

Eléctrodos Selectivos de Iões - Eléctrodo de Vidro

Eléctrodos Medidores de pH

- Eléctrodo de Vidro é o eléctrodo selectivo de iões mais comum, utilizado para medir a concentração hidrogeniônica e, consequentemente, o pH.
- O eléctrodo combinado integral, num só recipiente, o eléctrodo de vidro (indicador) e os dois eléctrodos de referência



Métodos Electroanalíticos

Eléctrodos Selectivos de Iões

Eléctrodos Selectivos de Iões - Eléctrodo de Vidro

Medição de pH com um Eléctrodo de Vidro

O potencial é gerado pela diferença de $[H^+]$ ao longo da membrana de vidro.



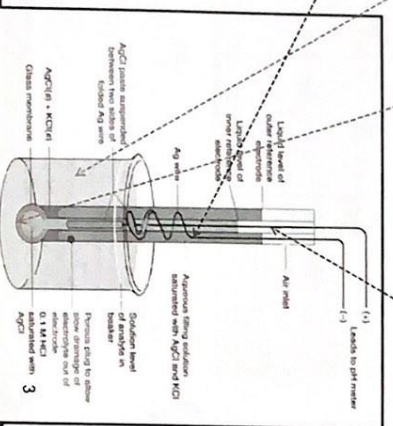
REF 1 (externo)

E_1

E_2

REF 2 (interno)

Eléctrodo de referência || Solução a analisar | Eléctrodo indicador



BETTER MINDS

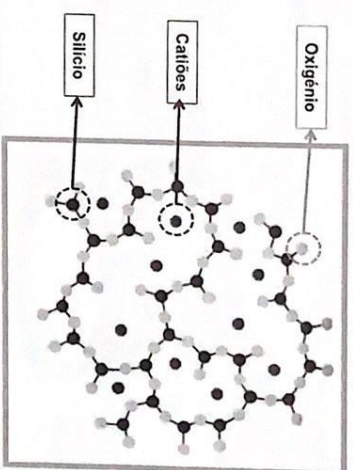
Eléctrodos Selectivos de Iões - Eléctrodo de Vidro

Estrutura da membrana de vidro

Chave da selectividade do eléctrodo: membrana de vidro

Rede tridimensional de SiO_4^{4-} com catiões

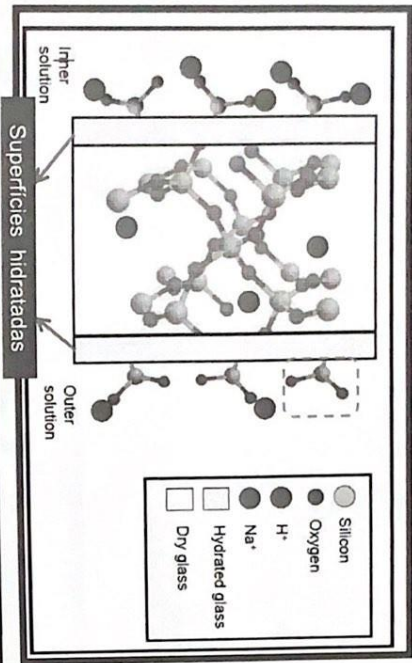
Ex: Corning 15 - SiO_2 72 %, Na_2O 22 %, CaO 6 %



Electrodes Selectivos de Iões - Electrodo de Vidro

Camada superficial do vidro consiste em grupos fixos de SiO^- neutralizados por iões Na^+

Quando o electrodo é mergulhado em água, ocorre uma troca de iões Na^+ por iões H^+



5

Electrodes Selectivos de Iões - Electrodo de Vidro

Estrutura da membrana de vidro

A hidratação da membrana é necessária ao bom funcionamento do electrodo, ocorrem reacções de troca iónica à superfície:

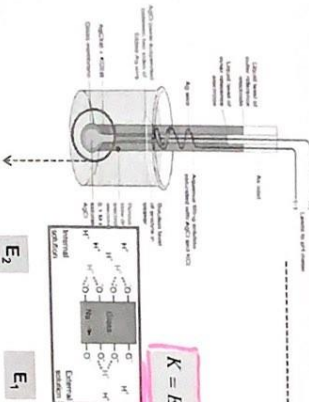


$$E_{\text{cel}} = K + S \log a(\text{H}^+)_{\text{ext}} \rightarrow \text{obtida}$$

$$E_{\text{cel}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{gl}}$$

β - Contabiliza o desvio do decive experimental em relação ao decive teórico de Nernst

$$K = E_{\text{ref}} (\text{int}) - E_{\text{ref}} (\text{ext}) + \beta \frac{RT}{2F} \log a(\text{H}^+)_{\text{int}} + E_{\text{gl}}$$



$$E_{\text{teórica}} = E_1 - E_2 = \beta \frac{RT}{2F} \log \frac{a(\text{H}^+)_{\text{ext}}}{a(\text{H}^+)_{\text{int}}}$$

quando tenho um potencial $\neq 0$, a parede externa vai se modificar
 $E_{\text{cel}} = K - (0.0592) \text{pH}$
 T = 85°C
 deduzo $\leftarrow S \rightarrow$ deduzo experimental

7

Electrodes Selectivos de Iões - Electrodo de Vidro

Estrutura da membrana de vidro

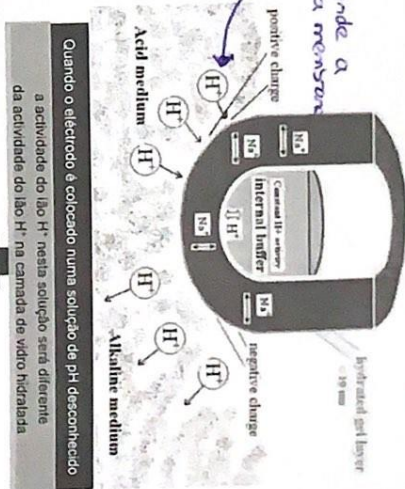
H^+ tende a entrar na membrana

antes de qualquer fecho, devo mergulhar a membrana em H_2O

A hidratação da membrana é necessária ao bom funcionamento do electrodo, ocorrem reacções de troca iónica à superfície:

• Evita a parede externa que a interna do electrodo, km de estar hidratada.
 os electrodos não podem ser armazenados secos!

• pH ácido $\rightarrow$ devota concentração de H^+
 • A membrana se responde a K^+ , H^+



Quando o electrodo é colocado numa solução de pH desconhecido a actividade do H^+ nesta solução será diferente da actividade do H^+ na camada de vidro hidratada

Aparecimento de uma diferença de potencial entre a superfície da membrana e a solução

A grandeza do potencial vai depender da diferença das actividades

O mesmo acontece na superfície interna da membrana devido à hidratação desta pela solução de HCl interna

Indique que factores conduzem ao aparecimento do potencial assimétrico.

- Na dedução anterior, assumimos que o grau de hidratação da superfície interna e da externa era idêntico. Vários factores podem contribuir para o potencial de assimetria.
- Os fabricantes ao construir a membrana de vidro, o exterior é sujeito a uma chama. Isto pode resultar numa superfície externa com uma estrutura ligeiramente diferente da interna. Consequentemente, pode haver um nº de sítios diferente para os iões H^+ penetrarem e a actividade do H^+ na camada interna e externa pode ser diferente
- A superfície externa é mais sujeita a ataques mecânicos e físicos durante a sua utilização, o que pode conduzir a que o $E_{\text{ext}} \neq E_{\text{int}}$ se modifique ao longo do tempo.
- O grau de hidratação da superfície externa modificar-se-á se o electrodo se for utilizado por um longo tempo.
- Se o vidro não for uniforme em termos de composição, pequenas diferenças de potencial podem ser estabelecidas devido a zonas de alto ou baixo teor em Na^+ .
- Vídeo contendo impurezas, podem induzir diferenças de potencial.

Como é impossível prever o E_{assim}
 Necessário calibrar frequentemente electrodo com soluções padrão.

calibração

8

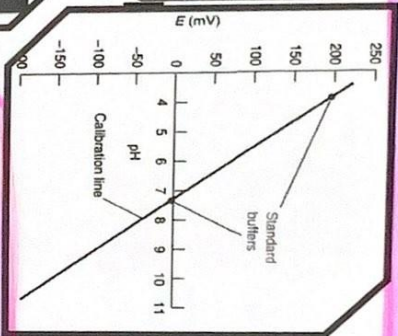
Electrodos Selectivos de Iões - Electrodo de Vidro

- Em que se baseia o electrodo de vidro para se medir pH?
- Na solução iónica do elemento

CALIBRAÇÃO

Um electrodo de pH, antes de ser usado, deve ser calibrado com 2 ou mais soluções tampão

O potencial medido está relacionado com o pH



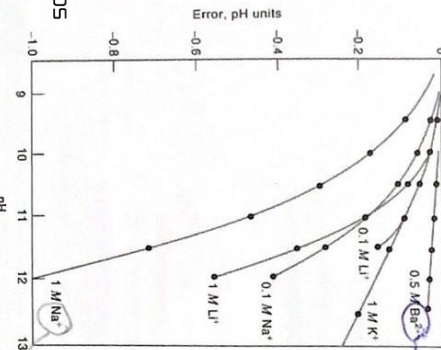
Em que condições vai a membrana [Na⁺]?
→ Soluções alcalinas

- A membrana tem interesse numa actividade de cálcio.

9

Electrodos Selectivos de Iões - Electrodo de Vidro

O erro alcalino será o mesmo numa solução de NaOH ou numa solução de KOH?



Erro do electrodo de pH com membrana de vidro Corning 015 em soluções fortemente alcalinas com diferentes iões

- O erro que interfere mais é o que vem da água.
- Tem de toda a membrana, tem de ver o material em que vai fazer as feições.

11

Electrodos Selectivos de Iões - Electrodo de Vidro

- A membrana é seletiva para iões H⁺.

A membrana responderá a outros iões?

Na⁺?

- O que acontece se a concentração Na⁺ for elevada e a de H⁺ baixa?
- Produz valores de pH mais baixos ou mais elevados que os reais?



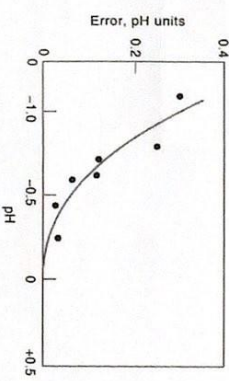
O pH vai ser mais baixo quando comparado com o valor real

Erro para valores de pH > 9
Se o Na₂O do vidro for substituído por Li₂O então o K_{Na} será muito menor

10

Electrodos Selectivos de Iões - Electrodo de Vidro

Ocorrerá um erro considerável para soluções muito ácidas?



Erro do electrodo com membrana de vidro Corning 015 em soluções de HCl

- Em soluções muito ácidas, a actividade da água é menor que 1 (solvente o ião H⁺).
- A actividade do ião H⁺ diminui, a leitura do pH aumenta/diminui?

12

MEMO BÁSICO

$[H^+]$ básico

Solução NaOH 0,1M

$[Na^+] \gg [H^+]$



interage com a membrana

$[H^+]_{exp} > [H^+]_{referencia}$



Na^+ interage com a membrana



pH mais baixo

Electrodos Selectivos de Iões - Electrodo de Vidro

Erros nas medições

- ▶▶▶ **Erro alcalino**
Para $[H^+]$ baixas, o electrodo responde ao Na^+ e o pH aparente é mais pequeno do que o verdadeiro pH
- ▶▶▶ **Erro ácido**
Para $[H^+]$ elevadas, o pH medido é mais alto do que o verdadeiro.
- ▶▶▶ **Padrões**
As medições não podem ser mais exactas que os padrões (40,01)
- ▶▶▶ **Potencial de Junção**
Se a composição iónica entre o analito e o tampão forem diferentes, o potencial de junção será diferente resultando num erro.
- ▶▶▶ **Hidratação do vidro**
Um Electrodo seco não responde a H^+
- ▶▶▶ **Temperatura**
A calibração precisa de ser feita à mesma temperatura da medição
- ▶▶▶ **Limpeza**
Contaminação da sonda causa uma flutuação na leitura até ser devidamente limpa ou equilibrada com a solução do analito

13

Electrodos Selectivos de Iões - Membrana Líquida / Polimérica

Electrodos de membrana líquida/polimérica

- ▶▶▶ **Baseados em troca iónica e transportadores neutros**
Membranas feitas de um polímero orgânico hidrofóbico impregnado com uma solução orgânica viscosa, contendo um **ionóforo**, isto é um **permutador de iões** ou **ligando capaz de se ligar selectivamente ao analito**
- ▶▶▶ O mesmo efeito pode ser conseguido por imobilização dos compostos selectivos, a certos iões, em membranas de cloreto de polivinilo (PVC)

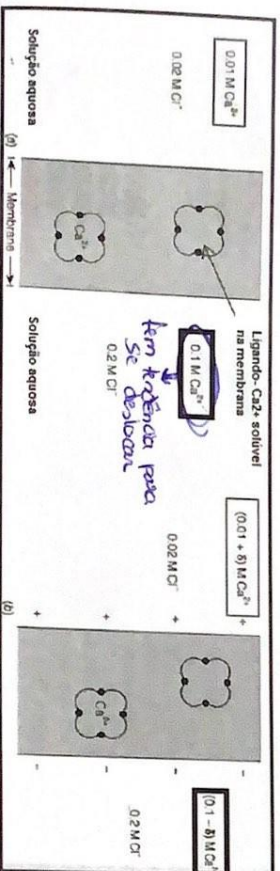
O ionóforo determina a especificidade do electrodo

14

Electrodos Selectivos de Iões Ca^{2+}

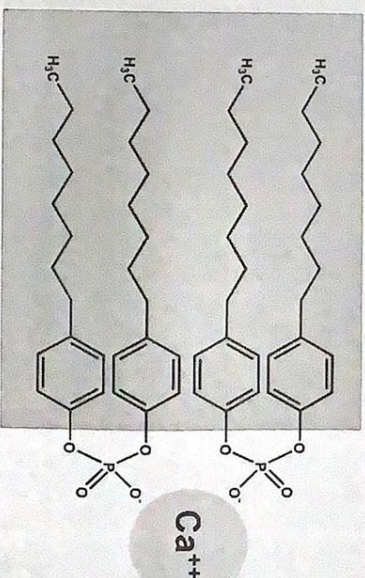
Electrodos de membrana líquida hidrofóbica

- ▶▶▶ Membrana hidrofóbica impregnada com iões de troca hidrofóbica quelantes de Ca^{2+}
- ▶▶▶ A substância chave é um **ligando**, designado por **ionóforo**, que é solúvel dentro da membrana e pode ligar-se, selectivamente, ao Ca^{2+}



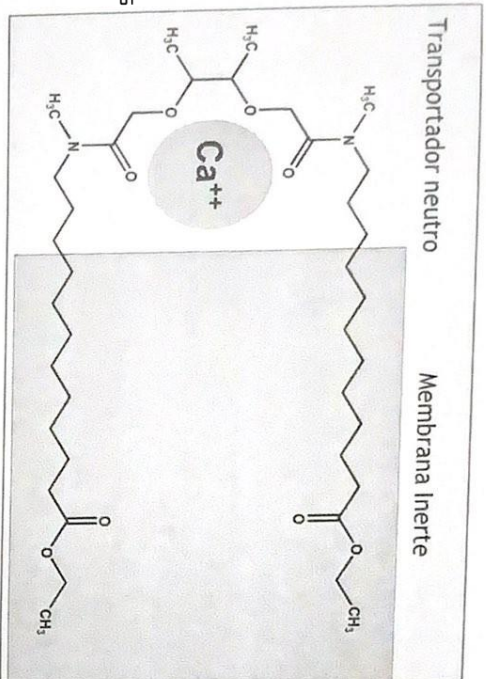
15

Membrana de PVC di-*p*-octylphenyl phosphate



16

Eléctrodos Selectivos de Iões Ca^{2+}



17

Eléctrodos Selectivos de Iões

Table 13.3

Typical Properties of Some Commercial Ion-Selective Electrodes

Electrode	Concentration Range (M)	Principal Interferences*
Liquid-liquid ion exchange electrodes		
Ca^{2+}	10^{-6} – 10^{-3}	Zn^{2+} (3), Fe^{2+} (0.8), Pb^{2+} (0.6), Mg^{2+} (0.1), Na^{+} (0.003)
Cl^{-}	10^{-1} – 10^{-5}	I^{-} (17), NO_3^{-} (4), Br^{-} (2), HCO_3^{-} (0.2), SO_4^{2-} , F^{-} (0.1)
Divalent cation	10^{-6} – 10^{-5}	Fe^{2+} , Zn^{2+} (3.5), Cu^{2+} (3.1), Ni^{2+} (1.3), Ca^{2+} , Mg^{2+} (1), Ba^{2+} (0.94), Sr^{2+} (0.54), Na^{+} (0.015)
BF_4^{-}	10^{-1} – 10^{-5}	NO_3^{-} (0.1), Br^{-} (0.04), OAc^{-} , HCO_3^{-} (0.004), Cl^{-} (0.001)
NO_3^{-}	10^{-1} – 10^{-5}	ClO_4^{-} (1000), I^{-} (20), Br^{-} (0.1), NO_2^{-} (0.04), Cl^{-} (0.004)
ClO_4^{-}	10^{-1} – 10^{-5}	CO_3^{2-} (0.0002), F^{-} (0.00006), SO_4^{2-} (0.00003)
K^{+}	10^{-1} – 10^{-5}	I^{-} (0.01), NO_3^{-} , OH^{-} (0.0015), Br^{-} (0.0006), F^{-} , Cl^{-} (0.0002)
Solid-state electrodes*		
F^{-}	10^{-6} – 10^{-3}	Cs^{+} (1), NH_4^{+} (0.03), H^{+} (0.01), Na^{+} (0.002), Ag^{+} , Li^{+} (0.001)
Ag^{+} or S^{2-}	10^{-6} – 10^{-3}	Maximum level: OH^{-} < 0.1 F ⁻ Hg^{2+} < 10^{-7} M

*Number in parentheses is the relative selectivity for the interfering ion over the test ion (see The Selectivity Coefficient below).

*Interference concentrations given represent maximum tolerable concentrations.

*Gary Christian, Analytical Chemistry, 8th Ed. Wiley

19

Eléctrodos Selectivos de Iões K^{+}

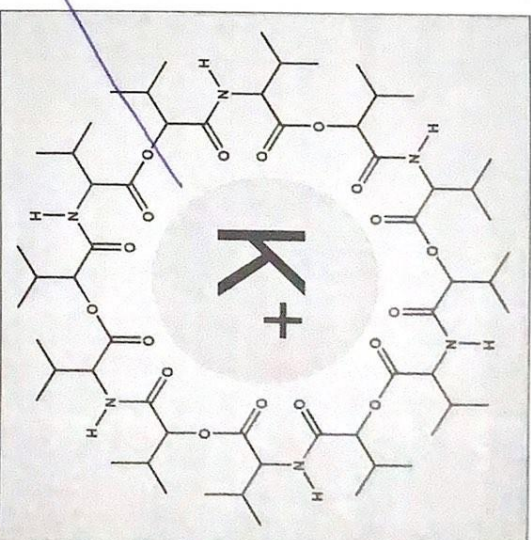
Eléctrodo específico de K^{+} com relevância biológica

▶ Membrana líquida com **valinomicina**, antibiótico com estrutura 3-D rígida contendo poros com dimensões muito próximas das do ião K^{+} desidratado

A valinomicina serve como transportador neutro do ião

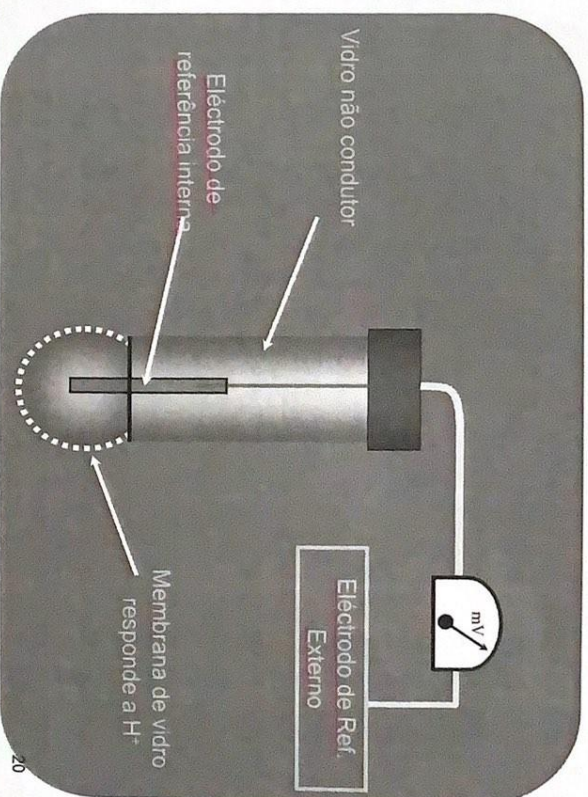
▶ Sensibilidade 10 x superior para o K^{+} vs Na^{+}

altamente seletivo



18

Eléctrodos Selectivos de Iões H^{+}



20

Electrodos Selectivos de Iões - Sensor de gases - CO₂

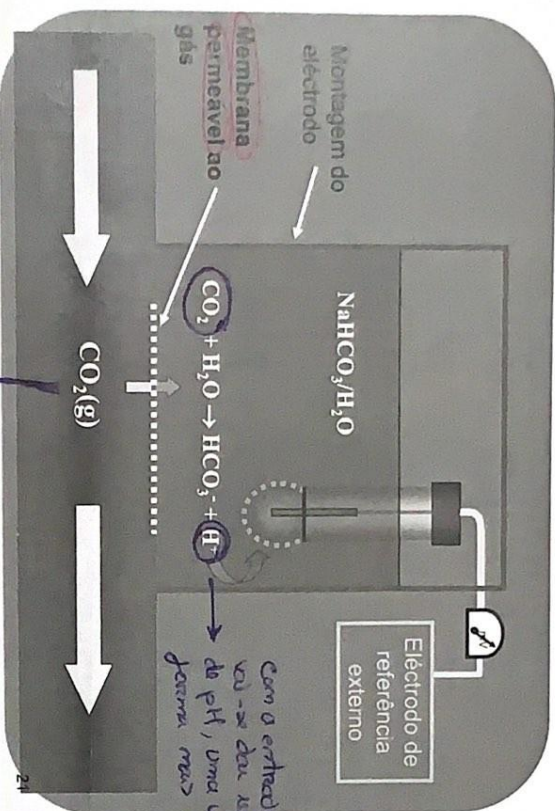


Table 11.4 Representative Examples of Gas-Sensing Electrodes

analyte	inner solution	reaction in inner solution	ion-selective electrode
CO ₂	10 mM NaHCO ₃ 10 mM NaCl	CO ₂ (aq) + 2H ₂ O(l) ⇌ HCO ₃ ⁻ (aq) + H ₃ O ⁺ (aq)	glass pH ISE
HCN	10 mM KAg(CN) ₂	HCN(aq) + H ₂ O(l) ⇌ CN ⁻ (aq) + H ₃ O ⁺ (aq)	Ag ₂ S solid-state ISE
HF	1 M H ₃ O ⁺	HF(aq) + H ₂ O(l) ⇌ F ⁻ (aq) + H ₃ O ⁺ (aq)	F ⁻ solid-state ISE
H ₂ S	pH 5 citrate buffer	H ₂ S(aq) + H ₂ O(l) ⇌ HS ⁻ (aq) + H ₃ O ⁺ (aq)	Ag ₂ S solid-state ISE
NH ₃	10 mM NH ₄ Cl 0.1 M KNO ₃	NH ₃ (aq) + H ₂ O(l) ⇌ NH ₄ ⁺ (aq) + OH ⁻ (aq)	glass pH ISE
NO ₂	20 mM NaNO ₂ 0.1 M KNO ₃	2NO ₂ (aq) + 3H ₂ O(l) ⇌ NO ₃ ⁻ (aq) + NO ₂ ⁺ (aq) + 2H ₃ O ⁺ (aq)	glass pH ISE
SO ₂	1 mM NaHSO ₃ pH 5	SO ₂ (aq) + 2H ₂ O(l) ⇌ HSO ₃ ⁻ (aq) + H ₃ O ⁺ (aq)	glass pH ISE

Source: Cammann, K. *Working With Ion-Selective Electrodes*, Springer-Verlag, Berlin, 1977.

23

Electrodos Selectivos de Iões - Sensor de gases - CO₂

Electrodos
sensores de gases
Ex. CO₂



$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HCO}_3^-]} = K [\text{CO}_2]$$

Se a quantidade de HCO₃⁻ na solução interna for relativamente elevada, pode considerar-se que a presença do CO₂ (que atravessa a membrana) não vai alterar significativamente a concentração de HCO₃⁻, logo pode ser considerada constante

$$E_{\text{cel}} = K + \beta \cdot 0.0592 \log a(\text{CO}_2)$$

✗ O potencial da membrana é uma função da concentração de gases dissolvidos, sendo a membrana permeável ao analito gasoso e não sendo permeável aos restantes componentes da matriz da amostra.

✗ O analito gasoso ao passar através da membrana reage com a solução interna do electrodo originando espécies cuja concentração possa ser monitorizada pelo electrodo selectivo de iões

- Electrodo de pH rodeado por uma membrana permeável ao CO₂.
- A medida que o CO₂ passa através da membrana e se dissolve na solução interna e o pH varia.
- A variação de pH é uma medida indirecta da concentração de CO₂.

22

Electrodos Selectivos de Iões - Biosensores

Biosensores
Potenciométricos

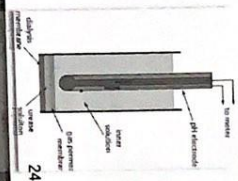
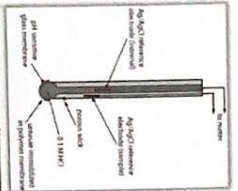
Electrodos selectivos de moléculas

Ex. Ureia, glucose

Estes electrodos têm muita importância em análises bioquímicas. Os mais vulgares são os electrodos de enzimas: a enzima é imobilizada na superfície de um electrodo selectivo de iões. Electrodos de enzimas respondem à concentração de substrato, com a enzima imobilizada, produzindo um ião que pode ser monitorizado com um electrodo selectivo de iões.

As enzimas são específicas nas suas reacções, os métodos analíticos baseados nelas devem ser altamente selectivos.

BETTER MINDS

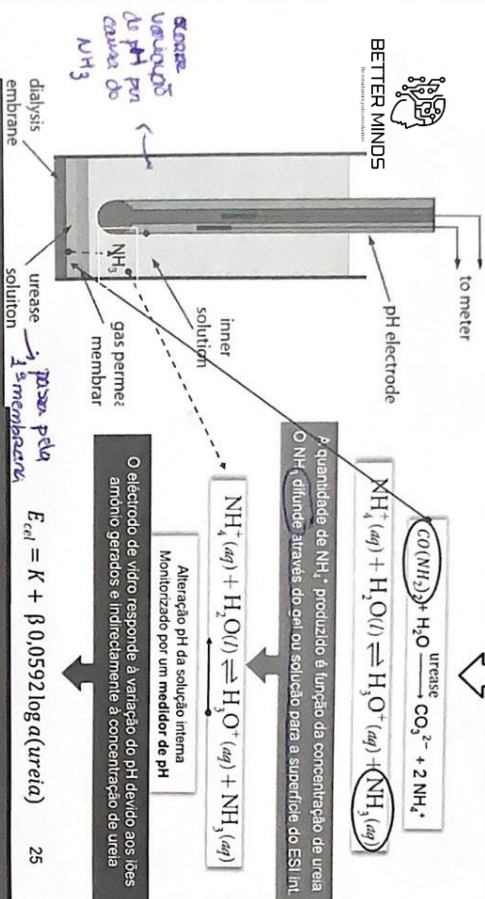


24

Electrodes Selective of Ions – Biosensors

Electrodes selective
para determinar
Ureia

A urease é uma enzima específica que catalisa a hidrólise da ureia



Métodos Potenciométricos – Electrodes selectivos de iões

Um eléctrodo selectivo do ião i , responde também a outros iões devendo essa resposta ser insignificante. A medida da resposta relativa do eléctrodo aos interferentes presentes numa solução, além do ião em análise, denomina-se coeficiente de selectividade.

A diferença de potencial, entrando em consideração o efeito dos iões interferentes, é dada por uma equação derivada da equação de Nernst

$$E = K + \left(\frac{2,303 RT}{z F} \right) \log(C_A + K_{A,I} C_I^{Z_A/Z_I})$$

A membrana destes eléctrodos poderá responder mais ou menos a outros iões (interferentes), diferentes do analito, que estejam presentes na solução. Isto é particularmente verdade se o outro ião for química e fisicamente similar ao ião-analito

Electrodes Selectivos de Iões – Biosensores

Table 11.5 Representative Examples of Potentiometric Biosensors^a

analyte	biologically active phase ^b	substance determined
5'-adenosinemonomophosphate (5'-AMP)	AMP-deaminase (E)	NH ₃
L-arginine	arginine and urease (E)	NH ₃
asparagine	asparaginase (E)	NH ₄ ⁺
L-cysteine	<i>Proteus morganii</i> (B)	H ₂ S
L-glutamate	yellow squash (T)	CO ₂
L-glutamine	<i>Serratia flava</i> (B)	NH ₃
oxalate	oxalate decarboxylase (E)	CO ₂
penicillin	penicillinase (E)	H ₃ O ⁺
L-phenylalanine	L-amino acid oxidase/horseradish peroxidase (E)	I ⁻
sugars	bacteria from dental plaque (B)	H ₃ O ⁺
urea	urease (E)	NH ₃ or H ₃ O ⁺

^a Abbreviations: E = enzyme; B = bacterial particle; T = tissue

Os elétrodos selectivos de iões medem a atividade do ião

Métodos Potenciométricos – Electrodes selectivos de iões

Como poderemos quantificar a interferência de um ião num ESI? Um determinado ESI de Cloretos – Qual dos iões interfere mais, Br ou OH?

Responde 100x menos ao ião OH⁻ do que ao ião Cl⁻

A actividade do Cl⁻ tem o mesmo efeito do que 100x a mesma actividade de OH⁻

$$E_{cel} = K - \frac{RT}{F} \ln[Ci^-] + 0.01 \ln[OH^-]$$

Responde 300x mais ao ião Br⁻ do que ao ião Cl⁻

A actividade do Br⁻ tem o mesmo efeito de 300x a mesma actividade de Cl⁻

$$E_{cel} = K - \frac{RT}{F} \ln[Ci^-] + 0.300 \ln[Br^-]$$

Temos que multiplicar a actividade do ião interferente pelo factor que designamos por Coeficiente de selectividade, $K_{A,I}$

Se principal de interferentes: Br⁻ ou OH⁻

L-glutamine

oxalate

Sarcina flava (B)

$$C(Ce^-) = 3 \times 10^{-3} M \rightarrow E = -200 mV$$

Interferente $\rightarrow$ que concentrações precisam para obter um potencial de $E = -200 mV$

• O íon interfere se tiver uma concentração muito elevada comparando a $3 \times 10^{-3} M$.

$$C(OH^-) = 3 \times 10^{-1} M \rightarrow \text{interfere} \text{ menos}$$

$$C(Ba^{2+}) = 1 \times 10^{-5} M \rightarrow \text{interfere} \text{ mais}$$

$$K_{Ce, OH} = \frac{3 \times 10^{-3}}{3 \times 10^{-1}} = 1 \times 10^{-2} < 1$$

$$K_{Ce, Ba} = \frac{3 \times 10^{-3}}{1 \times 10^{-5}} = 3 \times 10^2$$

Electrodos de membrana - Selectividade

Equação geral inclui contribuição do interferente

$$E_{\text{cel}} = K + \beta \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{[A] + K_{A,I} [I]^{z_A/z_I}}{[I]^{z_A/z_I}} \right)$$

isto se desprezando quando a [interferente] é muito baixa

Coefficiente de Selectividade para o ião I em relação ao ião principal A

Carga dos iões principal e interferente

Coefficiente de Selectividade

razão entre a concentração do analito e do interferente que produzem potenciais de célula, E, idênticos

$$K_{A,I} = \frac{[A]_E}{[I]_E^{z_A/z_I}}$$

$K_{A,I} = 1 \rightarrow$ o electodo responde da mesma forma ao analito e ao interferente

- $K_{A,I} = 0 \rightarrow$? ADS há interferência
- $K_{A,I} < 1 \rightarrow$? interferência interfere pouco
- $K_{A,I} > 1 \rightarrow$? interferência interfere muito

Os coefficients de selectividade são mais usados para calcular níveis de interferência, do que para cálculos em análise quantitativas

29

Exercício 2

Um electodo selectivo de iões fluoreto possui um coefficiente de selectividade $K_{F,OH} = 0,1$.

Qual deverá ser a variação no potencial do electodo quando o pH de uma solução de F^- $1,0 \times 10^{-4}$ M.

passa de 5,5 para 10,5?

$$K_{F,OH} = 0,1$$

$$pH + pOH = 14$$

$$pH = 5,5 + pOH = 14$$

$$pOH = 8,5$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$[OH^-] = 3,162 \times 10^{-9}$$

$$pH = 10,5 + pOH = 14$$

$$pOH = 3,5$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$[OH^-] = 3,162 \times 10^{-4}$$

$$[F^-] = 1,0 \times 10^{-4}$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

$$[F^-] \gg [OH^-]$$

Exercício 1

Considere as medidas efectuadas com um electodo selectivo de iões Pb^{2+} .

Se o potencial de uma solução de Pb^{2+} com concentração $4,1 \times 10^{-12}$ M é igual ao potencial de uma solução de Mg^{2+} com concentração $0,01025$ M.

Qual o valor do coefficiente de selectividade?

$$E = K + \frac{0,0592}{z} \log (C_A + K_{A,I} C_I^{z_A/z_I})$$

$$Pb^{2+} \text{ é o analito}$$

$$K_{A,I} = \frac{C_A}{C_I^{z_A/z_I}}$$

$$K_{A,I} = \frac{4,1 \times 10^{-12}}{0,01025^{2/2}}$$

$$K_{A,I} = 4,010 \times 10^{-10}$$

$$K_{A,I} = 4,010 \times 10^{-10}$$

$$K_{A,I} = 4,010 \times 10^{-10}$$

$$K_{A,I} = 4,010 \times 10^{-10}$$

$$K_{A,I} = 4,010 \times 10^{-10}$$

$$K_{A,I} = 4,010 \times 10^{-10}$$

30

Exercício 3

Quando se utiliza um determinado electodo selectivo de iões potássio para a determinação de K^+ numa gama de concentrações entre 10^{-3} e 10^{-4} M.

Qual a concentração máxima permitida do ião Ag^+ (interferente) para se obter um erro máximo de 10%?

$$K_{K,Ag} = 1,00 \times 10^{-4}$$

$$\text{Erro} < 10\%$$

$$\text{Erro da medição} = \frac{\text{Efeito do I no electodo}}{\text{Efeito do A no electodo}} \times 100 = 100 \times K_{A,I} \times \left(\frac{[I]}{[A]} \right)^{z_A/z_I}$$

$$[K]_{\text{exp}} = [K]_{\text{real}} + K_{K,Ag} [Ag]$$

$$[K]_{\text{exp}} = [K]_{\text{real}} + K_{K,Ag} [Ag]$$

$$[K]_{\text{exp}} = [K]_{\text{real}} + K_{K,Ag} [Ag]$$

$$[K]_{\text{exp}} = [K]_{\text{real}} + K_{K,Ag} [Ag]$$

$$[K]_{\text{exp}} = [K]_{\text{real}} + K_{K,Ag} [Ag]$$

32

Electrodos de membrana - Selectividade

Equação geral

in

$$E_{A,I} = K + \frac{RT}{n} \ln \left(\frac{[A]}{[I]^{z_A/z_I}} \right)$$

Exercício 2

$$pH = 5,5 \rightarrow E(pH = 5,5)$$

$$E = K - 0,0592 \log (4,0 \times 10^{-4} + 0,1 \times 3,162 \times 10^{-3})$$

$$pH = 10,5 \rightarrow E(pH = 10,5)$$

$$E = K - 0,0592 \log (4,0 \times 10^{-4} + 0,1 \times 3,162 \times 10^{-4})$$

$$\Delta E = E_f - E_i$$

$$= K - 0,0592 \log (1,0 \times 10^{-4} + 0,1 \times 3,162 \times 10^{-4}) - K + 0,0592 \log (4,0 \times 10^{-4})$$

$$= -7,06 \times 10^{-3} \text{ V}$$

interferência

para calcular níveis de

29

para ser considerado quando a concentração de $[I]^{z_A/z_I}$ é muito baixa

Carga dos íons principal e interferente

$$K_{A,I} = \frac{[A]}{[I]^{z_A/z_I}}$$

há interferência

interferência interfere muito

Exercício 1

Considere as medidas efectuadas com um eléctrodo selectivo de Pb^{2+}

Exercício 3

Como eu resolvo: $[K^+] = 10^{-4} M \rightarrow [K^+] \oplus$ baixa tem $\rightarrow [K^+] = 10^{-4} M$

$$E_{A,I} = K + \frac{RT}{n} \ln \left(\frac{[A]}{[I]^{z_A/z_I}} \right)$$

$$E = K + \frac{RT}{n} \ln \left(\frac{[A]}{[I]^{z_A/z_I}} \right)$$

$$E_{A,I} = 0,1 M$$

$$E_{A,I} = 0,1 M$$

ml

30

Exercício 3

$I_{Ag} (A)$

Quando se utiliza um determinado eléctrodo selectivo de íons potássio para a determinação de K^+ numa gama de concentrações entre 10^{-3} e $10^{-4} M$

Qual a concentração máxima permitida do ião Ag^+ (interferente) para se obter um erro máximo de 10%?

$$K_{K,Ag} = 1,00 \times 10^{-4}$$

$$E_{erro} < 10\%$$

$$E_{erro} = \frac{E_{medida} - E_{teor}}{E_{teor}} \times 100 = 100 \times \frac{K_{A,I} \times [I]}{[A]}$$

$$[K^+]_{exp} = [K^+]_{real} + K_{K,Ag} [Ag^+] [Ag^+] \times 100$$

$$E_{erro} = \frac{[K^+]_{real} + K_{K,Ag} [Ag^+] - [K^+]_{real}}{[K^+]_{real}} \times 100$$

32

Um eléctrodo selectivo de íons fluoreto possui um coeficiente de selectividade $K_{F,OH} = 0,1$. Qual deverá ser a variação no potencial do eléctrodo quando o pH de uma solução de F^- $1,0 \times 10^{-4} M$ passa de 5,5 para 10,5?

$$pH + pOH = 14$$

$$\Rightarrow 5,5 + pOH = 14$$

$$\Rightarrow pOH = 8,5$$

$$pOH = -\log [OH^-]$$

$$\Rightarrow [OH^-] = 3,162 \times 10^{-9}$$

$$\Rightarrow [OH^-] = 3,162 \times 10^{-9}$$

$$3,162 \times 10^{-9} \ll 1,0 \times 10^{-4} M$$

$$K_{A,I} C_I^{z_A/z_I}$$

32

BETTER MINDS

Exercício 4

Classifique as seguintes afirmações como Verdadeiras ou Falsas.

- A- Os electrodos selectivos de iões respondem a outros iões que não o sob investigação.
- B- Um coeficiente de selectividade com valor elevado indica um ião que interfere muito.
- C- Coeficientes de selectividade é a razão da resposta do ião interferente em relação ao ião sob investigação.

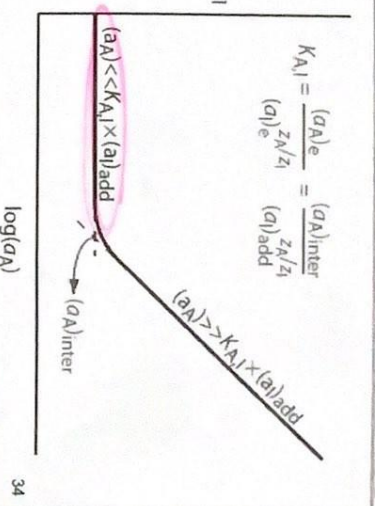
Verdade, porém, essa resposta deve ser insignificante

Falso, um valor mais alto significa que o ião não interfere significativamente com os outros presentes.

Falso, é o contrário: $K_{A,I} = \frac{C_A}{C_I} \frac{z_I}{z_A}$ (?)

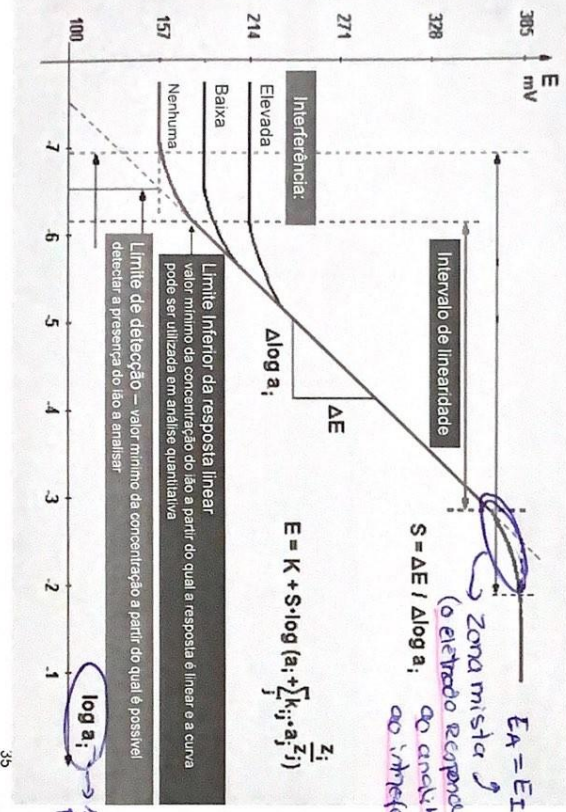
Electrodos de Membrana

- ▶▶▶ Preparar-se a curva de calibração de A na presença de uma actividade fixa do ião interferente (B) - E vs log [Analito]
- ▶▶▶ Duas porções lineares - para cada uma delas, só um dos iões condiciona a variação de E
- ▶▶▶ Ponto de intersecção - $E_A = E_I$



34

Electrodos Selectivos de Iões - Curva de calibração típica



33

Exercício 5

Para uma membrana de vidro comercial Corning 015, o coeficiente de selectividade $K(H^+/Na^+)$ para um determinado medidor de pH é aproximadamente 10^{-11} .

Qual o erro que se espera no pH de uma solução de NaOH 0,05 M?

$$K_{H^+/Na^+} = 10^{-11} \quad \Rightarrow \quad \epsilon_{NaOH} = 100 \times 10^{-11} \times \frac{[Na^+]}{[H^+]}$$

Membrana de vidro comercial mais usada: $\epsilon_{NaOH} = 100 \times 10^{-11} \times \frac{[Na^+]}{[H^+]}$

Corning 015 - 22% Na₂O, 6% CaO e 72% SiO₂ $\Rightarrow \epsilon_{NaOH} = 4456$ (?)

$$pH + pOH = 14 \quad pH = -\log[H^+]$$

$$\Rightarrow pH = 14 - 0,95 \quad \Rightarrow [H^+] = 10^{-13,95}$$

$$\Rightarrow pH = 13,95 \quad \Rightarrow [H^+] = 10^{-13,95}$$

36