

SISTEMA DE REFERENCIA DE MEDICIÓN DE pH

Torres M., Reyes A.y Monroy M.

Centro Nacional de Metrología, Laboratorio de Electroquímica,
km 4,5 Carr A Los Cues, Mpio. El Marqués, Qro. MEXICO

Tel. (014) 2110500 ext. 3928, Fax (014) 2110569, mtorres@cenam.mx, areyes@cenam.mx, mmonroy@cenam.mx.

Resumen: El pH es un parámetro que influye en los procesos de producción y en las características de los productos terminados y materias primas en industrias de giros tan diversos como: farmacéutica, alimenticia, metal-mecánica, agrícola y de polímeros entre otras. La mayoría de las mediciones se realizan potenciométricamente con un sistema que incluye un electrodo de vidrio (sensible a los iones hidrogeno). La respuesta del electrodo de vidrio debe conocerse realizando una calibración analítica con Materiales de Referencia, por lo tanto, es indispensable disponer de Materiales de Referencia confiables y con una cadena de trazabilidad clara y valida. El Sistema descrito se emplea para certificar Materiales de Referencia Primarios (MRP), en la magnitud de pH, los cuales son el primer eslabón en la cadena de trazabilidad.

INTRODUCCION

El concepto de pH fue introducido primero como:

$$\text{pH} = -\log c_{\text{H}}$$

donde c_{H} es la concentración del ión hidrógeno (en mol dm^{-3}), y posteriormente se modificó a:

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}}$$

donde a_{H} es la actividad del ión hidrógeno. Dicha actividad puede ser definida sólo conceptualmente ya que no es posible medir la actividad de un solo ión⁽¹⁾. Sin embargo, es internacionalmente aceptado definir el pH operacionalmente^{(2), (3)}, es decir, a partir de la fuerza electromotriz (FEM) de una celda de medición específica. La celda utilizada para asignar los valores de pH a Materiales de Referencia Primarios (MRP) es una celda sin unión líquida en la que el potencial o FEM está descrita por la ecuación de Nernst.

El sistema es trazable a través de instrumentos a los Patrones Nacionales de Temperatura, Presión, Tensión Eléctrica y Masa, cada una de las magnitudes se relaciona con un parámetro fisicoquímico en la expresión del potencial de la celda a partir del cual se calcula el valor de pH. En la figura 1 se muestra un esquema del sistema donde las partes que se identifican con letras son:

- Juego de celdas de vidrio con electrodos de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl) y de platino (Pt/H₂)
- Selector de 24 canales con un potencial de contacto de 5×10^{-6} V por canal
- Multímetro digital de 6½ dígitos de resolución
- Termómetro patrón de resistencia de platino con puente de medición con resolución de 1×10^{-4} K
- Barómetro con 1 Pa de resolución
- Baño termostático con recirculador con una estabilidad de 0,002 °C a 25°C
- Suministro y panel de distribución de gas hidrógeno de 99,995% pureza

- Sistema de cómputo. El sistema de cómputo controla los instrumentos y realiza la adquisición y manejo de datos

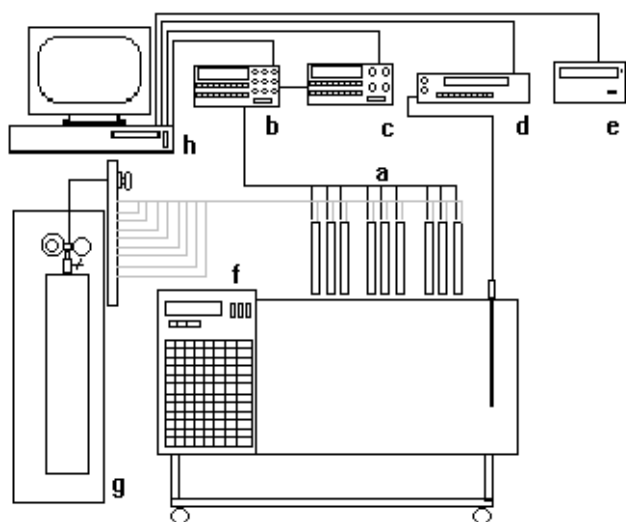


Figura1.- Esquema del Sistema de Referencia para medición de pH

DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA Y OBTENCIÓN DE RESULTADOS

El sistema incluye nueve celdas y cada celda consta de cinco cámaras. En tres de las cámaras el hidrógeno se satura con vapor de agua, otra cámara es para el electrodo de platino (Pt,H₂), esta cámara está conectada a la cámara que contiene el electrodo de plata-cloruro de plata (Ag/AgCl), ver figura 2. Las celdas son utilizadas para determinar el potencial estándar de los electrodos de plata-cloruro de plata y posteriormente para la determinación de la función de

acidez. Para medir la función de acidez las celdas se dividen en tres grupos de tres celdas, cada una se llena con la solución del candidato a material de referencia con una determinada concentración de cloruro de sodio. Las concentraciones de cloruro en las soluciones son $0,005 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ y $0,015 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. A partir de la función de acidez determinada de cada uno de los materiales se obtiene el valor de pH que se establece en el certificado.

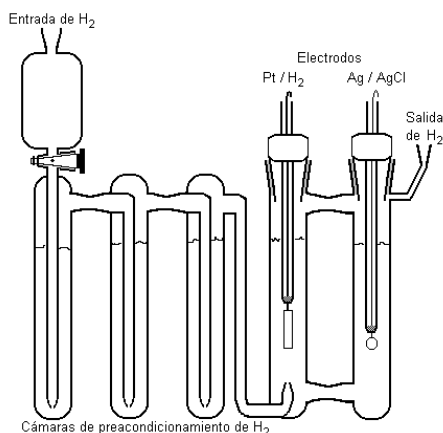
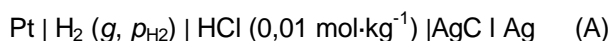


Figura 2.- Esquema de la celda de vidrio

Para una mejor comprensión del proceso de certificación, éste se ha dividido en cinco pasos que no son independientes entre sí pero que marcan de una manera clara la obtención de los valores involucrados en el cálculo final del valor certificado de pH. El proceso se describe tomando en cuenta la propuesta de utilizar dos arreglos de celdas para la obtención de cada valor de la función de acidez.



La FEM de las celdas está dada por:

$$E = E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^q - \left(\frac{RT}{F} \right) \left[\ln \frac{m_{\text{H}} g_{\text{H}} m_{\text{Cl}} g_{\text{Cl}}}{(m^q)^2} \right] - \left(\frac{1}{2} \right) \left(\ln \frac{p_{\text{H}_2}}{p^q} \right) \quad (1)$$

donde:

E es el potencial o FEM de la celda en volts (V).

$E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^q$ es el potencial estándar del electrodo de plata-cloruro de plata en volts (V).

R es la constante de los gases, $8,314510 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

T es la temperatura en Kelvin (K).

F es la constante de Faraday, $96\,485,309 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

m_{H} es la concentración del ion hidrógeno en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

m_{Cl} es la concentración del ion cloruro en $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

γ_{H} es el coeficiente de actividad del ion hidrógeno (adimensional).

γ_{Cl} es el coeficiente de actividad del ion cloruro (adimensional).

m^q es la concentración molal de referencia, $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

p_{H_2} es la presión parcial del hidrógeno en Pascales (Pa).

p^θ es la presión de referencia, $101\,325 \text{ Pascales (Pa)}$.

Las celdas tipo A son usadas para la determinación del potencial estándar de los electrodos Ag/AgCl, mientras que con las configuradas como tipo B se obtiene la función de acidez a partir de la cual se calcula posteriormente el valor de pH. Los cinco pasos a partir de los cuales se determina el valor de pH del material de referencia son:

Paso 1. Determinación del potencial estándar de los electrodos Ag/AgCl.

La ecuación 1 es rearrreglada para obtener

$$E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^q = E + \left(\frac{2RT}{F} \right) \left(\ln(0,01 g_{\pm}) \right) - \left(\frac{RT}{2F} \right) \left(\ln \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^q} \right) \right) \quad (2)$$

donde:

γ_{\pm} es el coeficiente de actividad promedio para el ácido clorhídrico, $0,9042$ a $298,15 \text{ K}$

Las demás variables tienen el mismo significado que en la ecuación 1 y

La FEM de las nueve celdas tipo B se miden junto con la temperatura y la presión atmosférica. Los potenciales estándar para los electrodos de plata-cloruro de plata de las nueve celdas tipo B, pueden ser calculados utilizando la ecuación 2. Su valor medio, el cual es el valor de $E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^q$ para el lote actual de electrodos de Ag/AgCl, es usado en cálculos posteriores.

Paso 2. Determinación de tres valores de la función de acidez.

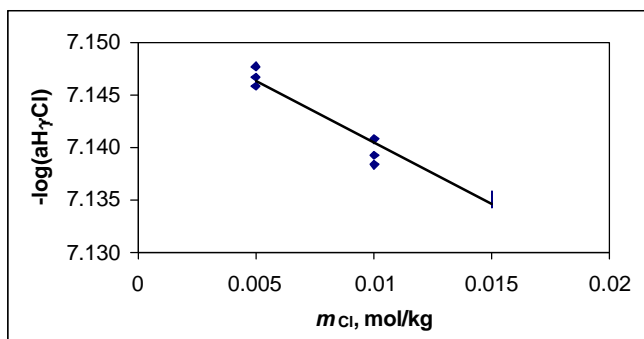
Nuevamente se rearrregla la ecuación 1 para obtener la función conocida como función de acidez

$$-\log(a_{\text{H}} g_{\text{Cl}}) = \left(\frac{F(E - E_{\text{Ag} / \text{AgCl}}^q)}{RT \ln 10} \right) + \log m_{\text{Cl}} - \left(\frac{1}{2} \right) \left(\log \left(\frac{p_{\text{H}_2}}{p^q} \right) \right) \quad (3)$$

Las variables que están representadas en el lado derecho de la ecuación pueden ser medidas directamente. La FEM de los tres grupos de celdas tipo A se miden junto con la temperatura y la presión atmosférica. Los tres grupos de valores de la función de acidez son calculados a partir de la ecuación 3.

Paso 3. Extrapolación de la función de acidez a una concentración cero de cloruros ($m_{\text{Cl}} = 0$).

A partir del grupo de datos obtenidos en el paso 2 el cual contiene nueve valores de la función de acidez a tres diferentes concentraciones de cloruros, podemos calcular el valor límite mediante un análisis de regresión lineal. En la gráfica 1 se muestran resultados de estas mediciones en una solución amortiguadora de fosfatos



Gráfica 1. Gráfica para la extrapolación de la función de acidez.

Paso 4. Cálculo del coeficiente de actividad del cloruro g_{Cl}

Utilizando la convención de Bates-Guggenheim se puede calcular el coeficiente de actividad del ion cloruro bajo la condición límite $m_{Cl} \rightarrow 0$ (es decir, el límite cuando la fuerza iónica total I es igual a la fuerza iónica de la solución amortiguadora sin la presencia del cloruro)

$$\log[g_{Cl}]_{m_{Cl} \rightarrow 0} = \frac{-A \left(\frac{I}{m^q} \right)^{1/2}}{1 + 1.5 \left(\frac{I}{m^q} \right)^{1/2}} \quad (6)$$

Paso 5. Cálculo del pH.

Se resuelve la siguiente ecuación:

$$- \log[a_H g_{Cl}]_{m_{Cl} \rightarrow 0} = - \log a_H - \log[g_{Cl}]_{m_{Cl} \rightarrow 0} = pH(S) + \log[g_{Cl}]_{m_{Cl} \rightarrow 0} \quad (7)$$

Rearreglándola queda:

$$pH = - \log[a_H g_{Cl}]_{m_{Cl} \rightarrow 0} + \log[g_{Cl}]_{m_{Cl} \rightarrow 0} \quad (8)$$

Sustituyendo el valor límite de la función de acidez encontrada en el paso 3 y el valor actual del coeficiente de actividad del ion cloruro encontrado en el paso 4, calculamos el valor de pH de la solución amortiguadora pH(S).

CONCLUSIONES

Este sistema se utiliza para la certificación de los seis Materiales de Referencia Primarios que se establecen en la escala internacional multipuntos^{(2) (3) (4) (5) (6) (7)}, los cuales se listan en la tabla 1.

Para establecer el grado de comparabilidad de las mediciones realizadas con este sistema se ha participado en dos comparaciones internacionales, la primera en el marco del *Comité Consultatif pour Quantite de Matière* (CCQM) y la segunda en el marco del Sistema Interamericano de Metrología (SIM).

Material de Referencia Primario	Concentración, mol·kg ⁻¹	pH de referencia a 25°C
Tartrato de potasio, KHC ₄ H ₄ O ₆	Saturado a 25°C 0,01	3,557 3,639
Citrato de potasio, KH ₂ C ₆ H ₅ O ₇	0.05	3,776
Biftalato de potasio, KHC ₈ H ₄ O ₄	0,05	4,006
Fosfato de potasio monobásico / Fosfato disódico KH ₂ PO ₄ / Na ₂ HPO ₄	0,025 / 0,025 0,0087 / 0,0304	6,863 7,410
Tetraborato de sodio decahidratado, Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	0,01	9,180
Bicarbonato de sodio / Carbonato de sodio, NaHCO ₃ / Na ₂ CO ₃	0,025 / 0,025	10,010

Tabla 1. Materiales de Referencia Primarios establecidos en la escala internacional multipuntos

A través de la optimización del Sistema de Referencia para mediciones de pH, actualmente se ha alcanzado el nivel de incertidumbre reportado para los MRP a nivel internacional^{(7) (8) (9)} que es de 0,005 unidades de pH (k=2).

REFERENCIAS

- [1] Bates RG (1973) Determination of pH. Theory and practice, 2nd. Edn. Wiley, New York.
- [2] International Union of Pure and Applied Chemistry (1976). Commission on Physicochemical Measurements and Standards-Recommended Reference Materials for realization of Physicochemical Properties. Pure & Appl. Chem. 50:1485
- [3] OIML: pH Scale for Aqueous Solutions (1980) International Recommendation No. 54
- [4] Covington AK, Bates RG, Durst RA (1985) Definition of pH scales , standards reference values, measurement of pH and related terminology. Pure & Appl. Chem. 57:531
- [5] NOM-CH-68-1986 Norma Oficial Mexicana (1986). Materiales de referencia- Soluciones operacionales de pH de referencia para la calibración de medidores de pH- Preparación
- [6] NOM-CH-66-1986 Norma Oficial Mexicana (1986). Materiales de referencia- Medición de pH- Solución de referencia de ftalato ácido de potasio
- [7] NOM-Z-55-1986 Norma Oficial Mexicana de Metrología (1986). Metrología- Vocabulario de Términos Fundamentales y Generales
- [8] Kristensen HB, Salomaon A, Kokholm G (1991). International pH Scales and Certification of pH. Anal Chem 63:885
- [9] Pratt KW (1994) J Electroanal Chem 368:67
- [10] Spitzer P, Schmidl (1996) PTB Jahresbericht 1995