

# INFLUENCIA DEL FLUJO DE HIDRÓGENO EN LA INCERTIDUMBRE DEL SISTEMA DE REFERENCIA PARA MEDICIÓN DE pH

Torres, M<sup>1,2</sup> y Godinez, L.A.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup> Centro Nacional de Metrología

km 4,5 Carr A Los Cues, CP. 76241. Mpio. El Marqués, Qro. MEXICO

Tel. (01)4 2110500 ext. 3928, Fax (01)4 2110569, [mtorres@cenam.mx](mailto:mtorres@cenam.mx)

<sup>2</sup> Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.

Parque Tecnológico Querétaro, CP 76700. Mpio. Pedro Escobedo, Qro. MEXICO

Tel. (014) 2116026, Fax (014) 2116001, [lgodinez@cideteq.mx](mailto:lgodinez@cideteq.mx)

**Resumen:** El Sistema de Referencia para mediciones de pH 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. Por esta razón es necesario evaluar de la manera mas completa posible las fuentes de incertidumbre en el proceso de medición. En el arreglo de la celda utilizado en el sistema, la ecuación de Nernst describe el potencial medido. En dicha ecuación la presión de hidrógeno se supone en saturación y en la práctica para saturar la solución de hidrógeno es necesario burbujear un tiempo suficiente. En este trabajo se muestra que el flujo de hidrógeno ya en condiciones de saturación influye en el potencial. También se describen los experimentos realizados y se presentan los resultados que muestran tanto la influencia de dicho flujo en el potencial medido como el impacto en la incertidumbre del sistema. En los resultados se muestra que la diferencia en potencial para flujos de hidrógeno entre 8 y 80 mL/min es de mas de 4 mV, lo cual equivale a una diferencia en pH de casi 0,07 unidades.

## INTRODUCCIÓN

Actualmente el pH se define como:

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

donde  $a_{\text{H}}$  es la actividad del ión hidrógeno. Internacionalmente es aceptado definir el pH operacionalmente<sup>(2), (3)</sup>, 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 la ecuación de Nernst describe el potencial eléctrico o FEM. Este potencial está dado por

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

donde:

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

$E_{\text{Ag}/\text{AgCl}}^{\circ}$  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,  $96\,485,309 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$

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

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

$m^{\circ}$  es la concentración molar de referencia,  $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  ( $m$ )

$\gamma_{\text{H}}$  es el coeficiente de actividad del ion hidrógeno (adimensional).

$\gamma_{\text{Cl}}$  es el coeficiente de actividad del ion cloruro (adimensional).

$p_{\text{H}_2}$  es la presión parcial del hidrógeno en Pascales (Pa).

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

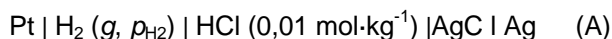
El sistema es trazable a través de instrumentos a los Patrones Nacionales de Temperatura, Presión, Tensión Eléctrica y Masa, cada una de las magnitudes se relaciona con un término fisicoquímico en la expresión del potencial de la celda a partir del cual se calcula el valor de pH. Sin embargo ninguno de dichos términos relaciona directamente la medición del potencial en el sistema a una influencia del flujo de hidrógeno en la celda. A pesar de no existir en la ecuación que describe el sistema un término relacionado a dicho flujo, en este trabajo se

describen experimentos que muestran que la influencia de dicho flujo en el potencial medido existe y que además tiene impacto en la incertidumbre del sistema.

## DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE MEDICIÓN Y ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE

### Descripción del proceso de medición

El proceso de medición para la certificación se puede dividir 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<sup>(4)</sup>. El proceso se describe utilizando los siguientes arreglos de celdas:



En cada paso el sistema incluye nueve celdas y cada celda consta de cinco cámaras(ver figura 1). En tres de las cámaras el hidrógeno se satura con vapor de agua, otra cámara es para el electrodo de platino (Pt,H<sub>2</sub>), esta cámara está conectada a la cámara que contiene el electrodo de plata - cloruro de plata (Ag/AgCl).

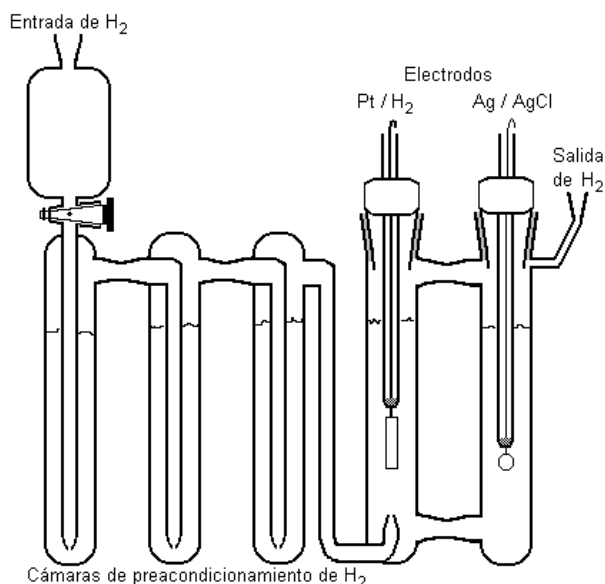


Figura 1.- Esquema de la celda de vidrio

**Paso 1.** Determinación del potencial estándar de los electrodos de plata - cloruro de plata ( $E^{\circ}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$ ).

Las celdas se configuran como tipo A y la ecuación 1 toma la forma

$$E^{\circ}_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = E + \left( \frac{2RT}{F} \right) \ln(m_{\text{HCl}} \gamma_{\pm \text{HCl}}) - \left( \frac{RT}{2F} \right) \ln \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\circ}} \right) \quad (2)$$

donde:

$m_{\text{HCl}}$  es la concentración del ácido clorhídrico, 0,01

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

Se mide el potencial de las nueve celdas así como la temperatura y la presión atmosférica. A partir de la ecuación 2 se calculan los potenciales estándar para los electrodos de plata - cloruro de plata de las nueve celdas. El valor promedio, el cual es el valor de  $E^{\circ}_{\text{Ag}/\text{AgCl}}$  para el lote de electrodos, es usado en los cálculos del paso 2.

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

Las celdas se configuran como tipo B y la ecuación 1 toma la forma conocida como función de acidez

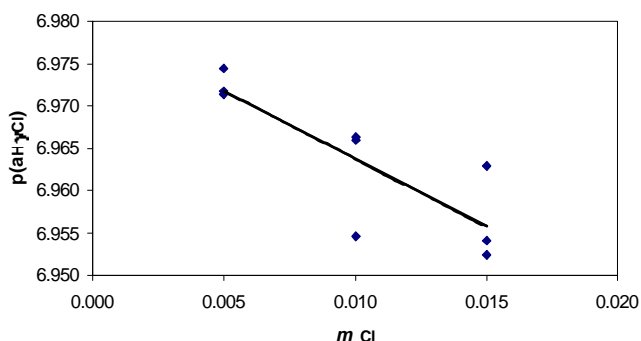
$$-\log(a_{\text{H}} \gamma_{\text{Cl}^-}) = \left( \frac{F(E - E^{\circ}_{\text{Ag}/\text{AgCl}})}{RT \ln 10} \right) + \log m_{\text{Cl}^-} - \left( \frac{1}{2} \right) \log \left( \frac{p_{\text{H}_2}}{p^{\circ}} \right) \quad (3)$$

Para medir la función de acidez las celdas se dividen en tres grupos de tres celdas, cada una se llena con la solución del material de referencia con una determinada concentración de cloruro de sodio. Las concentraciones de cloruro en las soluciones son 0,005 mol·kg<sup>-1</sup>, 0,01 mol·kg<sup>-1</sup> y 0,015 mol·kg<sup>-1</sup>.

El lado derecho de la ecuación contiene variables que pueden ser medidas directamente y se calculan tres grupos de valores de la función de acidez 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.** Función de acidez a tres niveles de concentración de cloruros

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

Utilizando la convención de Bates-Guggenheim<sup>(1), (5)</sup> (ecuación 6) se puede calcular el coeficiente de actividad del ion cloruro bajo la condición límite  $m_{Cl} \rightarrow 0$ , lo cual representa, el límite cuando la fuerza iónica total  $I$  es igual a la fuerza iónica de la solución amortiguadora en ausencia 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.

La función de acidez en la condición límite de concentración cero de cloruros toma la siguiente forma

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

Para calcular directamente el valor de pH a partir de la ecuación anterior tenemos

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

donde se sustituye el valor límite de la función de acidez encontrada en el paso 3 y el valor del coeficiente de actividad del ion cloruro calculado en el paso 4.

**Estimación de incertidumbre**

La ecuación 1 es la expresión general de la medición de potencial con las dos configuraciones de celda utilizadas durante todo el proceso de medición, sin embargo, para identificar las fuentes de manera mas clara y evaluar su contribución se conservará la descripción del proceso de medición con los cinco pasos ya descritos. Todos los valores presentados corresponden a mediciones realizadas a 25°C.

La ecuación 2 representa el proceso de medición realizado en el paso 1, es decir, la determinación del potencial estándar de los electrodos de plata - cloruro de plata. A partir de dicha ecuación se determinan los coeficientes de sensibilidad y la contribución de cada término según la Guía para la expresión de incertidumbre<sup>(6)</sup>. En la tabla 1 se presenta un resumen de las fuentes de incertidumbre, sus coeficientes de sensibilidad y la contribución a la incertidumbre combinada del paso 1.

En el paso 2, el objetivo es determinar la función de acidez y la ecuación 3 es la que describe dicha función. Al igual que en el paso anterior, se pueden resumir las fuentes de incertidumbre y su contribución (ver tabla 2). Cabe resaltar que la incertidumbre de este paso incluye en el segundo renglón de la tabla la incertidumbre del paso anterior, es decir, la del potencial de los electrodos.

Fuente	Estimado	$u_{st}$	Coef. Sens.	Contribución
E, V	0.4642475	2.3E-06	1	2.26E-06
$m_{HCl}$ , mol/kg	0.0099159	2.3E-06	5.1821090	1.20E-05
$p_{H_2}$ , Pa	77750.80	0.95	-1.7E-07	-1.56E-07
T, K	298.15075	5.0E-04	-8.0E-04	-4.03E-07
R, J/mol-K	8.314472	1.5E-05	-2.9E-02	-4.31E-07
F, C/mol	96485.342	3.9E-03	2.48E-06	9.65E-09
$u_{comb}$				1.22E-05

**Tabla 1.** Fuentes de incertidumbre del potencial estándar de los electrodos

Fuente	Estimado	$u_{st}$	Coef. Sens.	Contribución
E, V	0.751517	2.9E-06	16.903525	4.97E-05
E°, V	0.222158	1.2E-05	-	-2.06E-04
$m_{NaCl}$ , mol/kg	0.0050	1.9E-06	86.8580	1.69E-04
$p_{H_2}$ , Pa	77752.19	0.95	-2.8E-06	-2.64E-06
T, K	298.1492	5.0E-04	-3.0E-02	-1.51E-05
R, J/mol·K	8.314472	1.5E-05	-2.9E-02	-4.31E-07
F, C/mol	96485.34	3.9E-03	2.48E-06	9.65E-09
			$u_{comb}$	1.77E-04

**Tabla 2.** Fuentes de incertidumbre de la función de acidez

En el paso 3 se realiza la extrapolación de la línea mostrada en la gráfica 1 para encontrar la ordenada al origen. Dicha ordenada al origen corresponde a la función de acidez en la condición límite de concentración cero de cloruro y con la ecuación 9 se evalúa su incertidumbre. La contribución de esta fuente de incertidumbre se encuentra en la tabla 3.

$$u(b) = \sqrt{\frac{\sum (y_i - b - mx_i)^2}{N - 2} \sum x_i^2}{n \sum (x_i - \bar{x})^2} \quad (9)$$

Fuente	$u_{st}$	Coef. Sens.	Contribución
Función de acidez, $-\log(a_{H^+} \gamma_{Cl^-})$	1.77E-04	1	1.77E-04
Función de acidez en condición límite, $-\log(a_{H^+} \gamma_{Cl^-})_{m \rightarrow 0}$	6.12E-03	1	6.12E-03
		$u_{comb}$	0.006

**Tabla 3.** Fuentes de incertidumbre del valor de pH

El cálculo del coeficiente de actividad del cloruro en la condición límite (paso 4) se realiza en base a la Bates-Guggenheim y por lo tanto se considera que no contribuye este paso a la incertidumbre total de la medición. También cabe resaltar que el paso 5 tampoco contribuye a la

incertidumbre ya que es solamente una operación aritmética que incluye los parámetros calculados en los pasos 2 a 4.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

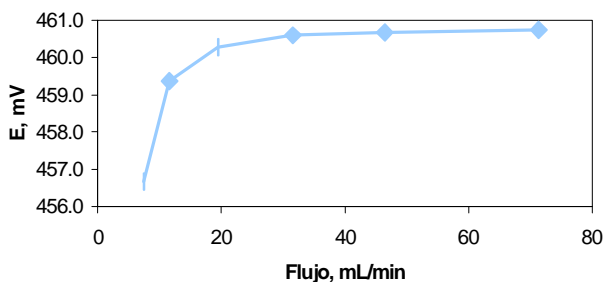
Una vez concluida la estimación de incertidumbre resalta el hecho de que la mayor contribución a la incertidumbre total es la incertidumbre de la ordenada al origen. Este término está relacionado a la variabilidad de los puntos con los que se ajusta la recta para realizar la extrapolación (paso 3).

Considerando que las tres celdas que forman un grupo de la misma concentración de cloruros tienen condiciones equivalentes y aún así muestran una gran variabilidad, se concluye entonces que debe haber otra variable relevante.

Debido a que el ajuste del flujo de hidrógeno en cada celda se realiza de manera visual se decidió estudiar la influencia de dicha variable. Con este objeto, una vez concluido el experimento cuyos resultados se han presentado hasta ahora, se midió el flujo de hidrógeno de cada celda para incluir en el estudio estos valores ajustados visualmente.

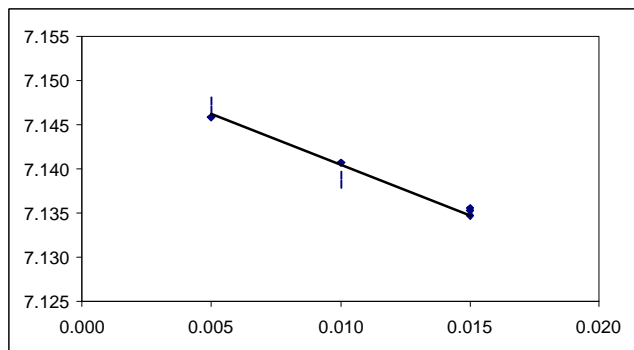
Se realizaron mediciones de potencial en una sola celda conteniendo ácido clorhídrico (configuración A) a diferentes niveles de flujo. Los resultados se muestran en la gráfica 2. Es importante resaltar que la solución se satura de hidrógeno antes de obtener el valor del potencial para cada flujo.

La diferencia en potencial para flujos de hidrógeno entre 8 y 80 mL/min es de más de 4 mV, lo cual equivale a una diferencia en pH de casi 0,07 unidades. Es evidente que esta diferencia en pH es mucho mayor que la esperada para el sistema. Cabe aclarar también que para los niveles de flujo encontrados a partir del ajuste visual, la diferencia de potencial corresponde a una variación de pH de 0,01. Esta última variación es aproximadamente del nivel de la incertidumbre expandida estimada para las mediciones presentadas.



**Gráfica 2.** Influencia del flujo en el potencial

Una vez identificada y evaluada la influencia, se realizaron mediciones para determinar el valor de pH pero ajustando el flujo de hidrógeno a 40 mL/min. Los resultados de los pasos 1 y 2 se muestran en la



gráfica 3.

**Gráfica 3.** Función de acidez a tres niveles de concentración de cloruros con flujo de mL/min

En la tabla 4 se muestra la contribución de la incertidumbre de la ordenada al origen en este nuevo experimento con control de flujo.

Cabe resaltar que al ajustar al mismo flujo todas las celdas, la variabilidad de los resultados de la función de acidez disminuye y que esto repercute en una menor incertidumbre en la ordenada al origen.

Comparando los resultados de las tablas 3 y 4 se concluye que la contribución de la incertidumbre de la ordenada al origen a la incertidumbre total es seis veces menor cuando se ajusta a un solo valor el flujo.

Fuente	$u_{st}$	Coef. Sens.	Contribución
Función de acidez, $-\log(a_{H^+}\gamma_{Cl^-})$	2.20E-04	1	2.20E-04
Función de acidez en la condición límite, $-\log(a_{H^+}\gamma_{Cl^-})_{m \rightarrow 0}$	1.03E-03	1	1.03E-03
		$u_{comb}$	0.001

**Tabla 4.** Fuentes de incertidumbre del valor de pH midiendo con flujo a 40 mL/min

## CONCLUSIONES

Los resultados presentados muestran la influencia del flujo de hidrógeno en el potencial de la celda que se utiliza en las mediciones. Esta influencia puede llegar a ser equivalente a 0,07 unidades de pH.

Se muestra que al ajustar al mismo flujo de hidrógeno todas las celdas, la incertidumbre total es seis veces menor que cuando se realiza un ajuste visual de dicho flujo.

El efecto del flujo de hidrógeno en el Sistema de Referencia para mediciones de pH no se ha reportado y es importante controlar cuidadosamente esta variable ya que se trabaja con un sistema redox donde una de las especies es un gas.

## 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] Kristensen HB, Salomaon A, Kokholm G (1991). International pH Scales and Certification of pH. Anal Chem 63:885
- [5] 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
- [6] GUM: Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM/IEC/IFCCISO/OIML/IUPAC, 1995.
- [7] Pratt KW (1994) J Electroanal Chem 368:67
- [8] Spitzer P, Schmidt L (1996) PTB Jahresbericht 1995