

MÉTODOS · VERBETE

Análise direta e indireta: medir o íon, ou medir outro para achar o seu

Por que existem eletrodos de íons que quase ninguém pede diretamente

Na análise direta o eletrodo responde ao próprio analito. Na indireta ele responde a outra espécie, e a concentração desejada vem por relação estequiométrica. A segunda estende o alcance da potenciometria a analitos que não têm eletrodo próprio.

Direta

Calibra-se com padrões do analito, mede-se a amostra com o mesmo preparo, e o resultado sai da curva. É o caminho quando existe eletrodo para o íon, a faixa de trabalho está dentro da região linear e os interferentes estão sob controle.

A vantagem é a simplicidade e a rapidez. A limitação é que ela depende de a curva do padrão descrever a amostra, o que exige matriz semelhante ou ajuste adequado de força iônica.

Indireta

Aqui o eletrodo não responde ao analito, e sim a uma espécie ligada a ele por uma reação conhecida. Mede-se o que o eletrodo enxerga e calcula-se o que interessa.

- Analito sem eletrodo próprio: adiciona-se um reagente que reage com ele, e mede-se o excesso ou o consumo desse reagente com um eletrodo que existe.
- Analito em concentração fora da faixa linear: converte-se em uma espécie que possa ser medida em faixa favorável.
- Analito mascarado pela matriz: transforma-se em outra espécie menos sujeita a interferência.

É essa família de estratégias que explica por que um laboratório mantém eletrodos de íons que raramente aparecem como analito no relatório final: eles são ferramenta de método, não fim em si.

Em análise indireta, o erro se propaga pela estequiometria. Uma incerteza de 2 % na espécie medida pode virar mais que isso no resultado calculado, dependendo da relação molar. O planejamento do método precisa considerar essa amplificação, e não só a exatidão do eletrodo.

Como escolher entre as duas

Situação	Caminho usual
Existe eletrodo para o analito e a faixa é favorável	direta
Não existe eletrodo para o analito	indireta
Concentração abaixo da faixa linear	indireta, ou concentração prévia da amostra
Matriz complexa e desconhecida	adição padrão, direta ou indireta

Note a última linha: matriz difícil não se resolve trocando direta por indireta, e sim mudando a forma de calibrar. É o assunto do verbete de adição padrão.

Perguntas frequentes

Análise indireta é menos exata?

Não necessariamente. Ela acrescenta a etapa da reação e a propagação pela estequiometria, mas pode ser mais exata que uma direta feita fora da faixa linear ou com matriz interferente.

Por que meu laboratório tem eletrodo de um íon que nunca reportamos?

Provavelmente porque ele é usado como indicador em método indireto ou em titulação, e não como analito final.

Posso converter um método direto em indireto?

Sim, e às vezes é o caminho quando a matriz inviabiliza a medição direta. Exige validar a reação, a estequiometria e a propagação de incerteza.

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.
4. BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2. ed. Wiley, 2001.

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-96E16B062B**, conferível em www.hydrocore.com.br/biblioteca/analise-direta-e-indireta-em-potenciometria

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