g/l Monohidrogenofosfato de Dissódico

- 3,600 g/l Dihidrogenofosfato de Potássio

Buffer pH 10,0 - 2,650 g/l de Carbonato de Sódio

- 2,100 g/l de Bicarbonato de Sódio

Buffer pH 11,4 - 43,20 g de fosfato tripotássico monohidratado

- 31,70 g de hidrogenofosfato de Dipotássio

Solução saturada de KCl

OBS: Deve se avaliar a variação do potencial também em amostras de interesses.

#### **4.12.3 - Procedimento**

4.12.3.1 - Colocar 100 ml dos buffers e das soluções a serem avaliada em beckeres de 200 ml.

4.12.3.2 - Levar para o banho termostático, previamente calibrado para 25,0 +/- 0,2 oC e esperar estabilização da temperatura das amostras.

4.12.3.3 - Selecionar um eletrodos de referência, como em 4.8. Quando se testar varios eletrodos de referência, preferir o de maior fluxo.

|                                                                                                                                                 |                                                                       |               |                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> | PO-012-00     |                 |
|                                                                                                                                                 |                                                                       | REV. Nº<br>00 | PÁGINA<br>15/22 |

4.12.3.4 - Conectar o eletrodo de referência, selecionado em 4.8, na entrada para eletrodo de referência .

4.12.3.5 - Conectar o eletrodo de referência a ser testado, com auxílio de um adaptador, na entrada de alta impedância do aparelho.

4.12.3.6 - Introduzir os eletrodos no buffer 7,0 .

4.12.3.7 - Selecionar no pHmetro o modo de medição em mV.

4.12.3.8 - Verificar pressionando o botão "One Point Cal" se o valor setado é 0 mV.

4.12.3.9 - Caso negativo, entrar via teclado o valor 0 mV pressionando a tecla 0 seguida da tecla ENTER.

4.12.3.10 - Esperar estabilizar por dois minutos a leitura.

4.12.3.11 - Observar o valor medido.

4.12.3.12 - Pressionar a tecla "One Point Cal" e introduzir o valor de milivoltagem necessária para zerar o valor medido. Obviamente este valor deve ter o sinal contrário do avaliado acima.

4.12.3.13 - Pressionar ENTER. O pHmetro deve medir 0 mV e caso não se obtenha este valor voltar a 4.12.3.7.

4.12.3.13 - Anulada as diferenças de eletrodos para o buffer pH 7,0, ler os valores em todos os buffers e amostras de produção.

4.12.3.14 - Repetir o processo como descrito acima de 4.12.3.5.

até 4.12.3.13 e anotar valores de variação no potencial de junção para cada eletrodo, em todas os buffers e amostras.

|                                                                                                                                                 |                                                                       |  |                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> |  | PO-012-00                     |
|                                                                                                                                                 |                                                                       |  | REV. N°<br>00 PÁGINA<br>16/22 |

4.12.3.15 - O valor da variação de mV obtida para os buffers e amostras devem ser de 0,0 mV +/-0,2 mV, caso o eletrodo apresente um fluxo normal de eletrólito.

O eletrodo de referência com este valor de variação de potencial de junção, esta em condição de ser utilizado em determinações de pH, pois, não apresenta praticamente nenhuma variação de resposta, as diferentes atividades iônicas, tanto de buffers como amostras.

4.12.3.16 - Eletrodos de referência com variações de potencial de junção maiores que 0,2 mV, não devem ser usados em determinações de pH, mas podem ser recuperados.

### **4.13 - Seleção de Eletrodos de Vidro**

#### **4.13.1 - Equipamentos**

Banho termostático (Neslab RTE-100)

Becker de 200 ml

Cronômetro

pHmetro com resolução de 0,001 u.pH (Accumet 25)

#### **4.13.2 – Reagentes**

Buffer pH 3,6 com valor obtido contra padrões NIST

Buffer pH 4,0 com valor obtido contra padrões NIST

|                                                                                                                        |                                                               |               |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| <br>QUIMLAB<br>QUÍMICA &<br>METROLOGIA | Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br>para Medições de pH | PO-012-00     |                 |
|                                                                                                                        |                                                               | REV. Nº<br>00 | PÁGINA<br>17/22 |

Buffer pH 7,0 com valor obtido contra padrões NIST

Buffer pH 10,0 com valor obtido contra padrões NIST

Buffer pH 11,4 com valor obtido contra padrões NIST

Amostras de interesse com valor obtido contra padrões NIST.

### 4.13.3 – Procedimento

4.13.3.1 - Determinar os valores das soluções acima com buffers NIST, como descrito em PO-001

4.13.3.2 - Colocar 100 ml dos buffer e amostras de produção em beckeres de 200 ml.

4.13.3.3 - Calibrar o pHmetro Accumet 25, em dois pontos de calibração, na respectiva faixa, como descrito em PO-032, seção 4.1 ou 4.2, utilizando o eletrodo de vidro a ser avaliado e o eletrodo de referência avaliado em 4.8

4.13.3.4 - Anotar o tempo necessário para estabilização que deve ser de dois minutos.

4.13.3.5 - Anotar o valor de eficiência que deve estar entre 98% e 102 % do slope teórico.

4.13.3.6 - O valor de slope estando fora dos limites especificados, repetir a calibração e persistindo o valor, o eletrodo de vidro deve ser retirado de uso ou recuperado.

4.13.3.7 - A eficiência estando dentro dos valores determinados, proceder a leitura das amostras de controle e das amostras de produção.

4.13.3.8 - Anotar os valores de pH dos buffers de controle e das amostras de produção após dois minutos.

|                                                                                                                        |                                                               |               |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| <br>QUIMLAB<br>QUÍMICA &<br>METROLOGIA | Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br>para Medições de pH | PO-012-00     |                 |
|                                                                                                                        |                                                               | REV. Nº<br>00 | PÁGINA<br>18/22 |

4.13.3.9 - Repetir este procedimento para cada eletrodo de vidro a ser avaliado.

4.13.3.10 - Os desvios em relação aos valores dos buffers de controle e amostras de interesse devem ser de no máximo  $\pm 0,005$  unidades de pH.

Selecionar os eletrodos de vidro que satisfazem estas condições. Os eletrodos que não apresentarem respostas adequadas devem ser retirados de uso ou recuperados .

#### 4.14- Recuperação de Eletrodos

O Método de Avaliação de Fluxo pode ser usado para avaliar a eficiência da desobstrução do diafragma de um eletrodo de referência por um método qualquer. Para saber que método empregar para limpeza do diafragma é razoável se saber o que pode estar obstruindo. Por exemplo, diafragmas de eletrodos combinados de prata usados em titulações argentimétricas podem ser desobstruídos por imersão, de algumas horas, em hidróxido de amônio 1/1 da solução a 25%. O hidróxido de amônio complexa os haletos de prata, preferencialmente na sequência, cloreto de prata, brometo de prata e mais dificilmente o iodeto, removendo-os do diafragma.

Substâncias orgânicas polarizadas como gelatina, albuminas e proteínas podem ser desobstruídos com uma solução de pepsina/ácido clorídrico ou proteinase K. Quando não for possível descobrir, pode-se recorrer a um leve esmerilhamento do diafragma (lixa 200), que em muitas vezes traz o eletrodo de referência a sua condição normal de uso, aumentando com isto sua vida útil.

|                                                                                                                                                 |                                                                       |  |                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> |  | PO-012-00                     |
|                                                                                                                                                 |                                                                       |  | REV. Nº<br>00 PÁGINA<br>19/22 |

Para rejuvenescimento dos eletrodos de vidro que não apresentam respostas nernstianas, elevados erros alcalinos ou respostas bastantes lentas pode-se usar uma solução de hidrogenofluoreto de amônio a 8% ou uma solução de ácido fluorídrico a 5%.O ácido fluorídrico dissolve a camada de gel envelhecida, deixando uma nova camada de vidro a descoberto dando ao eletrodo as característica iniciais. O eletrodo deve ser mergulhado por 1 minuto nestas soluções e em seguida ser lavado com bastante água e deixar em repouso por uma noite na solução de repouso. Caso o eletrodo não tenha apresentado melhoria de respostas repetir o mesmo processo.

#### **4.15 - Comentários**

Este procedimento de seleção foi baseado em dados experimentais e estatístico, mostrados na monografia intitulada "Variação de Potencial de Junção em Eletrodos de Referência".

### **5 - Avaliação de Eletrodos para Titulações Potenciométricas Ácido Base**

Este item trata da calibração em dois pontos, em pH, para o titulador automático Metrohm E671, sendo também aplicado para a certificação dos pares de eletrodos utilizados nos controles e titulações ácido-base. Tem como objetivo, manter os pares de eletrodos utilizados nas titulações de pH, sempre nas condições adequadas para suas utilizações em análises de

|                                                                                                                        |                                                               |               |                 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| <br>QUIMLAB<br>QUÍMICA &<br>METROLOGIA | Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br>para Medições de pH | PO-012-00     |                 |
|                                                                                                                        |                                                               | REV. Nº<br>00 | PÁGINA<br>20/22 |

acidez e alcalinidade, visando diminuir os desvios provenientes de eletrodos defeituosos nestas análises.

### 5.1 - Procedimento de calibração

- a) - Conectar no titulador o par de eletrodos utilizado.
- b) - Pressionar a tecla MEAS no titulador. O display mostra "Meas pH".
- c) - Pressionar a tecla Prep Steps. O display mostra "t(print) off s".
- d) - Pressionar a tecla ENTER. O display mostra "el. cal. 0/1? 0".
- e) - Pressionar a tecla 1 e ENTER. O display mostra "t cal. 25.0 oC".
- f) - Pressionar a tecla ENTER para aceitar a temperatura de 25 oC. O display mostra "pH (s) 1"
- g) - Acertar a temperatura dos buffers 4,01 e 10,00 para 25 oC.
- h)- Entrar o valor para o buffer pH 4.01 via teclado numérico Nota: Os valores nominais para os buffers são obtidos de acordo com o procedimento PO-001.
- i) - Esperar dois minutos de estabilização e pressionar a tecla ENTER.O display mede o valor em mV do buffer 4,01 e em seguida pede o segundo buffer de calibração e o display mostra "pH(s) 2".
- j) - Introduzir o valor do buffer 10,00.

|                                                                                                                                                 |                                                                       |               |                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|---------------|-----------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> | PO-012-00     |                 |
|                                                                                                                                                 |                                                                       | REV. Nº<br>00 | PÁGINA<br>21/22 |

l) - Esperar dois minutos de estabilização e pressionar a tecla ENTER. O display mede o valor em mV do buffer pH 10,00.

m) - O valor medido estando estável, o titulador imprime os resultados da calibração.

## **5.2 - Resultados**

a) - Os eletrodos que apresentarem um valor de eficiência relativa entre 0,95 e 1,05 são adequados para as titulações automáticas de amostras de produção e amostras de controle.

b) - Para os eletrodos que apresentarem um valor de eficiência relativa fora destes limites, repetir 4.1 a 4.12, e persistindo o resultado substituir o eletrodo problemático.

c) - Reportar os valores obtidos para o par de eletrodos no caderno de eletrodos do laboratório.

|                                                                                                                                                 |                                                                       |  |                               |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|--|-------------------------------|
| <br><b>QUIMLAB</b><br><b>QUÍMICA &amp;</b><br><b>METROLOGIA</b> | <b>Procedimento de Avaliação de Eletrodos<br/>para Medições de pH</b> |  | PO-012-00                     |
|                                                                                                                                                 |                                                                       |  | REV. Nº<br>00 PÁGINA<br>22/22 |

## **6 - Aprovação**

Aprovação : Nilton Pereira Alves.

Função : Químico de Pesquisa e Desenvolvimento

Data : 01/05/2000

## **7 - Lista de Distribuição:**

Arquivo Central

Laboratório Químico

Laboratório de Metrologia Química