

# pH

## 1. SUMARIO Y APLICACIONES

1. El principio básico de la medida electrométrica del pH se fundamenta en el registro potenciométrico de la actividad de los iones hidrógeno por el uso de un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia, o un electrodo combinado. La fuerza electromotriz (fem) producida por el sistema electroquímico varía linealmente con el pH y puede verificarse por la obtención de una gráfica de pH vs. F.e.m. para diferentes soluciones de pH conocido. El pH de la muestra se determina por interpolación.
2. El método es aplicable a aguas potables, superficiales, y salinas, aguas residuales domésticas e industriales y lluvia ácida.

## 2. LIMITACIONES E INTERFERENCIAS

1. El electrodo de vidrio está libre de interferencias debidas a color, turbidez, material coloidal, oxidantes, reductores o alta salinidad, excepto para interferencias del ion sodio en soluciones de pH mayor de 10; este error se reduce con la utilización de electrodos especiales ("error bajo de sodio, *low sodium error*").
2. Las capas de materiales aceitosos presentes en algunos tipos de aguas pueden disminuir la respuesta del electrodo. Se limpian suavemente con un paño o mediante lavado con detergente y enjuague con agua destilada. Puede ser necesario un tratamiento adicional con HCl 1+9 para remover la película remanente.
3. Las mediciones de pH varían con la temperatura en dos formas: por efectos mecánicos causados por cambios en las propiedades de los electrodos y por efectos químicos producidos por alteración de las constantes de equilibrio. En el primer caso, se incrementa la pendiente de la ecuación de Nernst con el aumento de temperatura y los electrodos requieren de un mayor tiempo para lograr el equilibrio térmico. Este efecto provoca cambios significativos en el pH. Debido a que los equilibrios químicos afectan el pH, los estándares para preparar las soluciones tampón tienen pH específico a la temperatura indicada.
4. Refejar siempre la temperatura a la cual se mide el pH. La mayoría de los instrumentos de medida del pH están equipados con compensadores de temperatura que corrigen los errores del primer tipo, pero la medición sólo puede mostrar el pH a la temperatura de la medida.

## 3. TOMA Y PRESERVACIÓN DE MUESTRAS

1. Las muestras deben ser analizadas inmediatamente, preferiblemente en el campo después de obtener la muestra.
2. Las aguas de alta pureza y las aguas que no están en equilibrio con la atmósfera, están sujetas a cambios cuando se exponen a la atmósfera, por lo cual los frascos de muestra deben llenarse completamente y mantenerse sellados hasta el análisis.

#### 4. APARATOS

1. El instrumento de medida del pH está constituido por un potenciómetro, un electrodo de vidrio, un electrodo de referencia y un mecanismo compensador de temperatura; cuando se sumergen los electrodos en la solución problema se completa el circuito. Muchos medidores de pH pueden realizar lecturas en escalas de pH o de milivoltios; algunos tienen expansión de escala que permite hacer lecturas de 0,001 unidades de pH, pero la mayoría de instrumentos no son tan precisos. Para trabajos de rutina usar instrumentos con exactitud y reproducibilidad de 0,1 unidades de pH en un rango de 0 a 14 y equipados con un compensador de temperatura.
2. Electrodo de referencia, consiste en una semicelda que provee un potencial de electrodo constante; los más comúnmente usados son electrodos de calomel y plata: cloruro de plata. Seguir las recomendaciones del fabricante para el uso y cuidado del electrodo de referencia. Llenar los electrodos no sellados con el electrolito correcto hasta el nivel debido y asegurarse de que la unión esté humedecida.
3. Electrodo de vidrio. El electrodo sensor es un bulbo de vidrio especial que contiene una concentración fija de HCl o una solución tamponada de cloruro en contacto con un electrodo de referencia interno. Los electrodos combinados incorporan los electrodos de vidrio y de referencia en uno solo. Utilizar un electrodo especial de error bajo de sodio, "*low sodium error*", que puede operar a altas temperaturas para mediciones de pH mayores de 10, los electrodos estándar de vidrio producen valores bajos. Para medir pH inferiores a 1 emplear una membrana líquida, los electrodos estándar de vidrio producen valores altos.
4. Vasos. Usar preferiblemente vasos de polietileno o de tetrafluoroetileno (TFE, teflón).
5. Agitador. Usar un agitador magnético con barra agitadora recubierta de TFE o un agitador mecánico con hélice recubierta en plástico.

#### 5. REACTIVOS

1. Preparación General. Calibrar el sistema de electrodos con soluciones tampón estándar de pH conocido. Debido a que las soluciones tampón se pueden deteriorar como resultado del crecimiento de mohos o por contaminación, es necesario prepararlas frescas para trabajos de precisión. Se pesan las cantidades de reactivos especificadas en la Tabla 1, se disuelven en agua destilada, a 25°C y se diluyen a 1000 mL. Esto es particularmente importante para las soluciones tampones de borato y carbonato.
2. El agua destilada, hervida y fría debe tener una conductividad menor de 2  $\mu\text{mhos/cm}$ . A 50 mL agregar una gota de la solución saturada de KCl para usar en el electrodo de referencia. Si el pH de esta solución de prueba está entre 6,0 y 7,0, se puede usar para preparar las soluciones estándar.
3. Para preparar las soluciones estándar, consultar en el "*Standard Methods*" las condiciones de temperatura, tiempo, precauciones de secado de los reactivos y los pH de las soluciones tampón estándar a temperaturas diferentes de 25°C. Por ejemplo, el  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  se debe secar a una temperatura entre 110°C y 130°C por 2

horas, el hidrato tetraoxalato de potasio, no se debe calentar a más de 60°C, y las otras sales tampón especificadas no se deben secar. La regla general es seleccionar y preparar las soluciones tampón clasificadas como estándares primarios, mostradas en la Tabla 1; reservar los estándares secundarios para situaciones extremas encontradas en mediciones de las aguas residuales. Para uso rutinario, almacenar las soluciones tampón y las muestras en botellas de polietileno. Reemplazar las soluciones tampón cada cuatro semanas.

4. Solución saturada de tartrato ácido de potasio. Agitar vigorosamente un exceso (5 a 10 g) de cristales finos de  $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  con 100 a 300 mL de agua destilada, a 25°C, en una botella con tapón de vidrio. Separar por decantación o filtración la solución clara del material no disuelto. Preservar, para dos meses o más, por adición de un cristal de timol (8 mm de diámetro) por cada 200 mL de solución preparada.
5. Solución saturada de hidróxido de calcio. Calcinar  $\text{CaCO}_3$  bien lavado y de bajo grado alcalino, en una cápsula de platino por ignición durante 1 hora a 1000°C. Enfriar e hidratar, adicionando lentamente agua destilada mientras se agita, calentar a ebullición, enfriar, filtrar y recoger el  $\text{Ca(OH)}_2$  sólido en un filtro de vidrio fritado de porosidad media. Secar a 110°C, enfriar y pulverizar hasta obtener gránulos finos y uniformes. Agitar vigorosamente un exceso de estos gránulos con agua destilada en una botella de polietileno tapada. Después de mezclar, alcanzar la temperatura de 25 C. Con la ayuda de un equipo de filtración al vacío, filtrar el sobrenadante a través de un filtro de vidrio sinterizado de porosidad media y usar el filtrado como la solución tampón. Descartar la solución tampón cuando el  $\text{CO}_2$  atmosférico cause la aparición de turbidez.
6. Soluciones auxiliares: NaOH 0,1N; HCl 0,1N; HCl 5N (diluir cinco volúmenes de HCl 6N en un volumen de agua destilada), y solución ácida de fluoruro de potasio (disolver 2 g de KF en 2 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y diluir a 100 mL con agua destilada).

TABLA 1. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ESTANDAR DE pH

Solución Estándar (molalidad)	pH a 25 °C	Peso de reactivos necesarios/1000 mL de solución acuosa a 25 °C
<b>Estándares Primarios:</b>		
Tartrato ácido de potasio (saturado a 25°C)	3,557	> 7 g $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6^*$
Citrato diácido de potasio 0,05	3,776	11,41 g $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
Biftalato de potasio 0,05	4,004	10,12 g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
Fosfato diácido de potasio 0,025 + fosfato ácido de sodio	6,863	3,387 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ + 3,533 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4^{**}$

0,025		
Fosfato diácido de potasio 0,008 695 + fosfato ácido de sodio 0,030 43	7,415	1,179 g $\text{KH}_2\text{PO}_4$ + 4,303 g $\text{Na}_2\text{HPO}_4^*$
Borato de sodio decahidratado (bórax)  0,01	9,183	3,80 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^{**}$
Bicarbonato de sodio 0,025 + carbonato de sodio 0,025	10,014	2,092 g $\text{NaHCO}_3$ + 2,640 g $\text{Na}_2\text{CO}_3$
<b>Estándares Secundarios :</b>		
Tetraoxalato de potasio dihidratado 0,05	1,679	12,61 g $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Hidróxido de calcio (saturado a 25°C)	12,454	> 2 g $\text{Ca}(\text{OH})_2^*$

\* Solubilidad aproximada

\*\* Preparar con agua fresca, hervida y enfriada (libre de bióxido de carbono)

## 6. PROCEDIMIENTO

### 6.1. Calibración instrumental

1. En cada caso se deben seguir las instrucciones del fabricante para el manejo del pH metro y para el almacenamiento y preparación de los electrodos para su uso. Las soluciones recomendadas para períodos cortos de almacenamiento de los electrodos varían con el tipo de electrodo y el fabricante, pero generalmente tienen una conductividad mayor de 4000  $\mu\text{mhos/cm}$ . El agua del grifo es un mejor sustituto que el agua destilada, pero un tampón de pH 4 es mejor para el electrodo de vidrio sencillo y una solución saturada de KCl es preferible para un electrodo de referencia de calomel y Ag/AgCl. Para un electrodo combinado es preferible una solución saturada de KCl. Mantener los electrodos húmedos retornándolos a la solución de almacenamiento mientras que el instrumento no esté en uso. Antes de usarlos, retirar los electrodos de la solución de almacenamiento, enjuagarlos y secar con un papel suave, colocar en la solución tampón inicial, y ajustar el punto isopotencial. Seleccionar un segundo tampón que esté en un rango de 2 unidades del pH de la muestra y llevar el tampón y la muestra a la misma temperatura, la cual puede ser la temperatura ambiente, una temperatura fija tal como 25°C, o la temperatura de una muestra fresca. Retirar los electrodos del primer tampón, enjuagarlos abundantemente con agua destilada, secarlos y sumergirlos en el segundo tampón. Registrar la temperatura de medición y ajustar el indicador de temperatura en el pH-metro hasta que el equipo indique el valor de pH del tampón a la temperatura de análisis (esto es el ajuste de pendiente).

2. Utilizar el valor de pH de las tablas para el tampón usado a la temperatura del ensayo. Retirar los electrodos del segundo tampón, enjuagarlos abundantemente con agua destilada y secarlos. Sumergirlos en un tercer tampón por debajo de pH 10, aproximadamente tres unidades de pH de diferencia con el segundo; la lectura estará dentro de 0,1 unidades para el pH del tercer tampón. Si la respuesta del pH-metro muestra una diferencia mayor de 0,1 unidades de pH con respecto al valor esperado, buscar averías o fallas de los electrodos o el potenciómetro.
3. El propósito de la estandarización es ajustar la respuesta del electrodo de vidrio al instrumento. Cuando se hacen mediciones de pH sólo ocasionalmente, se debe calibrar el instrumento antes de cada medición. Cuando se hacen mediciones frecuentes y el instrumento es estable, la calibración se puede hacer con menor frecuencia. Si los valores de pH de las muestras varían ampliamente, se debe hacer una calibración para cada muestra con un tampón que tengo un pH dentro del intervalo de 1 a 2 unidades con respecto a la muestra.

6.2. *Tratamiento de la muestra.* Establecer el equilibrio entre los electrodos y la muestra agitándola para garantizar la homogeneización; agitar lentamente para minimizar la incorporación de dióxido de carbono. Para muestras tamponadas o con alta fuerza iónica, acondicionar los electrodos después de lavarlos dejándolos dentro de la muestra por un minuto. Secar, sumergir en una porción fresca de la misma muestra y leer el pH. Con soluciones diluidas o débilmente tamponadas, equilibrar los electrodos sumergiéndolos en tres o cuatro porciones sucesivas de muestra. Tomar una muestra fresca para medir el pH.

## 8. PRECISIÓN

1. Con un cuidadoso uso del pH metro y con buenos electrodos, se puede lograr una precisión de 0,02 unidades de pH y una exactitud de 0,05. Sin embargo, el límite de exactitud bajo condiciones normales es de 0,1 unidades de pH, especialmente para mediciones en agua y soluciones débilmente tamponadas. Por esta razón, reportar los valores de pH con aproximación a 0,1 unidades de pH.
2. El análisis electrométrico de una muestra sintética de pH 7,3 realizado por 30 laboratorios se obtuvo con una desviación estándar de 0,13 unidades de pH.