

## INFLUÊNCIA DAS CONCENTRAÇÕES DE NaCl E HCl NA DETERMINAÇÃO PRIMÁRIA DE pH PARA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

V. Souza<sup>1</sup>, A. P. Ordine<sup>1</sup>, I. C. S. Fraga<sup>1</sup>, M. A. Getrouw<sup>1</sup>,  
P. P. Borges<sup>1</sup>, J. C. Damasceno<sup>1</sup>, P. R. G. Couto<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial – Inmetro, Diretoria de Metrologia Científica e Industrial – Dimci, Divisão de Metrologia Química – Dquim, Av. Nossa Senhora das Graças 50 – Prédio 4 – Xerém – Duque de Caxias, CEP 25250-020, Rio de Janeiro - RJ, Brasil.

**Resumo:** O pH é um importante parâmetro para o controle do processo de produção de inúmeros insumos e produtos finais da indústria alimentícia, farmacêutica, petroquímica, entre outras. Assim, o uso de soluções tampão certificadas na calibração de medidores de pH é necessário para conferir confiabilidade às medições. Uma das missões da Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro é a certificação de materiais de referência, no caso do pH, soluções tampão, utilizando o sistema primário de medições de pH implantado em 2003. A solução tampão de fosfato com valor nominal de pH igual a 6,865 será a primeira solução a ser certificada, sendo importante para isso o estudo de determinados parâmetros de medição, tais como: concentração de HCl e NaCl, potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl e temperatura. Neste trabalho, a influência de alguns parâmetros na medição exata da grandeza pH é discutida, valendo-se dos resultados obtidos pelo Inmetro com amostras da intercomparação SIM 8.11P, utilizando o sistema primário de medição de pH. Observou-se que a influência dos valores nominais e experimentais das concentrações de NaCl e HCl afetam o valor de pH em 0,33% e 0,11%, respectivamente, em comparação ao valor de consenso da intercomparação, utilizado como valor de referência.

**Palavras chave:** Metrologia química, sistema primário de pH, material de referência.

### 1. INTRODUÇÃO

O Inmetro possui um sistema primário de medição de pH, até o momento, o único da América do Sul, com a finalidade de certificar soluções tampão, gerando materiais de referência certificados para a medição de pH [1]. Em busca do reconhecimento internacional de sua competência técnica, o Inmetro participou de uma intercomparação regional, no âmbito do Sistema Interamericano de Metrologia (SIM), SIM 8.11P, referente à medição de pH em solução tampão de fosfato. Neste exercício, ficou evidente a necessidade

de otimização do sistema para se obter medições mais exatas. Com este intuito, a Dquim realizou estudos sobre a influência de alguns parâmetros para a correta medição de pH. Destacam-se, entre estes, a temperatura do sistema, os potenciais dos eletrodos, a extrapolação à concentração zero do eletrólito suporte da solução tampão, a pureza dos reagentes e a concentração dos eletrólitos.

O objetivo deste trabalho é apresentar o efeito das concentrações de NaCl e HCl no valor nominal do pH, e a estimativa da incerteza desta medição, utilizando o sistema primário de medição de pH. A discussão refere-se aos resultados da medição de pH na solução da intercomparação SIM 8.11P, da qual o Inmetro participou.

O estudo discutido neste trabalho contribuirá para a certificação de material de referência, de acordo com as ISO guias 30 a 35 e a norma ISO/IEC 17025.

### 2. MATERIAIS E MÉTODOS

O sistema primário de medição de pH do Inmetro consiste de doze células eletroquímicas de vidro, denominadas células Harned [2]. Estas células possuem cinco compartimentos, sendo um para comportar o eletrodo padrão de hidrogênio, isto é, platina platinizada ativada com o gás hidrogênio (101.325 Pa), três para a umidificação desse gás e um para comportar o eletrodo de prata/cloreto de prata.

Com o sistema primário de medição de pH determina-se a diferença de potencial entre o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) e o eletrodo de H<sub>2</sub>, ambos imersos na solução contida em cada célula Harned. Três das células contêm solução 0,01 mol·kg<sup>-1</sup> de HCl, e as nove células restantes contêm o material de referência a ser certificado, juntamente com o eletrólito suporte, cloreto de sódio (NaCl), em três concentrações diferentes (0,005; 0,010 e 0,015 mol·kg<sup>-1</sup>), formando três grupos de células com concentrações iguais. As doze células estão imersas em dois banhos termostatizados (seis

células em cada banho). Com as medições de potencial realizadas nas células contendo a solução de HCl, obtém-se o valor do potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl. Este potencial é utilizado no cálculo do valor nominal de pH. O resultado das medições de potencial realizadas nas células contendo a solução tampão é convertido numa grandeza derivada [3] denominada função ácida ( $pa$ ). Esta última é obtida em função da concentração do eletrólito suporte adicionado (NaCl) e extrapolada para a concentração de NaCl igual a zero. Finalmente, com o valor extrapolado da função ácida, calcula-se o valor de pH [4]. Os cálculos necessários à obtenção do valor nominal de pH encontram-se detalhadamente descritos em trabalho anterior [1].

As amostras, para a determinação de pH, de solução tampão de fosfato foram fornecidas pelo Centro Nacional de Metrologia (CENAM), sendo o laboratório organizador (piloto) da intercomparação SIM 8.11P, a Divisão de Materiais Orgânicos deste Instituto. O valor de pH de referência foi um valor de consenso, obtido a partir das medições primárias realizadas em três conceituados Institutos Nacionais de Metrologia: o CENAM (do México), o National Institute of Science and Technology (NIST, dos EUA) e o Physikalische-Technische Bundesanstalt (PTB, da Alemanha). O valor de consenso foi igual a  $(6,8656 \pm 0,0030)$ , a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

O eletrólito suporte adicionado à solução tampão foi cloreto de sódio (NaCl) de grau analítico e pureza 99,5% (Merck). A solução de ácido clorídrico (HCl) foi preparada a partir do reagente de grau analítico (Merck) e água deionizada purificada pelo sistema Millipore (Milli-Q). A concentração desta solução, determinada por titulação coulométrica [5], apresentou o valor de  $(0,00990800 \pm 0,00000030)\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

A preparação dos eletrodos de Ag/AgCl e a platinização dos eletrodos de Pt [1] foram realizadas utilizando-se reagentes de grau analítico (Merck) e água deionizada (Milli-Q). A pureza do gás  $\text{H}_2$  foi 99,99% e anteriormente à ativação dos eletrodos de Pt, que leva aproximadamente 2 horas, foi criada uma atmosfera inerte no interior das células Harned pelo fluxo de gás argônio (Ar) de pureza 99,9%, por cerca de 30 minutos.

Todas as medições foram realizadas a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo a temperatura mantida por dois banhos termostatizados Hart Scientific, e registrada por dois termômetros de resistência (Pt100).

Foram realizados cálculos da estimativa da incerteza de pH, considerando as seguintes fontes de contribuição: extrapolação da função ácida para a concentração de NaCl igual a zero, temperatura de medição, determinação do valor de potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl, medição do potencial nas células, pressão de  $\text{H}_2$ , constante universal dos gases ideais e constante de Faraday. Todas as incertezas

foram calculadas de acordo com o Guia para a Expressão da Incerteza de Medição [6].

### 3. RESULTADOS

A Tabela 1 apresenta os resultados dos valores médios da diferença de potencial medidos na solução de HCl e na solução tampão, adicionada de NaCl em três concentrações diferentes.

Tabela 1. Valores médios da diferença de potencial medidos nas soluções de HCl e tampão, adicionada de NaCl.

Solução	Diferença de potencial (V)
HCl ~ $0,01\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$0,4636259 \pm 0,0000029$
Tampão + $0,005\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaCl	$0,7409896 \pm 0,0000036$
Tampão + $0,010\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaCl	$0,7515557 \pm 0,0000036$
Tampão + $0,015\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ NaCl	$0,7409896 \pm 0,0000036$

A partir dos valores médios da diferença de potencial mostrados na Tabela 1, e considerando os valores nominais das concentrações de HCl ( $0,01\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) e NaCl ( $0,005$ ;  $0,010$  e  $0,015\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), os resultados do cálculo da função ácida ( $pa$ ) em relação à concentração de NaCl são representados pelos três pontos da Figura 1. O ajuste dos pontos por regressão linear é representado pela reta, cuja extrapolação forneceu o resultado de  $pa$  na ausência de cloreto igual a  $(6,9523 \pm 0,0034)$ . O valor de pH calculado a partir deste resultado foi igual a  $(6,8427 \pm 0,0034)$ .

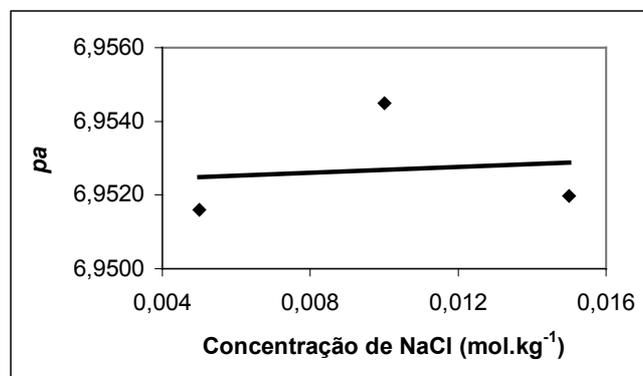


Figura 1. Valores de  $pa$ , calculados utilizando os valores nominais da concentração de NaCl e HCl, em função da concentração de NaCl e ajuste linear dos pontos.

A Figura 2 apresenta os resultados do cálculo da função ácida, com os respectivos ajustes lineares, considerando os valores experimentais das concentrações de NaCl e HCl. Tais valores estão indicados na Tabela 2. A reta (a) da Figura 2 corresponde ao ajuste linear dos resultados de  $pa$  calculada em função dos valores experimentais somente da concentração de NaCl (Tabela 2), mantendo-se a concentração nominal de HCl ( $0,01\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). A reta (b) da Figura 2 indica o ajuste linear dos resultados referentes à  $pa$  calculada a partir

dos valores experimentais, tanto das concentrações de NaCl como da concentração de HCl (Tabela 2).

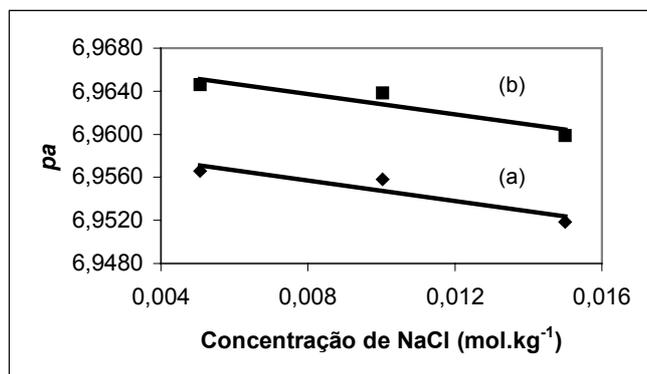


Figura 2. Valores de  $p_a$ , calculados utilizando o valor nominal (a) e experimental (b) da concentração de HCl e os valores experimentais da concentração de NaCl (a) e (b), em função da concentração de NaCl e ajuste linear dos pontos.

Tabela 2. Valores nominais e experimentais da concentração de HCl e dos eletrólitos na solução tampão.

Solução	Concentração (mol.kg <sup>-1</sup> )	
	Valor nominal	Valor experimental
HCl	0,010	0,00990800 ± 0,00000030
NaCl	0,005	0,005058 ± 0,000012
NaCl	0,010	0,010030 ± 0,000013
NaCl	0,015	0,014997 ± 0,000014

A Tabela 3 apresenta os valores de  $p_a$  quando a concentração de cloreto é zero, os valores de pH calculados a partir dos valores extrapolados de  $p_a$ , e os erros experimentais em relação ao valor de referência de (6,8656 ± 0,0030), a 25 °C, para os casos das Figuras 1 e 2.

As contribuições relativas dos parâmetros da estimativa da incerteza de pH estão indicadas nas Figuras 3 e 4. Na Figura 3, os resultados foram calculados considerando-se os valores nominais das concentrações de HCl e NaCl. Na Figura 4, as incertezas relativas indicadas foram obtidas considerando-se os valores experimentais das concentrações de HCl e NaCl. Considerando-se o valor nominal da concentração de HCl e os valores experimentais da concentração de NaCl, as contribuições foram equivalentes às aquelas apresentadas na Figura 4.

Tabela 3. Efeito da concentração de NaCl e HCl na determinação do pH com o sistema primário de medição.

Consideração	Figura	$p_a$	pH	Erro experimental <sup>a</sup>
Valores nominais de NaCl e HCl	1	6,9523 ± 0,0034	6,8427 ± 0,0034	0,33%
Valores experimentais de NaCl e nominal de HCl	2 (a)	6,9595 ± 0,0020	6,8500 ± 0,0022	0,23%
Valores experimentais de NaCl e HCl	2 (b)	6,9675 ± 0,0020	6,8580 ± 0,0022	0,11%

<sup>a</sup>Valor de referência igual a (6,8656 ± 0,0030), a 25 °C.

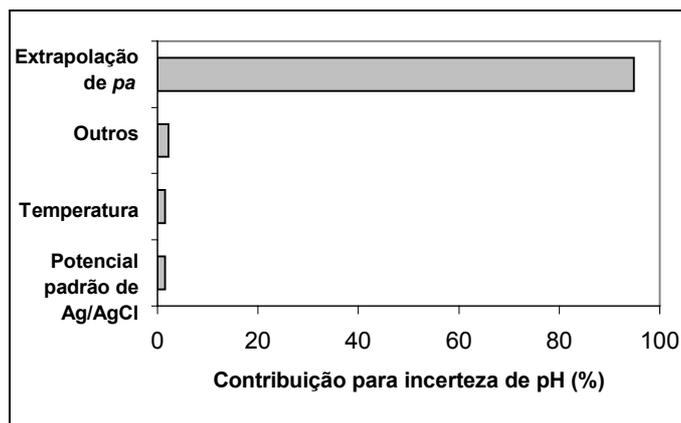


Figura 3. Fontes de incerteza de medição de pH calculadas com valores nominais de concentração de HCl e NaCl.

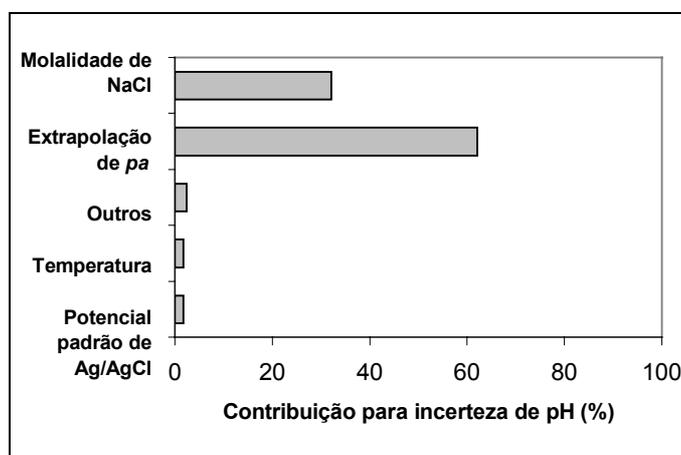


Figura 4. Fontes de incerteza de medição de pH calculadas com valores experimentais de concentração de HCl e NaCl.

#### 4. DISCUSSÃO

Uma importante influência na determinação do pH pelo sistema primário deve-se à pureza dos reagentes e ao conhecimento exato da concentração das soluções. Com os resultados apresentados na Figura 1, o valor de pH de (6,8427 ± 0,0034) foi calculado considerando-se os valores nominais das concentrações de NaCl e HCl. Como pode ser observado na Tabela 3, neste caso, foi obtido o maior erro experimental no valor de pH, igual a 0,33%, considerando o valor de referência.

Analisando a Figura 1, verifica-se uma dispersão significativa dos valores de  $p_a$  em torno da reta de ajuste, obtida pelo método dos mínimos quadrados. O coeficiente de correlação desta reta foi de 0,015, o que não reflete um bom ajuste da reta em relação aos pontos calculados. Assim, a incerteza devido à extrapolação de  $p_a$  foi considerável e majoritária na contribuição da incerteza para a determinação exata do valor de pH, conforme observado na Figura 3. De fato, a contribuição da incerteza devido à extrapolação de  $p_a$  representou 95% na estimativa de incerteza de pH, sendo, 1,5%, a contribuição devido à temperatura de medição; 1,5%, devido à determinação do valor de potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl e os outros 2%, contribuições devido à medição do potencial nas células, à pressão de H<sub>2</sub>, à constante universal dos gases ideais e à constante de Faraday. A contribuição para a incerteza devido às concentrações de NaCl e HCl não foram consideradas neste caso, uma vez que se empregaram, tanto para o NaCl quanto para o HCl, os valores nominais de concentração.

Por outro lado, observa-se, pelas retas da Figura 2, menores dispersões dos pontos em torno das retas, o que revela claramente o comportamento linear de  $p_a$  em função da concentração de NaCl. Os coeficientes de correlação para ambas as retas ficaram em torno de 0,873.

A Figura 4 apresenta as contribuições para o cálculo da estimativa da incerteza de pH incluindo aquelas devido à determinação das concentrações de NaCl e HCl. A contribuição devido ao conhecimento exato da concentração de NaCl representou 32% da incerteza de pH, enquanto que aquela devido à extrapolação de  $p_a$  correspondeu a 62%. As demais incluíram as contribuições devido à temperatura de medição (2%), à determinação do valor de potencial padrão do eletrodo de Ag/AgCl (2%) e outros 2%, devido à medição do potencial nas células, à pressão de H<sub>2</sub>, à constante universal dos gases ideais e à constante de Faraday. Para o cálculo de incerteza do potencial do eletrodo padrão de Ag/AgCl, considerou-se a incerteza da determinação da concentração de HCl, porém a sua contribuição foi insignificante, em função do método empregado de titulação coulométrica na determinação da concentração de HCl [5]. Conforme indicado na Tabela 2, a incerteza da concentração de HCl dada pelo método coulométrico é da ordem de  $10^{-8}$  mol·kg<sup>-1</sup> e considerando esta incerteza, observa-se um acréscimo de apenas 0,5% no valor da contribuição relativa do potencial do eletrodo padrão de Ag/AgCl na estimativa de incerteza de pH, quando se compara os dados contidos na Figura 4 com aqueles na Figura 3.

Com os resultados apresentados, evidencia-se a elevada influência das concentrações em questão sobre a determinação de pH. Pode-se afirmar que a confiabilidade da determinação de pH com o sistema primário depende das concentrações exatas de NaCl e HCl. De fato, quando foram utilizados os valores

experimentais das concentrações de NaCl (Tabela 3), observou-se que o erro experimental do pH em relação ao valor de referência diminuiu de 0,33% (valores nominais de concentração) para 0,22%. Além disso, a determinação exata da concentração da solução de HCl investigada aprimorou ainda mais o resultado, que neste caso apresentou o menor erro experimental: apenas 0,11% (Tabela 3). Neste caso, a titulação coulométrica mostrou grande importância na determinação da concentração de HCl [5].

Vale destacar que a concentração de NaCl foi obtida a partir da adição gravimétrica do eletrólito às soluções amostra [7], levando-se em conta ainda a pureza do sal, seu peso molecular [8], e a fração mássica de água na solução tampão. Este último parâmetro foi importante para o cálculo da concentração do eletrólito em mol·kg<sup>-1</sup>, seguindo a definição de molalidade, em que a concentração é calculada dividindo-se o número de moles do soluto na solução, pela massa de água, expressa em quilograma [9].

Além do aprimoramento do resultado de pH em relação ao seu valor nominal, o emprego dos valores experimentais das concentrações de NaCl e HCl também contribuíram para a redução no valor da incerteza do pH. Como se observa na Tabela 3, a incerteza do pH diminuiu de 0,034 para 0,022 unidades de pH, quando se considerou os valores nominais e experimentais, respectivamente, das concentrações de NaCl e HCl.

## 5. CONCLUSÕES

O sistema primário de medição de pH mostrou-se satisfatório na medição de pH de soluções tampão de pH igual a 6,865 com amostras da intercomparação SIM 8.11P. Neste trabalho, o efeito das concentrações do eletrólito suporte adicionado à solução tampão e da concentração de HCl mostraram ser de grande importância na determinação exata do valor de pH, reduzindo-se o erro experimental de 0,33% a 0,11% nos valores de pH, ao utilizar, respectivamente, os valores nominais e experimentais das concentrações de NaCl e HCl.

Como consequência, o emprego de metodologias adequadas na determinação das concentrações exatas de HCl e NaCl corroboram para uma medição confiável utilizando o sistema primário de medição de pH.

Por fim, este estudo contribuiu para a otimização do sistema primário de medição de pH, possibilitando a certificação de solução tampão de pH 6,865 com uma maior confiabilidade. Dessa maneira, o Inmetro cumpre uma das suas missões que é a de prover a rastreabilidade às medições de pH, através da produção e certificação primária de materiais de referência.

## AGRADECIMENTOS

À FINEP (Convênio Inmetro/FINEP CT Verde Amarelo nº 22.02.0465.00 e convênio 01.03.0383.00), ao CNPq e ao Inmetro pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS

[1] V. Souza, I. C. S. Fraga, M. A. Getrouw, P. P. Borges, "Implantação do Sistema Primário de Medição de pH na Divisão de Metrologia Química do Inmetro", CD do Metrologia 2003 – Metrologia para a Vida, Recife, 2003.

[2] H. S. Harned, B. B. Owen, "The physical chemistry of electrolytic solutions", *Reinhold Publishing Corporation*, New York, USA, 1958.

[3] "Vocabulário Internacional de Termos Básicos e Genéricos em Metrologia (VIM)", Inmetro, Senai, CNI, 3ª edição, Rio de Janeiro, 2003.

[4] R. P. Buck, S. Rondinini, A. K. Covington, F. G. K. Baucke, C. M. A. Brett, M. F. Camões et al., "Measurement

of pH. Definitions, standards, and procedures (IUPAC recommendations 2002)", *Pure Appl. Chem.*, vol. 74, pp. 2169-2200, 2002.

[5] P. P. Borges, M. A. Getrouw, I. C. S. Fraga, V. Souza, "A coulometria como método primário de análise da concentração de ácido clorídrico", CD do Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica – SIBBE, Teresópolis, 2004.

[6] "Guia para a Expressão para Incerteza de Medição", ABNT, Inmetro, 3ª edição brasileira em língua portuguesa, Rio de Janeiro, 2003.

[7] M. Máriássy, L. Vyskocil, A. Mathiasoná, "Link to the SI via primary direct methods", *Accred. Qual. Assur.*, vol. 5, pp. 437-440, 2000.

[8] D. R. Lide, "Handbook of Chemistry and Physics", *CRC Press*, New York, USA, 2000.

[9] H. Galster, "pH measurement: fundamentals, methods, applications, instrumentation", *VCH Publishers*, New York, USA, 1991.