

MÉTODOS · VERBETE

Adição padrão: quando a curva de calibração não vale para a sua amostra

Calibrar dentro da própria amostra, para o efeito de matriz se cancelar

Se a matriz da amostra altera a resposta do eletrodo, uma curva construída em padrões limpos descreve outra coisa. A adição padrão contorna isso calibrando dentro da própria amostra, o que faz o efeito de matriz atuar igualmente nos dois lados da conta.

A calibração convencional pressupõe que padrão e amostra se comportam do mesmo jeito diante do eletrodo. Quando a amostra tem composição complexa, viscosidade diferente, força iônica alta ou espécies que competem, esse pressuposto cai, e o erro resultante não aparece na leitura.

A ideia

Mede-se a amostra. Depois adiciona-se um volume pequeno e conhecido de uma solução concentrada do analito, e mede-se de novo. A variação observada informa quanto o eletrodo responde àquela quantidade adicionada, ****naquela matriz específica****. Com isso se calcula a concentração original.

Como padrão e amostra passam a ser a mesma solução, o efeito de matriz atua igualmente nas duas leituras e se cancela.

Cuidados que definem se funciona

- A adição deve ser pequena em volume e alta em concentração, para não diluir a matriz de forma significativa. Alterar a matriz destrói exatamente a vantagem do método.
- A adição precisa produzir variação mensurável. Adicionar pouco demais deixa o resultado dentro do ruído; adicionar demais leva a leitura para fora da faixa útil.
- A resposta deve estar na região linear em ambas as leituras. Fora dela, a relação usada no cálculo não vale.
- Temperatura constante entre as leituras, porque a inclinação depende dela.

Adição padrão corrige efeito de matriz, não corrige interferente específico. Se a amostra contém uma espécie a que o eletrodo também responde, ela continua contribuindo para as duas leituras e o resultado sai errado do mesmo jeito. Para isso a saída é eliminar ou mascarar o interferente.

Variações

- Adição múltipla: várias adições sucessivas, com regressão sobre os pontos. Mais trabalhosa e mais robusta, porque revela desvio de linearidade.
- Adição da amostra ao padrão: usada quando a amostra é escassa ou muito concentrada.
- Adição conhecida como verificação: mesmo em rotina direta, adicionar quantidade conhecida e conferir a recuperação é um teste rápido e barato de que a matriz não está atrapalhando.

Essa última merece destaque: recuperação fora de faixa em uma adição conhecida é o sinal mais simples de que a calibração convencional não está descrevendo a amostra. Vale como controle de rotina mesmo quando não se pretende usar adição padrão como método.

Perguntas frequentes

Quando devo usar adição padrão em vez de curva?

Quando a matriz é complexa, variável ou desconhecida, e não se consegue reproduzi-la nos padrões. Também quando a recuperação de uma adição conhecida sai fora do esperado.

Quanto devo adicionar?

O suficiente para produzir variação claramente acima do ruído, sem sair da faixa linear e sem diluir a matriz. Volume pequeno de solução concentrada.

Adição padrão resolve interferente?

Não. Ela corrige efeito de matriz sobre a resposta, mas um interferente a que o eletrodo responde continua somando nas duas leituras.

Preciso de ajustador de força iônica também?

Em geral sim, pelas mesmas razões da medição direta. A adição padrão trata o que o ajustador não resolve, não substitui o ajustador.

Referências

1. SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 9. ed. Brooks/Cole, 2014. Cap. 21, Potentiometry.
2. HARRIS, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*. 9. ed. W. H. Freeman, 2016. Cap. 14, Electrodes and Potentiometry.
3. MENDHAM, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. J. K. *Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 6. ed. Prentice Hall, 2000.

Hydrocore Analítica Ltda. · CNPJ 37.683.010/0001-89 · Rua Alice Alem Saadi, 111 - Sala 03, Ribeirão Preto/SP - CEP 14096-570

Revisado por Marcos Daniel Bueno Rosa, CRQ IV 04167649 em 2026-07-30. Emitido em 31/07/2026.

Documento **BIB-16B04779E5**, conferível em www.hydrocore.com.br/biblioteca/adicao-padrao-quando-a-curva-nao-vale

Conteúdo sob licença Creative Commons BY-NC 4.0: uso livre para estudo e ensino, com citação da fonte. Uso comercial não autorizado.