

# Electroquímica

## Teoría y Práctica

**Dr. Axel Bier**

Lab Product Application Manager – Electrochemistry

For more information, please visit [www.hach.com/smartprobes](http://www.hach.com/smartprobes)

---

## CONTENIDO

INTRODUCCION.....	3
COMO SE MIDE.....	5
CALIBRACION.....	6
INFORMACION GENERAL DEL pH.....	8
ELECTRODOS DE pH COMBINADOS.....	9
ELECTRODOS DE REFERENCIA.....	11
UNION DE LIQUIDOS .....	12
CALIBRACION Y BUFFERS .....	14
BUFFERS A DIFERENTES TEMPERATURAS .....	16
PRECAUCIONES CON EL USO DE BUFFERS .....	17
CORRECCION DE LA TEMPERATURA .....	18
PREGUNTAS FRECUENTES ACERCA DEL PH .....	19

## 1.1 INTRODUCCION

El pH de una solución acuosa, es una medida de iones hidrogeno e iones de hidróxido. Las moléculas del agua se disocian en iones de hidrogeno ( $H^+$ ) y iones de hidróxido ( $OH^-$ ),



pero el numero de iones formados es muy pequeño. El agua a 25°C contiene  $1 \times 10^{-7}$  mol/l de iones de hidrogeno y la misma concentración de iones de hidróxido, donde la concentración (mol/l) de iones de hidrogeno [ $H^+$ ] multiplicado por la concentración (mol/l) de iones de hidróxido [ $OH^-$ ] es constante:

$$K_w = [H^+] [OH^-] \quad <1>$$

$K_w$  es la constante de disociación del agua y depende de la temperatura.

Temperatura en °C	$K_w$
10	$0,2920 \times 10^{-14}$
15	$0,4505 \times 10^{-14}$
20	$0,6809 \times 10^{-14}$
25	$1,008 \times 10^{-14}$
30	$1,469 \times 10^{-14}$

Los ácidos en el agua aumentan el [ $H^+$ ] debido a que el producto [ $H^+$ ] [ $OH^-$ ] debe ser constante, los ácidos disminuyen el [ $OH^-$ ]. Las bases aumentan el [ $OH^-$ ] y disminuyen el [ $H^+$ ]. Por ejemplo, suponiendo que un ácido es añadido al agua a 25°C, el ácido incrementa [ $H^+$ ] a  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l. Como [ $H^+$ ] [ $OH^-$ ] siempre debe ser igual  $1.00 \times 10^{-14}$ , [ $OH^-$ ] será  $1.0 \times 10^{-11}$  mol/l.

El pH es la forma común de expresar la concentración de iones de hidrogeno [ $H^+$ ]. pH se define como:

$$pH = -\log [H^+] \quad <2>$$

En el ejemplo anterior, la concentración de iones de hidrogeno es  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/l y el pH es 3.00. Alternativamente, al agregar las bases la  $[H^+]$  cambia a  $1.0 \times 10^{-11}$  entonces el pH será 11.0.

De hecho la ecuación <2> es valida solamente para soluciones de alta disolución. Si se utilizan soluciones concentradas de acidos o bases o incluso sales la concentración de hidrogeno debera ser reemplazada por la actividad ionica  $a_{H^+}$  y la concentración de hidróxido por  $a_{OH^-}$ . La relación entre la concentración y la actividad del ion es

$$a_{ion} = f_{ion} * [ion] \quad <3>$$

donde f es el coeficiente de actividad para ese ion. La razón de esta diferencia entre actividad y concentración es que en las soluciones de alta concentración los iones interactúan uno a uno y por consiguiente muestran un comportamiento diferente que en las soluciones diluidas. Esto significa que en soluciones de alta concentración la cantidad "real" de iones activos es menor que la prevista. Esto nos lleva a la definición del pH

$$pH = -\log a_{H^+} \quad <4>$$

## 1.2 COMO SE MIDE EL Ph

Una celda electroquímica para la medición del pH siempre consta en un electrodo indicador cuyo potencial es directamente proporcional al pH, un electrodo de referencia cuyo potencial es independiente del pH y la muestra acuosa para ser medida. Si las tres partes están en contacto entre si, podemos medir su potencial entre el electrodo indicador y el electrodo de referencia, que depende del pH de la muestra y su temperatura.

Debido a la complejidad de la medicion del pH, la combinación de electrodos indicadores y de referencia deberá calibrarse con antelacion, para compensar ligeros cambios en el tiempo. Vease el capitulo de "calibración".

La relación entre el potencial medido E (mV), pH y la temperatura (K) se denomina la ecuación de Nernst.

$$E(T) = E^{\circ}(T) + \frac{RT}{F} * \log a_{H^+} \quad <5>$$

$$E(T) = E^{\circ}(T) + \frac{RT}{M} \ln 10 \cdot \text{pH} \quad <6>$$

$E(T)$  : potencial medido mV a temperatura T(Kelvin)

$E^{\circ}(T)$  : constante, potencial estándar mV a temperatura T(Kelvin)

R : constante molar de los gases ( $8.3244 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

M : factor para convertir Ln en log (2,303)

F : constante Faraday  $96485 \text{ C mol}^{-1}$

T : temperatura (Kelvin)

Por lo tanto, dada una temperatura (constante) el potencial de una solución depende solamente del pH. En la ecuación <6> podemos ver la formula estándar de las líneas rectas  $Y = a + b$  donde a es el desplazamiento y b es la pendiente de línea. En el caso de la ecuación <6> el desplazamiento es  $E^{\circ}(T)$  y la pendiente es el factor dependiente de la temperatura  $-\frac{RT}{M} \ln 10 = -T \cdot 0.1985$ .

A  $25^{\circ}\text{C}$  la pendiente es  $(273.15 + 25) \cdot 0.1985 = -59.18 \text{ mV/pH}$ .

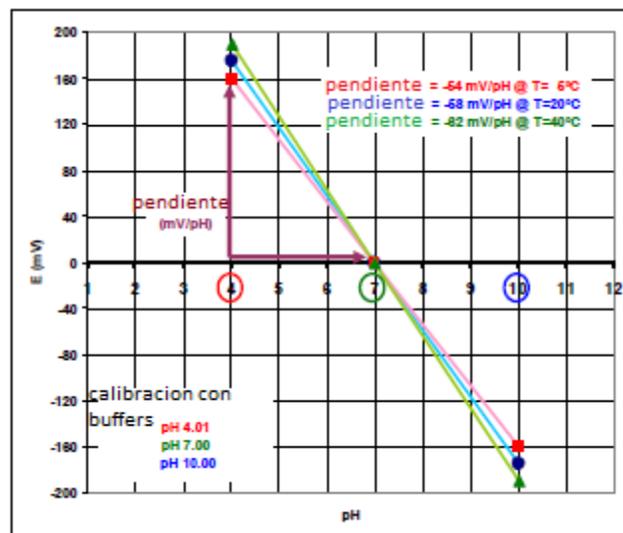


Figura (1): Influencia de los cambios de temperatura en la pendiente de Nernst al calibrar el pH.

### 1.3 CALIBRACION

El sistema del electrodo indicador de pH y del electrodo de referencia, el medidor del pH y las condiciones del laboratorio, (agitado / no agitado, con termostato / sin termostato, con ambiente humedo / o bajo presión, entre otros) son calibrados colocando los electrodos en soluciones de pH conocidas (buffers) y midiendo el voltaje de la celda. El potencial de la celda es una función de pH lineal (usualmente el rango es pH 2-11), dos puntos de calibración (2 pH buffers) son necesarios. Comúnmente se calibra con IUPAC buffers pH 4.005 y pH 10.012 (@25°C).

Si se realizan las mediciones del pH en áreas extremas  $\text{pH} < 2$  o  $\text{pH} > 11$  recomendamos que se calibre específicamente en el intervalo bajo de pH (buffer pH 1.09 + pH 4.01) o en el intervalo más alto (buffer 10.012 + pH 12.45).

Los parámetros de calibración están desplazados (o cero pH) y la pendiente. Muchos medidores de pH calculan la pendiente como el porcentaje del valor teórico, el cual a 25°C es -59.18 mV/pH. Por ejemplo si la calibración de la pendiente a determinado ser -58.78 a 25°C podría ser igual al 99.3% en teoría.

La tabla siguiente muestra teóricamente las pendientes a diferentes temperaturas.

Temperatura en °C	Pendiente mV/pH
15.0	-57.2
20.0	-58.2
25.0	-59.2
30.0	-60.1
35.0	-61.1

### 2.1 INFORMACION GENERAL DEL Ph

En casi todas las aplicaciones industriales y científicas el pH es determinado por la medida del potencial electroquímico de la celda. La figura 2 muestra un diagrama simplificado del pH de una celda.

## Combinación de electrodos del pH

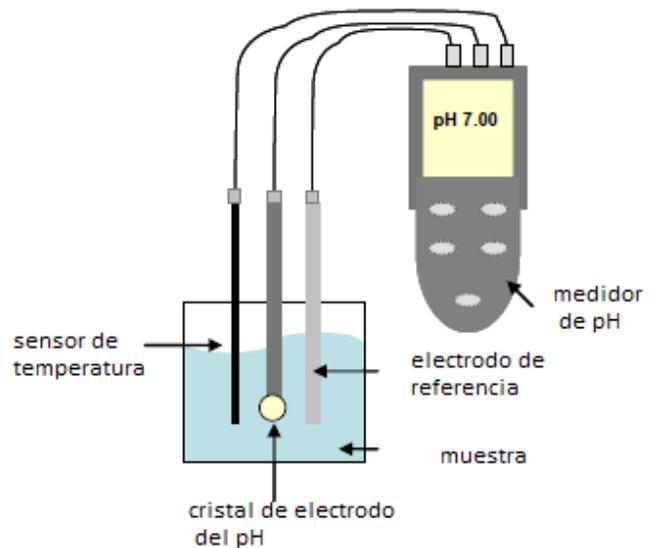
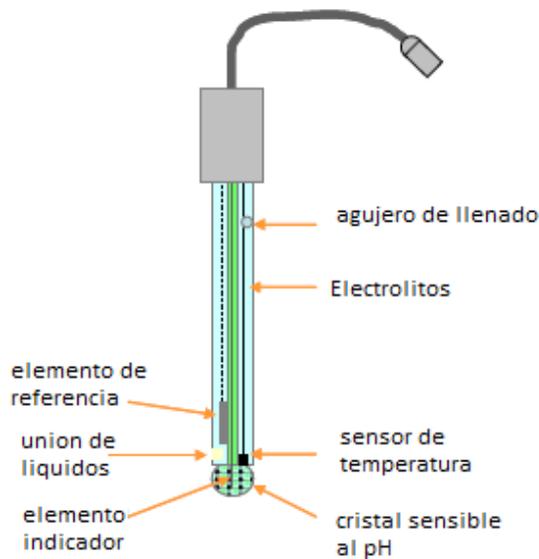


Figura (2): cristal de electrodos combinados del pH

Figura (3): sistema de medición del pH

Un sistema de medición de pH (figura 3) consiste en una sonda de pH, una sonda de referencia, un sensor de temperatura, el medidor del pH y la muestra a medir. En la mayoría de los casos las tres sondas se combinan en un electrodo (figura 2). Cuando la sonda del pH entra en contacto con la solución, se forma un potencial entre la sonda del pH y la sonda de referencia (figura 4). El medidor refleja el potencial y lo convierte usando la curva de parámetros de calibración, en un valor de pH.

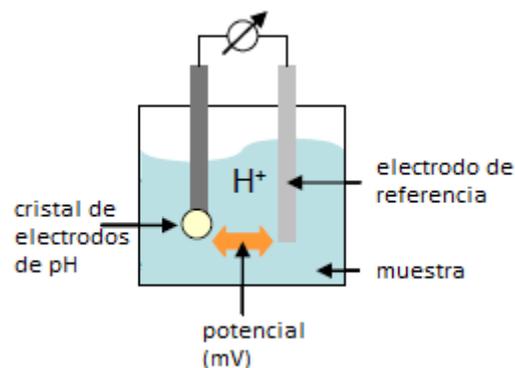


Figura (4): Desarrollo de un potencial (mV) entre la sonda de pH y la sonda de referencia: "celda pH".

El sistema de pH (celda pH) tiene una alta resistencia interna, por lo tanto, el medidor del pH debe tener una muy alta impedancia de entrada. Nunca use un voltmetro convencional para medir el potencial de un electrodo de pH. Debido a que el electrodo de referencia es estable, la medida de pH/potencial variará solamente con la temperatura de la muestra. Sin embargo en algunas muestras la unión de líquidos juega un papel importante. Basado en el tipo y la concentración de iones en ambos lados de la unión, la unión de líquidos puede adicionar algunos mV a la medición del potencial.

## 2.2 ELECTRODOS DE pH COMBINADO

La figura (2) muestra los componentes internos del electrodo de pH. El corazón de un electrodo es una delgada bombilla de cristal sensible al pH, que se extiende longitudinalmente en un tubo de cristal. El cristal sensible al pH (membrana de cristal) esta sellado a los electrodos y contiene un cloruro de potasio con un pH 7. Un alambre de plata revestido con cloruro de plata hace contacto con la solución. La combinación de Ag/AgCl en contacto con la solución de llenado establece una solución interna de referencia. Este potencial depende de la concentración de cloruro en la solución de llenado mientras que la concentración de este electrolito sea mantenida el potencial de electrodo es constante.

Electrolito	Concentracion mol/l
KCl	Saturada
KCl	3.5
KCl	3
KCl	3 Saturada con AgCl
NH <sub>4</sub> Cl	3

Figura (5): Electrolitos comunes en solución de llenado para combinación para cristal electrodos de referencia de pH

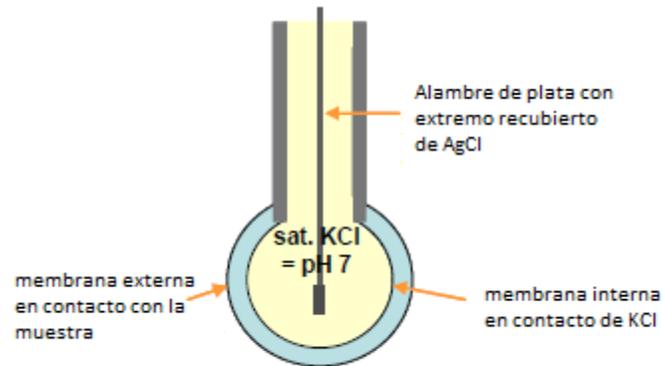


Figura (6): principio de funcionamiento de una membrana de pH.

Así como se muestra en la figura (6), la superficie externa de la membrana está en contacto con la muestra a medir, y la superficie interna está en contacto con la solución de llenado. Un mecanismo complejo en cada interface del líquido define el potencial de electrodos de pH en la membrana. Mientras que el pH interno sobre el potencial de solución de llenado es constante, en el exterior el potencial varía basado en el  $[H^+]$  en la muestra. Este equilibrio también depende de la temperatura.

## 2.3 ELECTRODOS DE REFERENCIA

La figura (7) muestra el electrodo de referencia como un alambre de plata recubierto con cloruro de plata en contacto con una solución electrolítica definida, véase figura (5). En muchos electrodos de referencia es usado un gel a cambio de el líquido como solución interna de llenado. Este gel contiene KCl para mantener el potencial de referencia y aumentar la conductividad. Como esta descrito en 2.2 el potencial de referencia es constante mientras que la solución electrolítica sea constante. El potencial de referencia varía ligeramente con la temperatura.

El tubo contiene todos los elementos de referencia y la solución/gel está en contacto con la muestra a medir a travez de una unión (diafragma). Esto es esencial para

mantener un flujo libre de iones a través de esta unión. De lo contrario el electrodo de referencia no responde apropiadamente a los cambios de pH en la muestra.

### Electrolitos de llenado

KCl Saturado: una solución de cloruro de potasio, a la que se le añaden cristales de KCl, permite que el sistema de referencia trabaje en un amplio rango de temperaturas. A mayor temperatura los cristales se pueden disolver y mantienen la solución saturada. A baja temperatura se forman más cristales, pero como la solución ya ha sido saturada, la concentración de KCl permanece saturada. Adicionalmente si el electrodo tiene que ser medido por un largo periodo de tiempo en una solución acuosa, una muestra líquida puede atravesar el diafragma adentro de la sonda y diluir los electrolitos. Una solución saturada tiene una mayor "capacidad de buffer" que de dilución.

3 molar KCl: esta es la más común de los electrolitos de llenado y esta disponible en casi todas partes.

3 molar KCl saturado con AgCl: Esta es una manera duradera de mantener el electrodo de referencia Ag/AgCl. Al adicionar AgCl lentifica la disolución del elemento Ag/AgCl.

Gel: con la viscosidad del llenado en gel se facilita el trabajo de la sonda bajo condiciones de alta presión que con el llenado líquido. Además usualmente el gel no requiere un mantenimiento por parte del usuario. Sin embargo, por que el gel usualmente no necesita volver a llenarse, el tiempo de vida de la sonda rellena de gel es más corta que las que están rellenas de líquido, aproximadamente 12 meses.

### 2.4 UNIÓN DE LÍQUIDO (puente de sal, diafragma)

El puente de sal o diafragma o unión líquida (véase figura (2) y (7)) es una parte integral del electrodo de referencia. Proporciona una conexión eléctrica entre el electrodo de referencia y la muestra a ser medida. Los puentes de sal tienen una variedad de formas. Algunos son altamente porosos, donde los poros están llenos de iones provenientes de la solución de llenado y de la muestra. Dependiendo del diseño mecánico de los diafragmas, el movimiento de material desde la parte central de la celda hacia el material poroso, y desde la muestra hacia el material poroso es diferente. Por ejemplo, usando un puente de sal relleno de gel solamente es permitido el flujo de iones a través del material poroso y el nivel del líquido del compartimiento de referencia se mantiene constante. Otros materiales permiten el flujo de líquido fuera del

compartimiento de referencia, que requieren rellenado periódico. Estos tipos de diafragmas minimizan la contaminación de la parte central de la celda de referencia, ya que el flujo de iones no puede volver a la muestra.

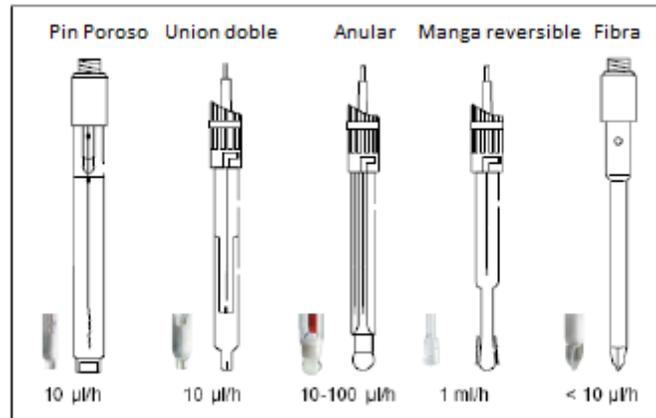


Figura (7): variedad de diafragmas y su flujo de comportamiento

La unión de los líquidos es la parte más difícil de la sonda. Si se atasca debido a que las partículas de la muestra van hacia el área porosa o porque los cristales de la solución de llenado se forman dentro de la unión, la lectura final es falsa o toma mucho tiempo estabilizarla.

Si el nivel electrolítico dentro del compartimiento de referencia está bajo, entonces alcanzamos otro problema en donde la solución de la muestra entra en el compartimiento de referencia. Esta dilución de electrolitos con la solución de la muestra y el potencial de referencia ya no es constante.

En algunos casos este bloqueo se debe a precipitaciones formadas dentro de la unión. Esto puede ocurrir si los iones de  $\text{Ag}^+$  se mezclan con los iones de  $\text{S}^{2-}$  para formar una precipitación de  $\text{Ag}_2\text{S}$ . En algunas muestras con iones de  $\text{S}^{2-}$ , o muestras biológicas o medicas es recomendado el uso de una sonda de referencia con doble unión en donde el electrolito externo está libre totalmente de iones  $\text{Ag}^+$ .

### 3.0 CALIBRACION Y BUFFERS

La figura (1) muestra el sistema ideal de medición de pH, donde el potencial es cero cuando el pH es 7, y la pendiente es  $-0.1984 \cdot T$  durante todo el intervalo de pH. Un sistema de pH real rara vez muestra un pH 7 a un potencial de cero, pero generalmente es entre  $-20$  mV y  $+20$  mV. La pendiente es tampoco es  $-0.1984 \cdot T$  durante todo el intervalo de pH y, normalmente, los cambios en el  $pH < 2$  o  $pH > 11$ .

Debido a que los sistemas de pH no son ideales, deberá calibrarse antes de realizar una medición, usando buffers de pH. Estos buffers de pH son conocidos a diferentes temperaturas y cubren toda la escala de pH. Los institutos de cooperación International (por ejemplo, IUPAC = International Unión of Pure and Applied Chemistry, NIST = National Institute of Standards and Technology, DIN = Deutsches Institut für Normung, JSI = Japan Standards Institute) proporcionan la definición de las soluciones de buffer usadas como referencias para las medidas de pH.

Todas las mediciones de pH se refieren a soluciones de buffer trazable para que esos valores puedan ser comparados a nivel mundial.

¿Cómo se calculan los parámetros de calibración durante una calibración de pH?

Generalmente se seleccionan dos buffers de pH para comprobar el rendimiento de la sonda de pH, pH 4.01 y pH 7.00. La relación entre el potencial medido ( $E_2 - E_1$ ) y la diferencia de pH ( $7.000 - 4.01$ ), da una pendiente lineal.

$$\text{Pendiente } S = \frac{E_2 - E_1}{pH_2 - pH_1} \text{ [mV/pH]} \quad <7>$$

Ecuación <7> es válida a temperaturas específicas en las soluciones buffer.

Ejemplo: pH buffer, pH 4.01 y pH 7.00 son usados para calibrar. Un buffer de pH 4.01 en el sistema de medidas de pH, aun potencial de  $170$  mV y un buffer de pH 7.0, mide un potencial de  $-3.1$  mV

$$\frac{173 - (-3.1)}{7.00 - 4.01} = \frac{176.1}{2.99} = 58.89 \text{ [mV/pH]}$$

Pendiente S=

### 3.1 VALORES DE pH DE SOLUCIONES BUFFER A DIFERENTES TEMPERATURAS

Las tablas siguientes listan los coeficientes de varias soluciones buffer estándar describiendo su dependencia a la temperatura.

Los coeficientes A, B, C y D están referidos en la formula:

$$\text{pH} = A/T + B + C \cdot T + D \cdot T^2 \quad <8>$$

Donde T es la temperatura en grados Kelvin

BUFFER				
	HCl 0.1 M	Oxalate	Saturated Tartrate	Citrate 0.05 m
pH, 25°C	1.094	1.679	3.557	3.776
A	0	-362.76	-1727.96	1280.40
B	1.0148	6.1765	23.7406	-4.1650
$10^2 \cdot C$	0.0062	-1.8710	-7.5947	1.2230
$10^5 \cdot D$	0.0678	2.5847	9.2873	0

BUFFER				
	Phthalate	Acetate 0.1 M	Phosphate	Phosphate
pH, 25°C	4.005	4.650	6.865	7.000
A	0	0	3459.39	1722.78
B	6.6146	7.4245	-21.0574	-3.6787
$10^2 \cdot C$	-1.8509	-1.8746	7.3301	1.6436
$10^5 \cdot D$	3.2721	3.1665	-6.2266	0

	BUFFER				
	Phosphate	Tris 0,01/0,05	Borate	Carbonate	Ca(OH) <sub>2</sub>
pH, 25°C	7.413	7.699	9.180	10.012	12.454
A	5706.61	3879.39	5259.02	2557.10	7613.65
B	-43.9428	-12.9846	-33.1064	-4.2846	-38.5892
10 <sup>-2</sup> • C	15.4785	3.5539	11.4826	1.9185	11.9217
10 <sup>5</sup> • D	-15.6745	-3.2893	-10.7860	0	-11.2918

Figura (8) soluciones buffer de pH y parámetros para calcular el valor pH a diferentes temperaturas.

### 3.2 PRECAUCIONES EN EL USO DE BUFFERS

Para mayor precisión en la medición las Debido a que las soluciones buffer de pH son siempre la referencia de nuestras mediciones de pH el resultado es tan bueno como la solución buffer de pH usada para la calibración. Si las soluciones buffer de pH están contaminadas o son usadas indebidamente, la calibración será falsa y todas las mediciones siguientes serán incorrectas. Por lo tanto la correcta manipulación, almacenamiento y utilización de las soluciones buffer es importante.

1. Siempre usar buffers de pH que soporten el pH de la muestra. Si la muestra tiene un pH de 6 uso buffers de pH 4 y pH 7. Si la muestra tiene un pH de 7, usar buffers con pH 4 y pH 10. Si se mide una muestra alcalina, calibrar con solución buffer pH 7 y pH 12.45.
2. Para reducir el tiempo de estabilización y lograr una calibración precisa, asegúrese de que el sensor y el buffer están a la misma temperatura.
3. muestras deben estar cerca o a la misma temperatura de los búferes de calibración.
4. La soluciones Buffers tienen una vida útil limitada. No utilice un buffer si ha pasado la fecha de caducidad. Almacene los buffers en un lugar con temperatura controlada y si es posible siempre en el mismo sitio.
5. Nunca reutilice una solución buffer ni la devuelva a la botella. Descarte el sobrante.
6. No deje la botella de la solución buffer destapada por largos periodos de tiempo (exposición al aire). El dióxido de carbono atmosférico disminuye el pH de soluciones buffers alcalinas.

7. Si una calibración con buffer alcalino da resultados sospechosos, primero intente cambiar el buffer alcalino. Los Buffers alcalinos son susceptibles a la contaminación por CO<sub>2</sub>.
8. Enjuagar el sensor con agua desionizada antes de colocar en el buffer. Quitar el exceso de agua en el sensor suavemente con un pañuelo limpio.

### **3.3 ¿CORRECCIÓN DE LA TEMPERATURA EN LAS COMPENSACIONES DE LA MUESTRA?**

El pH de una solución depende de la temperatura (ecuación de Nernst). La solución buffer “temperatura corregida” no es igual que en la muestra “temperatura compensada”. La compensación automática de la temperatura (ATC) es el cálculo automático del pH desde la medida potencial y la temperatura, utilizando una pendiente ajustada a la temperatura medida.

El cambio en el pH de una solución con temperatura se denomina coeficiente de temperatura de solución (unidad es  $\Delta\text{pH}/^\circ\text{C}$ ). La mayoría de los buffers de pH estándar y algunos productos químicos tienen una temperatura de coeficiente de solución conocido (ver figura 8). La variación de temperatura de buffers de pH estándar usualmente esta impresa en las botellas. Como el coeficiente de temperatura de la solución no es conocido por la solución de la muestra, no puede hacerse una corrección de temperatura de la solución. Si es necesario el coeficiente de la temperatura se puede determinar manualmente/empíricamente.

A fin de lograr mejores resultados ATC se realiza en la mayoría de los medidores (para muestras con coeficiente de temperatura desconocido). En cualquier caso, se recomienda hacer una calibración y una medida de la muestra a la misma temperatura.

### **Preguntas frecuentes sobre el pH**

#### **Medición de pH en muestras...**

**PREGUNTA:** ¿Qué factores deben tenerse en cuenta al medir muestras de baja fuerza iónica y agua desionizada?

**RESPUESTA:** Como regla general, las sondas de pH estándar contienen una solución electrolítica de 3 o 3,5 molar KCl o un gel. Las muestras con poca fuerza iónica y agua desionizada contienen poca o ninguna sal, ellas intentan obtener iones (sal) de la

solución electrolítica. Cuando se utilizan sondas de pH convencionales (por ejemplo, con relleno de gel), este fenómeno puede conducir a una poca respuesta y lecturas inestables.

Para aplicaciones como estas, Hach ofrece sondas de pH específicamente diseñadas para las muestras de baja fuerza iónica. Estas sondas tienen tasas de flujo de electrolito de referencia alta para asegurar el libre intercambio en la unión de referencia.

Cuando se agregan los cristales KCl, puede incrementarse la fuerza iónica y mejorar el tiempo de respuesta. Es importante utilizar KCl de alta pureza para evitar influenciar el pH.

Contenedores de muestra cerrados (flasks) tiene la ventaja de evitar la contaminación de CO<sub>2</sub>. El uso de equipo escrupulosamente limpio y cristalería, así como lavarlos antes de la medición es esenciales para evitar la contaminación de las muestras anteriores.

Antes de empezar a medir, la sonda deberá calibrarse usando solución buffer de pH de alta precisión.

PREGUNTA: ¿Cuál es la mejor forma de medir el pH en el suelo?

RESPUESTA: Es recomendable utilizar una sonda de pH específica con una punta de vidrio fuerte y salida de electrolito alta. Mezclar una muestra de suelo de 5 g con 25 g de agua desionizada agitando con cuidado. Luego dejar la mezcla reposar sin agitar durante 10 minutos para separar las partículas del líquido. Introduzca la sonda de pH de tal manera que la bombilla de vidrio este totalmente cubierta por partículas, sin cubrir el diafragma. Espere una lectura estable.

PREGUNTA: ¿Cuál es la mejor forma de medir el pH en muestras de alta temperatura?

RESPUESTA: Antes de medir muestras sobre 80°C, compruebe si la sonda está diseñada para funcionar a altas temperaturas. Las sondas de pH rellenas de gel pueden ser usadas hasta 80°C pero no mas alto. Las sondas de pH Hach tienen un sistema de referencia de Ag/AgCl que es ideal para altas temperaturas. Recomendamos sondas de pH rellenas de solución saturadas de KCl. Ya que la solución de cristales KCl son solubles a altas temperaturas, es una buena idea asegurarse de poner en exceso para que la solución se mantenga saturada. En lo posible baje la temperatura de la muestra a la temperatura de los buffers de calibración.

PREGUNTA: ¿Cuál es la mejor forma de medir el pH en una muestra altamente alcalina y en una con alto contenido en sal?

RESPUESTA: Recomendamos las sondas de pH rellenas de solución saturada de KCl. Ya que la solución de cristales KCl son solubles a altas temperaturas, es una buena idea asegurarse de poner en exceso para que la solución se mantenga saturada. Las muestras con alto contenido en sal y  $\text{pH} > 12$  pueden estar sujetos a un “error de sodio”. Hach / ofrece electrodos de alta alcalinidad que minimizan el “error de sodio”.

PREGUNTA: ¿Cuál es la mejor forma de medir el pH en emulsiones o soluciones grasas?

RESPUESTA: Cuando medimos grasas y emulsiones, es importante elegir un electrodo con el correcto diafragma y electrolito de referencia y una unión que sea fácil de limpiar. Por lo tanto, recomendamos uniones de liquido abierto y uniones de manga. Después de la medición, la sonda debe limpiarse completamente, es decir, cualquier resto de grasa o aceite debe eliminarse con jabón o agente tensoactivo.

### **Mantenimiento y almacenamiento de los electrodos de pH**

PREGUNTA: ¿Cuál sería la mejor manera de almacenar las las sondas de pH?

RESPUESTA: Todas las sondas de pH Hach se entregan con una tapa o protección plástica de protección que también puede utilizarse para almacenar. Ponga unas gotas de solución saturada de KCl en la tapa o protección para garantizar que se mantenga la membrana de vidrio hidratada y lista para usar.

Para el almacenamiento a corto plazo, la sonda de pH puede colocarse en una solución de KCl molar 3,5 o pH 4.0 o pH 7,0 o buffer de pH. Siempre enjuague antes de su uso.

Como regla general, sondas de pH (especialmente sondas de referencia) nunca deben almacenarse en agua desionizada.

Durante la noche, la sonda debe almacenarse en la solución de electrolito correspondiente, usualmente KCl saturada.

Para el almacenamiento a largo plazo (2 semanas o más), la sonda de pH debe almacenarse tapada, llena de solución de almacenamiento y de preferencia sellada con papel Parafilm.

PREGUNTA: ¿Cuál es la mejor manera de eliminar las burbujas de aire que están dentro de una sonda de pH?

RESPUESTA: Las burbujas de aire pueden quedar atrapadas en la solución electrolítica del sistema de referencia. Esto se traduce en lecturas poco fiables e inestables que podrían hacer imposible una lectura confiable. Para quitar las burbujas de aire, mantenga la sonda firmemente por el cable y mueva en forma circular de modo que las burbujas de aire suban hacia el extremo superior de la sonda. Si las burbujas de aire están atrapadas dentro de los cristales sólidos de KCl, se debe calentar la punta del electrodo en agua caliente (máx. 60°C). Esto disuelve los cristales y libera el aire. Después, mueva la sonda en forma circular una vez más como se describió anteriormente y dejela enfriar. Las burbujas de aire dentro de la membrana de vidrio de pH son normales y no se puede quitar. No causan problemas si están en el extremo superior de la sonda.

PREGUNTA: ¿Una sonda de pH sirve de inmediato?

RESPUESTA: Aunque las sondas de pH Hach vienen con una tapa protectora que es húmeda en su interior, la membrana de vidrio puede secarse, para obtener mejores resultados, recomendamos enjuagar con agua desionizada y luego acondicionar la sonda en buffer pH 4.0 por 2 horas mínimo. Después de enjuagues posteriores con agua desionizada está lista para ser calibrada. El tiempo de respuesta (rápida) normal se logrará después de 24 horas de hidratación. Si las mediciones son necesarias antes de ese momento, deben repetirse frecuentemente las calibraciones para obtener potenciales acumulados.

PREGUNTA: ¿Los cables sucios o húmedos pueden influenciar sobre la lectura del pH?

RESPUESTA: debido a las corrientes extremadamente pequeñas que pasan por el electrodo de pH, el cable, enchufe y conector deberán mantenerse limpios y secos si se quieren obtener mediciones confiables.

PREGUNTA: ¿Cuánto electrolito debe contener la sonda de pH?

RESPUESTA: El nivel de solución electrolítica debe ser de 1 cm por debajo del agujero de llenado. Esta es la única manera de asegurar que la presión hidrostática aplicada al diafragma será elevada suficientemente para evitar que la muestra pase a través del diafragma a la sonda.

PREGUNTA: ¿Cuáles son las causas para que un diafragma se bloquee y cómo se puede resolver?

RESPUESTA: La unión de los líquidos con diafragmas de fibra o cerámica ocasionalmente pueden ser bloqueados debido a cristalización de KCl. Pruebe sumergir el electrodo en agua tibia de la llave para disolver los cristales de KCl que cubren el diafragma. Otros tipos de bloqueo pueden producirse en forma de un

precipitado, por ejemplo, cloruro de plata o sulfuro de plata. Pueden ayudar sumergir en KCl saturado y lijar suavemente.

### **Técnica de medición de pH**

**PREGUNTA:** ¿Cuál es la longitud máxima del cable entre el medidor de pH y sonda de pH?

**RESPUESTA:** Todos los electrodos de pH tienen una impedancia alta y la señal de mV es amplificada por la electrónica en el medidor de pH, o en los electrodos digitales de Hach, este amplificador está ubicado en la cabeza de la sonda. Con electrodos análogos, normalmente se usan cables de 3 m de longitud. Las sondas digitales trabajan con cables de hasta 30 m o más de largo, porque la señal digital no es perjudicada por los campos magnéticos de los motores, como por ejemplo, las bombas.

**PREGUNTA:** ¿Cómo influye la temperatura de la impedancia en la membrana de vidrio de pH?

**RESPUESTA:** A menor temperatura, mayor la impedancia en el vidrio de pH. Por cada 10°C de temperatura reducidos, la impedancia de vidrio aumentará aproximadamente 2,5 veces, dando como resultando una respuesta lenta. Por ejemplo, si la impedancia del vidrio de pH es 100 MOhm a 25°C aumentará a 250 MOhm a 15°C.

**PREGUNTA:** ¿Cuál es la vida útil de una sonda de pH?

**RESPUESTA:** La vida útil de un electrodo de pH depende de varios factores como las condiciones de almacenamiento, un correcto mantenimiento y el tipo de muestra medida. En condiciones normales de laboratorio, para muestras acuosas, la vida promedio esta entre 12 y 18 meses, esto claro suponiendo que el electrodo es guardado limpio e hidratado durante su almacenamiento.

Si la sonda se utiliza con muestras sucias (por ejemplo, una solución que es agitada y tiene partículas presentes), está sometida a la abrasión mecánica o utiliza altas temperaturas o alta presión, la vida útil puede ser sólo unas pocas semanas. En soluciones alcalinas calientes, las sondas de pH pueden dañarse después de sólo unas pocas horas.

El mantenimiento regular permite que las sondas de pH puedan seguir trabajando eficientemente durante varios años.

**PREGUNTA:** ¿Cuál es la diferencia entre sondas de pH con cuerpo de vidrio y cuerpo de resina o epoxico ?

RESPUESTA: Ambos electrodos tienen una membrana de vidrio, un diafragma, un sistema de referencia y ofrecen la misma calidad de medición. Sin embargo, los electrodos de resina o epoxicos, tienen un rango de temperatura limitado de máximo 80°C, mientras que los cuerpos de vidrio pueden soportar temperaturas de 100-110°C (con un sistema de referencia de Ag/AgCl). Si está trabajando en el campo o en condiciones difíciles, los cuerpos de resina tienen la ventaja de ser más fuertes y menos susceptibles a romperse. Los electrodos con cuerpo de vidrio tienden a ser utilizados en el laboratorio, porque puede limpiarse fácilmente y, a diferencia de los cuerpo de resina, pueden resistir solventes orgánicos. Las sondas de pH con cuerpos de resina son generalmente menos costosos y por lo tanto representan una alternativa rentable.

PREGUNTA: ¿Cuál es el punto de compensación de temperatura automático (ATC)?

RESPUESTA: El punto de compensación de temperatura automático (ATC) tiene que ver con la corrección de la pendiente de calibración de pH, se debe tener en cuenta la temperatura real de la muestra para que el electrodo de pH de una lectura exacta del pH de la muestra. La ecuación de calibración del pH es lineal y tiene un valor de pendiente a 25°C. Cualquier desviación de la temperatura real de 25°C es compensada en la pendiente de acuerdo a la ecuación de Nernst. El pH de la solución interna de la bombilla de pH se llama el pH isotencial. Si el pH de la muestra es el mismo que el pH isotencial, el potencial a través de la membrana de pH es esencialmente cero. El pH isotencial de la mayoría de los electrodos es pH 7. La temperatura tiene poco efecto sobre la medición de la muestra con pH isotencial, y se vuelve más importante a medida que la muestra se vuelve más ácida o básica. ATC se vuelve importante a medida que el pH de la muestra se aleja de pH 7.

PREGUNTA: ¿Siempre es necesario realizar una calibración de 2 puntos o basta con una calibración 1 punto?

RESPUESTA: Si la última calibración se realizó el mismo día, una calibración de control con un buffer es suficiente. Después, se ajusta a potencial cero, y la pendiente antigua se mantiene como estaba.

De lo contrario, se recomienda una calibración de 2 puntos, porque sólo entonces el estado actual de la sonda puede ser determinado y tomado en cuenta para las mediciones futuras.

PREGUNTA: ¿Cuál es la fórmula IUPAC para los buffers de pH?

RESPUESTA:

HCl (pH1.094):                      0,1 M HCl,

Oxalato (pH 1.679):	0,05 mol/kg $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8$ ,
Ftalato (pH 4.005):	0,05 mol/kg $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ,
Acetato de (pH 4.650):	0,1/0,1 mol/kg $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{Na}$ ,
Fosfato (pH 6.865):	0.025/0.025 mol/kg $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,
Fosfato (pH 7.000):	aprox. 0.020/0.0275 mol/kg $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,
Fosfato (pH 7.413):	0.008695/0.03043 m $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,
Borato (pH 9.180):	0,01 m $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,
Carbonato (10.012):	0.025/0.025 mol/kg $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$
CA (OH) 2 (pH 12.45):	saturados (en 25°C) y filtrado

### Medición de pH: solución de problemas

**PROBLEMA:** La respuesta de la sonda de pH es lenta, tiende a la desviarse y los resultados no son reproducibles.

**SOLUCIÓN:** Esto puede ser causado por una de las siguientes causas.

- La membrana de vidrio o diafragma está sucio, por ejemplo, aceite, grasa, pintura.
- La sonda de pH está llegando al final de su vida útil.
- Una muestra con fuerza iónica baja ( $< 100 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) se está midiendo con una sonda de pH convencional, en lugar de una sonda de pH especialmente diseñada para esta aplicación.

**PROBLEMA:** El sistema de medición de pH ya no puede ser calibrado por auto reconocimiento de buffer

**SOLUCIÓN:** Revise todas las partes del sistema. Primero elimine posibles defectos mecánicos como enchufes sueltos, cables dañados o sondas, también puede ser un nivel electrolito muy bajo etc.

Asegúrese de que las soluciones buffers de pH que se van a usar estén frescas. Los buffers sólo se detectan automáticamente si la señal de mV está dentro de un intervalo determinado. Buffers viejos o que no cumplen con las especificaciones DIN/IUPAC no pueden detectarse mediante el software de medida (AUTOCAL). Por ejemplo, buffers pH 6.86 y pH 7.00 estan demasiado juntos y no pueden ser distinguidos. A fin de que

haya un reconocimiento automático y que funcione correctamente, el tipo de buffer tiene que ser seleccionado correctamente desde el principio. Combinaciones típicas de buffers de pH son pH 4, 7, 10 o pH 4.01, 6.86, 9.18. Por último, el electrodo de pH deberá limpiarse y enjuagarse con soluciones que se encuentra en el Kit de mantenimiento GK Annex Electrode de Hach.

Si la sonda de pH todavía no reacciona normalmente y la pendiente entre 95 a 102% no puede ser alcanzada durante la calibración, la sonda de pH debe ser reemplazada.

**PROBLEMA:** El tiempo de respuesta de la sonda de pH cada vez es más largo.

**SOLUCIÓN:** Si el tiempo de respuesta gradualmente se hace más largo, el diafragma puede estar bloqueado o sucio, o la superficie de la membrana de vidrio de pH puede tener grasa, aceite o depósitos de pintura. A fin de limpiar el diafragma, utilice las soluciones limpiadoras RENOVO N y RENOVO X que se encuentran en el Kit de mantenimiento GK Annex Electrode. Los depósitos de grasa pueden limpiarse fuera de las membranas de vidrio mediante el uso de soluciones de surfactantes. Si la membrana de vidrio todavía no reacciona adecuadamente, suavemente puede ser limpiado con agua a presión.

#### Procedimiento para limpiar con soluciones las membranas de vidrio

La bombilla de vidrio se sumerge por 1 minuto en una solución de fluoruro de amonio al 20% y, luego, durante 15 segundos en una solución 6 molar HCl. A continuación se debe enjuagarse completamente con agua desionizada y almacenar durante 24 horas en un buffer ligeramente ácido como el pH 4.01.

**PREGUNTA:** ¿Cuál es el tiempo de estabilización habitual para una sonda de pH en buffers de pH?

**RESPUESTA:** A temperatura ambiente (20-25°C) y con una solución buffer de pH fresca, el tiempo de estabilización no debe exceder 1 minuto; normalmente debería lograrse una lectura estable después de 30 segundos. De lo contrario el electrodo de pH debe limpiarse y acondicionarse nuevamente.

**PREGUNTA:** ¿Es posible utilizar una sonda de pH en soluciones alcohólicas?

**RESPUESTA:** Sí, pero únicamente a corto plazo. La mayor exposición de una solución con alto porcentaje alcohólico conduce a la deshidratación de la membrana de vidrio que luego tiene que ser acondicionada nuevamente.