

## IMPLEMENTACIÓN Y ESTABLECIMIENTO DEL SISTEMA SECUNDARIO DE MEDICIÓN DEL pH EN COLOMBIA

Ronald Cristancho<sup>(1)\*</sup>, Henry Torres<sup>(2)\*</sup>

<sup>(1)</sup> M.Sc. Ciencias Químicas. Profesional. rcristancho@inm.gov.co

<sup>(2)</sup> Químico. Profesional. htquezada@inm.gov.co

\* Laboratorio de pH, Subdirección de Metrología Química y Biomedicina, SMQB, Instituto Nacional de Metrología-INM, Bogotá, Colombia.

### RESUMEN

En varios sectores de la industria nacional la medición del pH es relevante, y se efectúa de manera rutinaria en diferentes etapas de producción y/o control de procesos químicos. A continuación se presenta el sistema de referencia para la medición del pH del Instituto Nacional de Metrología; su finalidad es la certificación de Materiales de Referencia, los cuales son la herramienta metrológica necesaria para garantizar la uniformidad, la aceptación y el reconocimiento de las mediciones del pH realizadas en Colombia, en intervalo de medición de 4,01 unidades de pH a 10,01 unidades de pH a 25°C con incertidumbre relativa 0,01 unidades de pH.

### Palabras clave

Electroquímica, pH, Material de Referencia Certificados, Sistema de Referencia de Medición, Trazabilidad de medición.

### 1. INTRODUCCIÓN

El pH es uno de los parámetros químicos que con mayor frecuencia es determinado en los laboratorios y en la industria, debido a la gran cantidad de procesos químicos que dependen de esta magnitud, tales como la fisiología química de micro-organismos o la velocidad de reacción. Generalmente, las mediciones rutinarias de pH son realizadas por potenciometría utilizando un electrodo de vidrio conectado a un indicador, este instrumento de medición debe ser calibrado con Materiales de Referencia Certificados (MRC) de alta calidad metrológica que permitan el aseguramiento de la calidad de las mediciones del pH en soluciones acuosas y su trazabilidad al Sistema Internacional de unidades-SI. (Gonzaga, F. B., Dias, J., Jehnert, D., Werner, B., Schröpfer, K., & Vyskocil, L, 2013)

En fase acuosa, el pH es una magnitud química definida en términos de la actividad del ion hidrógeno  $a_H$  (ion hidronio o protón hidratado), cuya expresión está dada por la ecuación 1.

$$pH = -\log a_H \quad (1)$$

La cuantificación del pH es inconmensurable debido a que no es posible determinar la actividad de los iones hidronio individualmente, el potencial electroquímico no puede ser separado en una parte química ni en una parte eléctrica, por lo tanto su estimación se realiza desde una base no termodinámica donde se asume que el coeficiente de actividad de concentración molal del ion cloruro en solución acuosa (con fuerza iónica  $I < 0,10$  mol

$\text{kg}^{-1}$ ) puede ser estimado con la ecuación de Debye-Hückel. A esta condición se le ha nombrado convención de Bates-Guggenheim, la cual asigna una incertidumbre 0,01 unidades de pH con un intervalo de confianza del 95,45% ( $k=2$ ), esto permite que los valores de pH sean trazables al SI. (IUPAC, 2002)

La figura 1 muestra la pirámide de jerarquización metrológica para la clasificación de los métodos de medición del pH. En la cima de esta pirámide la medición involucra la obtención del potencial estándar del electrodo de Ag/AgCl por medio de un Sistema Primario de Medición o de celdas tipo Harned, como producto de esta medición se producen MRC de nivel primario. En el siguiente nivel de medición, se encuentra el Sistema Secundario el cual compara la diferencia de potencial entre un MRC de nivel primario y una solución problema, cuando esta diferencia es cercana a cero se puede asumir que las dos soluciones son similares, por lo que la solución problema es trazable al MRC primario y se convierte en un MRC de nivel secundario, los cuales son los productos de este sistema de medición (Spitzer, P., & Seitz, S., 2010). En la base de la pirámide encontramos los pH-metros (indicador) con electrodo de vidrio (sensor), este sistema de medición utiliza MRC primarios o secundarios, para su calibración a una referencia de elevada exactitud y calidad metrológica, con el fin de realizar las respectivas mediciones rutinarias de pH de manera adecuada.

El sistema de medición implementado en el Instituto Nacional de Metrología (INM) corresponde al nivel secundario y está constituido por celdas de medición tipo Baucke, un baño termostático, un voltímetro de alta exactitud, un puente termométrico de referencia, un sensor de temperatura SPRT-25 y los Materiales de Referencia Certificados de nivel primario que aseguran la trazabilidad de los resultados de medición a la unidad Mol del Sistema Internacional (SI).

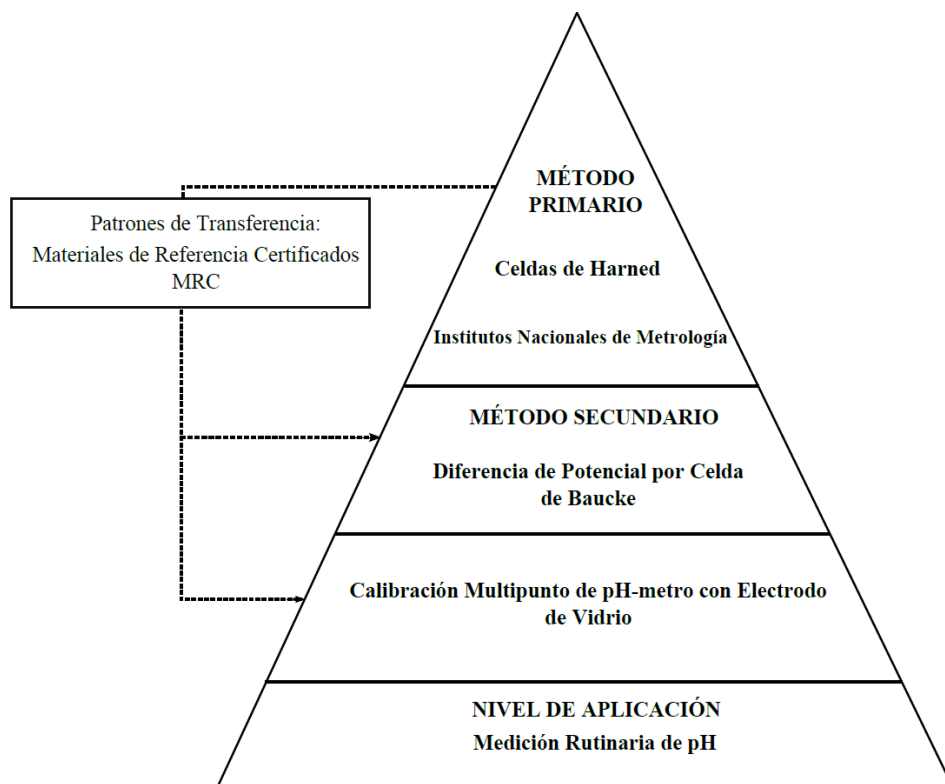


Figura 1. Pirámide de jerarquización metrológica de medición del pH.

## 2. DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA SECUNDARIO DE MEDICIÓN

La figura 2, muestra el sistema secundario de medición de pH implementado en el INM, este sistema opera en el intervalo de medición entre 4,01 y 10,01 unidades de pH a 25°C, consta de celdas de medición tipo Baucke; las cuales poseen dos electrodos de platino-gas Hidrogeno que se conectan a un multímetro de alta exactitud de 8½ dígitos, la celda genera un contacto directo entre dos soluciones a través de un disco de vidrio sinterizado lo que genera un potencial de unión líquida. El sistema de medición se complementa con un baño termostático de alta estabilidad-homogeneidad térmica, un panel de distribución de gas Hidrogeno, un puente termométrico de alta exactitud y un sensor de temperatura de resistencia de platino SPRT 25; además de los Materiales de Referencia Certificados de nivel primario.

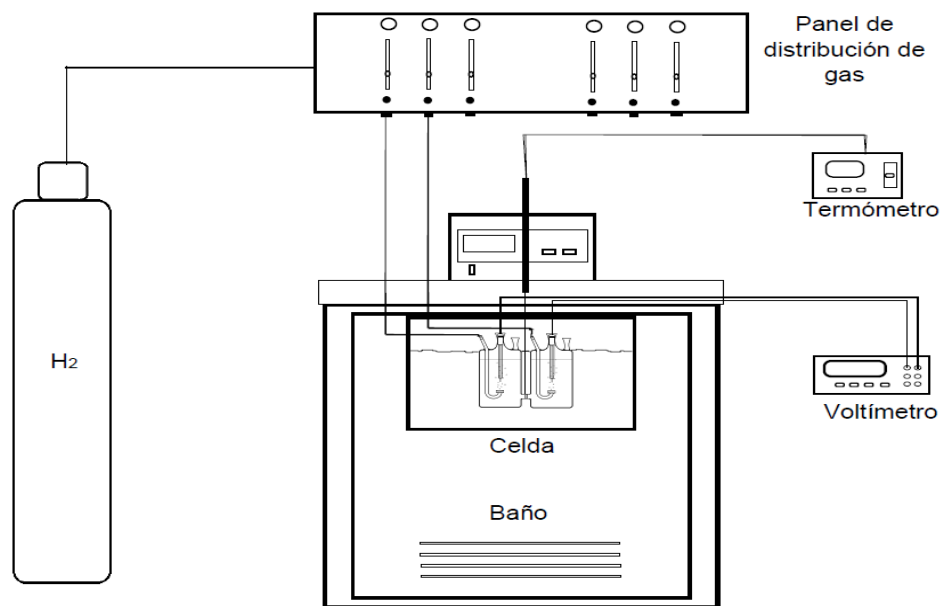


Figura 2. Esquema del sistema de medición del pH

## 3. PRINCIPIO DE MEDICION UTILIZADO

El valor del pH está definido operacionalmente en términos del método utilizado para la medición, que para el sistema secundario de medición se refiere a la fuerza electromotriz (FEM) o diferencia de potencial ( $\Delta E$ ), de este modo, para determinar el pH de una solución bajo prueba, primero se determina el estado base (Offset) del sistema, por medio de la medición de  $\Delta E$  generada entre los dos compartimientos de la celda de medición llenos con el mismo MRC de nivel primario, lo cual cuantifica el estado base del sistema con respecto al estado de: a. superficie de los electrodos, b. altura de llenado, c. conexión del cableado eléctrico y d. flujo de gas hidrogeno. Luego, con el estado base definido se procede a determinar la  $\Delta E$  del MRC en un comportamiento frente a la solución bajo prueba en el otro compartimiento, evaluando de esta manera que tan diferentes son las dos soluciones. La ecuación 2 representa el modelo matemático utilizado para determinar el pH de soluciones acuosas por medio del sistema secundario de medición, este modelo surge del concepto teórico desarrollado en la ecuación de Nernst y se contempla todas las variables que afectan la medición (Gonzaga et al., 2013).

$$pH_s = pH_{MRC} - \frac{\Delta E_{celda} F}{RT \ln 10} \quad (2)$$

Dónde:

$pH_s$  es el valor del pH a determinar.

$pH_{MRC}$  es el valor del pH nominal del MRC

$\Delta E_{celda}$  es la diferencia de potencial de celda o FEM.

$F$  es la constante de Faraday ( $F=96485,3365 \text{ C mol}^{-1}$ )

$R$  es la constante de universal de los gases ( $R=8,3144621 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ )

$T$  es la temperatura de medición (298,15 K).

Con respecto a  $\Delta E_{celda}$  este término proviene de una sumatoria de potenciales donde se incluye la diferencia de potencial entre los compartimientos de la celda ( $\Delta E$ ), la diferencia de potencial unión líquida ( $E_j$ ), la diferencia de potencial por compensación u Offset de celda ( $E_o$ ) y la diferencia de potencial por profundidad de los electrodos ( $E_h$ ) (Bates, 1973). De esta manera, agrupando términos y reemplazando valor de constantes, la ecuación 2 se convierte en una forma más explícita en la ecuación 3.

$$pH_s = pH_{MRC} - \frac{\Delta E + E_j + E_o + E_h}{1,98422 * 10^{-4} T} \quad (3)$$

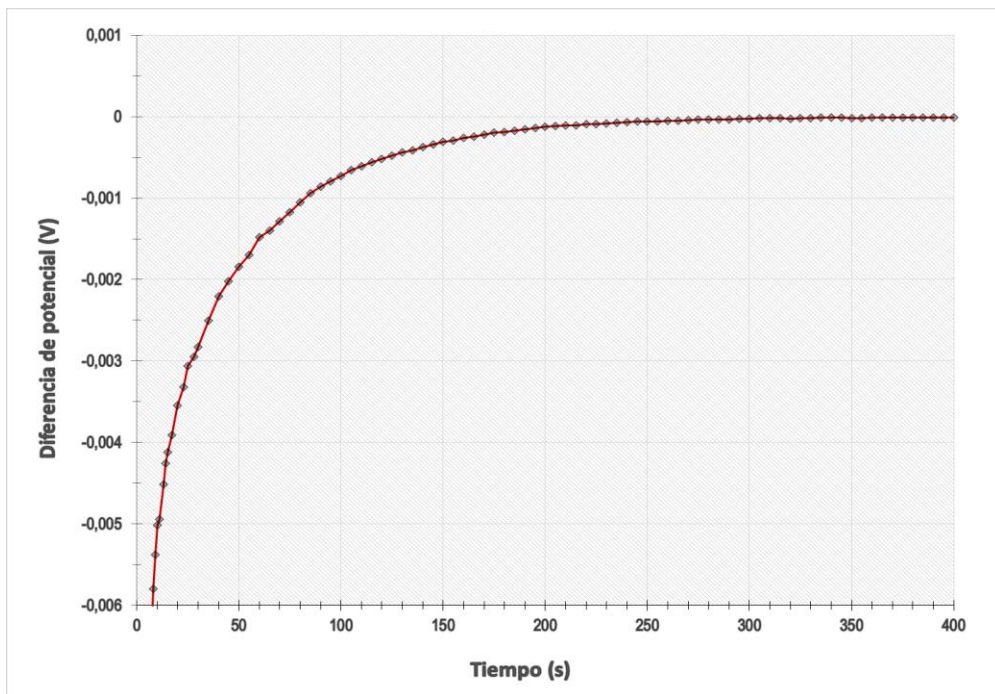


Figura 3. Ejemplo de medición de la  $\Delta E_{celda}$  (en volts) en función del tiempo (en segundos).

#### 4. RESULTADOS DE MEDICION

La figura 3, muestra un ejemplo de medición del pH para una solución acuosa realizado con el sistema secundario establecido en el INM. La tendencia exponencial de la gráfica

es asintótica al eje x, lo cual permite evaluar que tan similar es el MRC y la solución bajo prueba. Consecuentemente, cuando esta diferencia es casi nula ( $\Delta E \approx 0$ ) se puede afirmar que las dos soluciones son casi idénticas y de esta forma la solución bajo prueba puede considerarse un material de referencia de nivel secundario trazable al MRC de nivel primario utilizado.

### 5. INCERTIDUMBRE DE MEDICIÓN

La ecuación 4, presenta el modelo utilizado para la determinación de la incertidumbre que proviene del principio de medición desarrollado en la ecuación 3.

$$pH_s = (pH_{MRC} + \delta_{deriva\ del\ MRC}) - \frac{(\Delta E + E_j + E_o + E_h + \delta_{deriva\ medicion})}{1,98422 * 10^{-4} * (T + \delta_{deriva\ medicion})} \quad (4)$$

En este modelo, el valor del pH de la solución bajo prueba ( $pH_s$ ), depende de variables como el valor nominal de pH del material de referencia certificado utilizado ( $pH_{MRC}$ ), la sumatoria de las diferencia de potencial generada ( $\Delta E_{celda}$ ) que involucra mediciones de  $\Delta E$ ,  $E_j$ ,  $E_o$  y  $E_h$  y la temperatura de medición ( $T$ ), Cada una de estas variables tiene cierta incertidumbre ( $\delta$ ) que pueden ser cuantificadas con base en la *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement ISO/IEC (2008)*. La figura 4, muestra la organización de estas variables en un diagrama causa efecto.

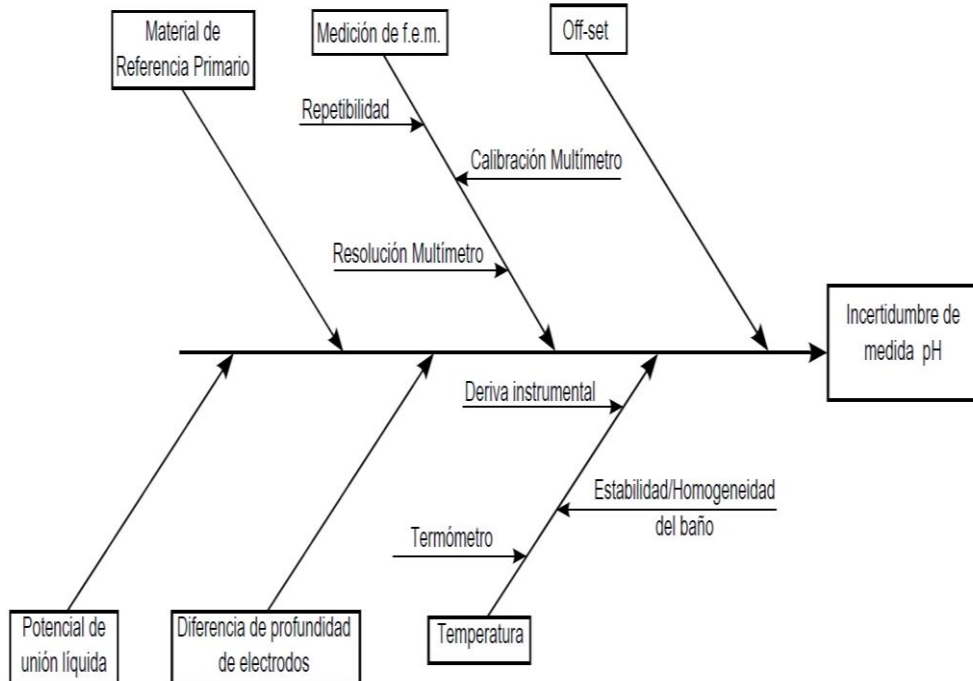


Figura 4. Diagrama Causa Efecto para la medición del pH con sistema secundario.

La ecuación 4, muestra la incertidumbre combinada de las anteriores fuentes descritas, la cual se obtiene por medio de la ley de la propagación de las incertidumbres, en donde se multiplica cada una de las contribuciones por coeficientes de sensibilidad que se derivan del modelo matemático descrito en la determinación de la incertidumbre y corresponde a derivadas parciales para convertir todas las variables de influencia en la medición en unidades de pH. La tabla 1, presenta estas fuentes de incertidumbre con el coeficiente de sensibilidad respectivo.

$$u_{pH_s} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial pH_s}{\partial X_i} * u(X_i) \right)^2} \quad (4)$$

La ecuación 5, muestra la incertidumbre expandida con un factor de cobertura k=2, que corresponde a un nivel de confianza estadístico de la medición del 95.45%.

$$U_{pH_s} = 2 u_{pH_s} \quad (5)$$

**Tabla 1.** Fuentes de incertidumbre que influyen la medición del pH con sistema secundario.

FUENTE DE INCERTIDUMBRE	INCERTIDUMBRE ESTÁNDAR	COEFICIENTE DE SENSIBILIDAD
Material de referencia primario	Incertidumbre del certificado MRC	$\frac{\partial pH_s}{\partial pH_{MRC}} = 1$
Diferencia de potencial en la celda	Incertidumbre del certificado del multímetro	$\frac{\partial pH_s}{\partial E_{des-est}} = - \frac{1}{1,98422 * 10^{-4}T}$
	Resolución del multímetro	
	Desviación de las medidas ( $E_{desvest}$ )	
Compensación de la celda (offset)	Desviación de las medidas realizadas con la misma solución en ambos compartimientos de la celda	$\frac{\partial pH_s}{\partial E_0} = - \frac{1}{1,98422 * 10^{-4}T}$
Potencial de la unión líquida	Incertidumbre definida como el 10% de la diferencia de potencial.	$\frac{\partial pH_s}{\partial E_j} = - \frac{1}{1,98422 * 10^{-4}T}$
Diferencia de profundidad del electrodo	Incertidumbre definida como 7µV de literatura	$\frac{\partial pH_s}{\partial E_h} = - \frac{1}{1,98422 * 10^{-4}T}$
Temperatura	Baño termostático Incertidumbre del baño termostático (certificado de calibración)	$\frac{\partial pH_s}{\partial T} = - \frac{E_j}{1,94822 * 10^{-4} * T^2}$
	Termómetro Incertidumbre del termómetro (certificado de calibración)	

Los resultados de incertidumbre expandida de la medición del pH obtenidos con el sistema secundario establecido en el INM, genera valores entre 0,003 y 0,005 unidades de pH, sin embargo, para que un valor de medición del pH sea trazable al sistema internacional de unidades, es necesario considerar la convención de Bates-Guggenheim, la cual asigna una incertidumbre expandida de 0,01 unidades de pH (k=2), esta

convención es un acuerdo internacional que cuantifica la actividad de los iones hidronio en solución desde una base no termodinámica, debido a que potencial electroquímico no puede ser separado en el componente químico ni el componente eléctrico, asumiendo que el coeficiente de actividad de concentración  $0,10 \text{ mol kg}^{-1}$  del ion cloruro en solución acuosa de puede ser estimado con la ecuación de Deby-Hückel (IUPAC, 2002).

## 6. CONCLUSIONES

- La implementación de este sistema de medición garantizara la producción y certificación de materiales de referencia de pH a 25°C en un intervalo de medición de 4,01 unidades de pH a 10,01 unidades de pH con incertidumbre expandida acordada internacionalmente de 0,01 unidades de pH.
- La producción de estos materiales de referencia certificados será la herramienta fundamental para la diseminación de la trazabilidad y aseguramiento de la calidad de las mediciones del pH de soluciones acuosas realizadas en el país por medio de su uso en la calibración de pH-metros.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- Bates, R. 1973. *Determination of pH- theory and practice* (Vol. 2). New York, United States of America: Wiley.
- Baucke, F. 1994. Differential-potentiometric cell for the restandarization of pH reference materials. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 368, 67-75.
- Gonzaga, F. B., Dias, J., Jehnert, D., Werner, B., Schräpler, K., & Vyskocil, L. 2013. Evaluation of a compact differential cell for secondary pH measurements by a bilateral interlaboratory comparison. *Electroanalysis*, 25(8), 1-5. doi:10.1002/elan.201300135
- Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISO/IEC Guide 98-3:2008*. 2008.
- IUPAC. 2002. Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC recommendations 2002). *Pure and Applied Chemistry*, 74(11), 2169-2200.
- Spitzer, P., & Seitz, S. 2010. MAPAN-Metrological traceability chain for pH measurement results. *Journal of Metrology Society of India*, 25(3), 191-196.