

# CONFIABILIDADE METROLÓGICA DE ALGUMAS SOLUÇÕES TAMPÃO UTILIZADAS PARA A MEDIÇÃO DE pH

Isabel Cristina Serta Fraga, Paulo Roberto G. Couto, Renato Vargas Ribeiro e Vanderléa de Souza

Divisão de Metrologia Química do Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (Inmetro) e-mail : [dquim@inmetro.gov.br](mailto:dquim@inmetro.gov.br)

## RESUMO

A grande maioria dos problemas atuais relativos à saúde, meio-ambiente e controle de produtos industriais, demandam cada vez mais de um número maior de amostras a serem analisadas e em níveis de concentração cada vez menores, destacando, assim, a crescente necessidade de garantia e controle de qualidade das medições em química.

A medição de pH é realizada mundialmente, em larga escala, em laboratórios químicos, bioquímicos, industriais e hospitalares, e ainda, universidades e centros de pesquisas, constituindo assim, provavelmente a medição de utilização mais ampla, dentre as técnicas instrumentais empregadas em química.

É importante assinalar que a maioria das reações bioquímicas e microbiológicas são favorecidas em faixas de pH determinadas, requerendo medições em todas as etapas dos processos. Estas medições tornam-se indispensáveis, especialmente quando se trata de produtos destinados ao consumo humano, abrangendo alimentos e bebidas, medicamentos e produtos de higiene pessoal.

Através das medições de pH de diferentes soluções tampão comercializadas, em âmbito nacional, pôde-se fazer estudos comparativos entre seus valores nominais informados nos rótulos com os determinados em pHmetro, calibrado com um simulador de pH/mV, este rastreado a um multímetro, previamente calibrado pela Divisão de Metrologia Elétrica do Inmetro.

Neste estudo, foram considerados como parâmetros de influência, temperatura, estabilidade e tempo de exposição ao ar da solução, em condições ambientais controladas. E os resultados, cujas incertezas das medições, calculadas de acordo com o ISO GUM, mostraram que os valores se encontravam próximos àqueles informados pelos fabricantes (incertezas inferiores a 3,5%).

## INTRODUÇÃO

Os problemas atuais (saúde, meio ambiente, desenvolvimento e controle de produtos industriais e de novos materiais, etc.) demandam cada vez mais de amostras a serem analisadas e em níveis de concentração cada vez menores, destacando, assim, a crescente necessidade de garantia e controle de qualidade das medições em química.

A medição de pH em soluções aquosas é uma rotina nos laboratórios relacionados à análises químicas analíticas, sendo importante em vários campos de aplicação, auxiliando nas áreas da saúde humana, controle e proteção ambiental, através do controle de efluentes das indústrias, ecologia, biotecnologia, etc.<sup>(1), (2)</sup>. Esta última, tendo grande destaque atualmente, principalmente quando se trata do controle biológico de pragas e clonagem de seres vivos, projeto GENOMA onde a correta medição do pH é uma ferramenta imprescindível.

Partindo-se do exposto acima, é enorme a exigência do mercado industrial atual por medições confiáveis e reprodutíveis do valor de pH<sup>(3)</sup> que assegurem a qualidade dessas análises e/ou produtos.

Para evitar repetições de análises, insatisfação e reclamações de clientes ou eventualmente encargos e multas, ou outras conseqüências que podem advir de resultados errados, o laboratório deve proporcionar os meios que demonstrem a eficiência de seu desempenho. Uma delas, é através da utilização de soluções padrão certificadas, estas são as evidências objetivas de um sistema para a garantia da qualidade.

A rastreabilidade é o pré-requisito para comparabilidade e uniformidade das medições. No caso das determinações de pH, a rastreabilidade é obtida através de soluções padrão certificadas de grande estabilidade. A definição de pH consiste em :

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+},$$

onde  $a$  corresponde à atividade dos íons  $\text{H}^+$  em solução aquosa.

Por aproximação, recomendado pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*, de 1986) para a definição de escalas de pH<sup>(4)</sup>, considera-se que para soluções diluídas a atividade torna-se igual a concentração em mols de íons  $\text{H}^+$  na solução.

A IUPAC de 1997 tem desenvolvido novos conceitos referentes ao pH, porém ainda estão sendo avaliados no mundo todo<sup>(5)</sup>.

O equipamento necessário para a medição de pH consiste de um eletrodo de referência, um eletrodo indicador e um dispositivo eletrônico (de baixa impedância) para medir o potencial entre os eletrodos. A temperatura dever ser medida com um termopar diretamente conectado ao pHmetro ou um termômetro separado junto ao eletrodo<sup>(6)</sup>. Medições de pH podem estar sujeitas a erros, como incorreta calibração do pHmetro, contaminação das soluções tampão usadas na calibração do

instrumento, efeito da temperatura no eletrodo de referência, deterioração mecânica do sistema de eletrodos, e contaminação do eletrodo de referência, em particular da junção líquida<sup>(6)</sup>. Assim, inúmeros cuidados com a construção do eletrodo de referência e escolha dos tampões a serem usados é de primordial importância para efetuar medições corretas e coerentes de pH.

Internacionalmente, é necessário que exista veracidade, reprodutibilidade e confiança nos dados analíticos observados, para que se possa comparar os valores de pH com laboratórios de outros países<sup>(2)</sup>.

O objetivo deste trabalho foi estudar a confiabilidade metrológica de algumas soluções tampão utilizadas para a medição de pH, estabelecendo assim critérios e procedimentos homogêneos para garantir a qualidade das medições de pH, e proporcionando aos laboratórios, universidades e outros, as orientações necessárias para que o desempenho dos mesmos atenda aos requisitos fundamentais da metrologia.

## **EXPERIMENTAL**

### **Condições ambientais no laboratório**

A DQUIM dispõe de uma infra-estrutura laboratorial adequada, isolamento anti-vibratório, protegida de interferências mecânicas e eletro-magnéticas, dotada de climatização e instalações físicas que atendem as exigências de normas internacionais.

### **Equipamentos e Reagentes**

As medições de pH nas diferentes soluções tampão foram realizadas em um pHmetro 713 Metrohm (precisão de  $\pm 0,001$  em pH), acoplado com um Pt 100 Metrohm (calibrado na Divisão de Metrologia Térmica do Inmetro), o pHmetro foi calibrado com um simulador de pH/mV 773 Metrohm, e este calibrado por um multímetro 6<sup>1/2</sup> dígitos 34401A Agilent, calibrado com padrões primários na Divisão de Metrologia Elétrica do Inmetro.

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico (pró-análise). A água utilizada na preparação das soluções tampão foi purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore).

As soluções tampão utilizadas para calibração do pHmetro foram preparadas com hidrogênio ftalato de potássio (SRM 185g) (0,05mol/kg) (NIST) para pH= 4,005, com fosfato dihidrogênio de potássio (SRM 186-I-f) (NIST) e fosfato de hidrogênio de disódio (SRM 186-II-f) (NIST) (0,025mol/Kg) para pH=6,860 e com tetraborato de sódio decahidratado (SRM 187d) (0,01mol/kg) para pH=9,182.

## Metodologia

A metodologia<sup>(7), (8), (9)</sup> empregada consistiu basicamente nas técnicas tradicionais de medição de pH, iniciando com a preparação das soluções tampão, através da pesagem dos sais padrões primários adequados para cada pH (4,005; 6,860 e 9,182) desejado, com aferição posterior por um pHmetro, usando-se os eletrodos de pH e de referência.

Os eletrodos foram lavados com água purificada e imersos nas primeira solução tampão de pH, em seguida, o procedimento de lavagem, sendo os mesmos imersos nas segunda solução tampão de pH e o pHmetro foi ajustado ao segundo valor de pH.

Uma nova lavagem dos eletrodos foi realizada, sendo imersos nas soluções tampões a serem estudadas. Para cada nova medição de pH, os eletrodos devem ser cuidadosamente lavados com água purificada.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho apresenta o estudo da confiabilidade metrológica de algumas soluções tampão comercializadas no Brasil e que são utilizadas em diferentes laboratórios para a calibração do pHmetro para a realização de inúmeras medições de pH.

A realização destas medições foi inicialmente feita com a calibração de um medidor de pH, por comparação com um simulador de pH/mV, calibrado por meio de um multímetro, por sua vez, calibrado anteriormente, com padrões primários.

Após estas calibrações, foram realizados os cálculos de incerteza combinada e expandida e os resultados encontrados para o padrão (simulador de pH/mV) utilizado no processo de medição de pH, com as diversas fontes de incertezas (tabela 1), apresentaram a incerteza expandida de  $U=0,002$  (nível de confiança de 95%,  $k=2$ ).

Tabela 1 – Resultados dos cálculos da incerteza do padrão

Fonte	Valor	Distribuição	Divisor	Coefficiente de sensibilidade	Incerteza
Multímetro/Certificado e Repetição	$1,4 \times 10^{-5} \text{ mV}$	Normal	2	16,92306	0,00012
	0,000003mV	Normal	$\sqrt{5}$	16,92306	0,000022
Cte. de Faraday	10 C/mol	Retangular	$\sqrt{3}$	$6,24 \times 10^{-5}$	0,00036
Cte. dos Gases	0,001 J/K/mol	Retangular	$\sqrt{3}$	$7,2 \times 10^{-1}$	0,0000042
Temperatura	0,1°C	Normal	2	$2,01 \times 10^{-2}$	0,001
Incerteza combinada		Normal			0,00107
Incerteza expandida		Normal			0,002 (95%, $k=2$ )

A incerteza expandida do padrão foi usada para os cálculos e o conhecimento da incerteza expandida do processo de calibração do pHmetro, que foi de  $U=0,008$  (nível de confiança de 95%,  $k=2$ ), conforme mostrado na tabela 2, usado nas leituras das várias soluções tampão, processo este, o mesmo utilizado na rotina dos laboratórios que realizam medições de pH.

Tabela 2 – Resultados dos cálculos da incerteza da calibração

Fonte	Valor	Distribuição	Divisor	Coefficiente de sensibilidade	Incerteza
Padrão	0,0021	Normal	2	1	0,00107
Solução tampão (1)	0,005	Normal	2	1	0,0025
Solução tampão (2)	0,005	Normal	2	1	0,0025
Repetição	0,00057	Normal	$\sqrt{3}$	1	0,00033
Curva de calibração	0,0005	Normal	2	1	0,0005
Incerteza combinada		Normal			0,0037
Incerteza expandida		Normal			0,008 (95%, $k=2$ )

As medições de pH em algumas soluções tampão pH=4,0; 7,0 e 9,0 foram realizadas em comparação de seus valores nominais informados nos rótulos com os determinados em um pHmetro, na temperatura ambiente de  $21,0 \pm 1^\circ\text{C}$ . Para as soluções tampão pH=4,0, os resultados encontrados mostraram-se próximos àqueles informados nos rótulos pelos fabricantes, pois as incertezas apresentaram-se inferiores à 3,5%.

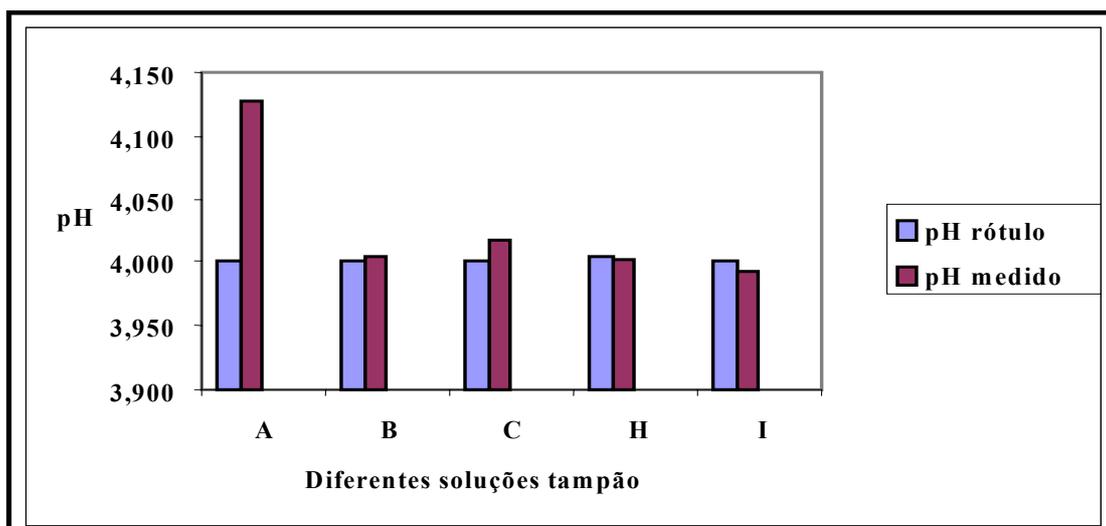


Figura 1. Resultados de medições em algumas soluções tampão pH=4,0

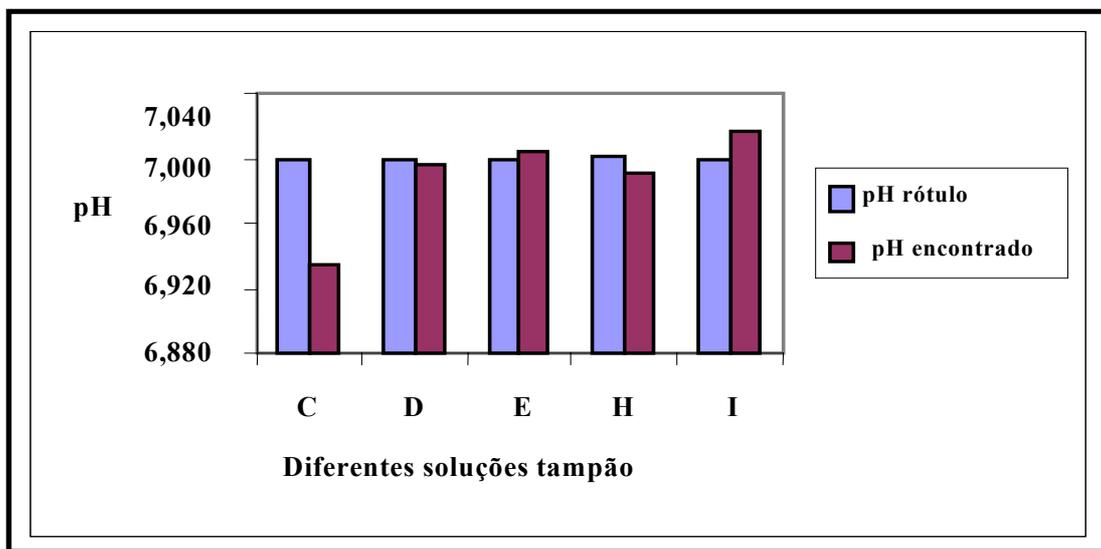


Figura 2. Resultados das medições em algumas soluções tampão pH=7,0

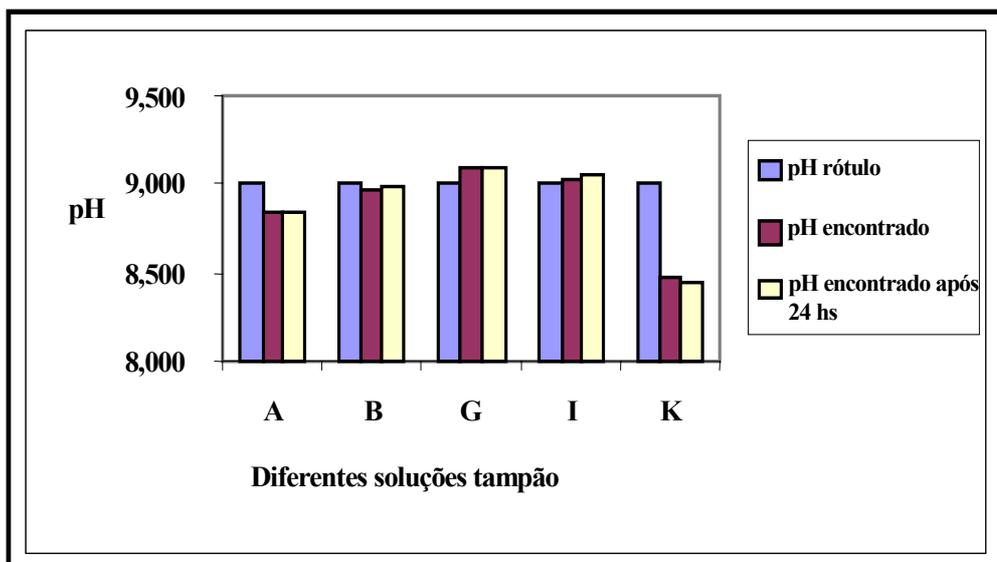


Figura 3 - Resultados das medições em algumas soluções tampão pH=9,0

### Referências bibliográficas

- 1.- J. Giner, A practical reference electrode, J. Electroch. Soc. ,(1964) 376-377.
- 2.- P. Spitzer, Reference materials for pH and electrolytic conductivity, Eurachem/Eurolab Sym., Berlin.
- 3 - D. J. G. Ives, G. J. Jans, Reference Electrodes, New York: Academic Press, 1961, 649 p
- 4.- A. K. Covington, R. G. Bates, R. A. Durst, International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl. Chem. 57:3, (1985) 531-542.
- 5.- P. Spitzer, Traceable measurements of pH, International Conference on Metrology, Jerusalem, Israel, 16-18 May (2000).
- 6.- Nata – National Association of Testing Authorities, Australia, Technical Note, July 21 (1995).
- 7.- norma DIN 19268,
- 8.- ASTM E70-90
- 9.- norma BS 3145.