Enfoque integral para la medición del pH. Teoría y procedimientos efectivos. Parte I

Marlen Lorenzo-Maiquez*, Gilberto Mesa-Mena
Instituto Cubano de Investigaciones de los Derivados de la Caña de Azúcar (ICIDCA)
Vía Blanca, No. 804 y Carretera Central. La Habana. Cuba.
*marlen.lorenzo@icidca.azcuba.cu

RESUMEN

Introducción. El potencial de hidrógeno (pH) es un índice utilizado ampliamente en química y en los laboratorios de investigación y control. El pH está relacionado con la concentración de iones de hidrógeno presentes en soluciones acuosas y expresa su grado de acidez o alcalinidad.

Objetivo. Dar una visión teórica de las características del pH y de los diferentes métodos de medición.

Conclusiones. La medición del pH es imprescindible en la mayoría de los laboratorios de investigación y en el control de la calidad de las producciones. Es necesario conocer los diferentes métodos de medición para seleccionar el más apropiado en cada caso. La medición con electrodo de vidrio es la más utilizada, pero requiere de un proceder cuidadoso.

Palabras clave. Medición del pH, métodos de medición del pH.

ABSTRACT

Introduction. The potential of hydrogen (pH) is a widely used indicator in chemistry, research, and control laboratories. pH is related to the concentration of hydrogen ions present in aqueous solutions and expresses their degree of acidity or alkalinity.

Objective. To provide a theoretical overview of the characteristics of pH and the different measurement methods.

Conclusions. pH measurement is essential in most research laboratories and for production quality control. It is essential to understand the different measurement methods in order to select the most appropriate one for each case. Measurement with a glass electrode is the most commonly used, but requires careful handling.

Keywords. pH measurement, pH measurement methods.

INTRODUCCIÓN

El potencial de hidrógeno (pH) es un índice utilizado ampliamente en química, que expresa el grado de acidez o alcalinidad de una solución acuosa (1-3). El pH está relacionado con la concentración de iones de hidrógeno presentes en determinadas soluciones. Este término fue acuñado por el bioquímico danés S. P. L. Sørensen (1868-1939); quien lo definió, en 1909, como el opuesto del logaritmo en base 10 o el logaritmo negativo en base 10 de la actividad de los iones de hidronio u oxonio (4).

La medición del pH está presente en la mayoría de los laboratorios de investigación y de control de calidad, así como en las mediciones en línea, prácticamente, de todos los procesos químicos y biológicos; este constituye un índice para el control de los procesos y de la calidad de los productos terminados. (5-9).

La notación pH se utiliza universalmente por lo práctico que resulta, al evitar el manejo de cifras largas y complejas. En soluciones acuosas diluidas, en lugar de utilizar la actividad del ión hidronio [aH_3O^+], se le puede aproximar con el empleo de la concentración molar del ión hidronio [H_3O^+] (5, 6). De acuerdo con Sørenson (4) el pH está definido como el logaritmo negativo en base 10 de la concentración de iones hidronio, representado matemáticamente en la ecuación (1).

$$pH = -log_{10}[H_3O^+] \qquad \text{Ec. 1}$$

De la ecuación se puede apreciar que si la concentración de iones H_3O^+ cambia en una década, el valor del pH cambia en una unidad. Esto ilustra bien lo importante que es poder medir hasta los pequeños cambios de valores del pH que ocurren en una muestra. Frecuentemente, la teoría del pH se describe con iones H^+ en correspondencia con los valores del pH, aunque el ión correcto a referir es el hidronio (H_3O^+) u oxonio, como se conoce oficialmente, de acuerdo con la Unión Internacional de Química Pura Aplicada (IUPAC), por sus siglas en inglés.

Los ácidos y las bases muestran un comportamiento disociativo para formar iones hidronio o iones hidróxido y el agua pura también se disocia para formar iones (hidronio e hidroxilo) (6, 9). La ecuación (2) muestra la razón por la cual el concepto del pH está restringido, solamente, a soluciones acuosas.

$$H^+ + H_2O \leftrightarrow H_30 \qquad \text{Ec. 2}$$

El agua pura a 25 ºC tiene una concentración de iones hidroxilo [H_3O^+] = 1×10^{-7} Molar, que equivale a 0.000 000 1 Molar y corresponde a un pH de 7; ya que pH = – $\log_{10}$ [10^{-7}] = 7.

A diferencia del pH (ecuación 3), el pOH es una medida de la concentración de iones hidroxilo en una solución. Se expresa como el logaritmo negativo en base 10 de la concentración de iones hidroxilo (ecuación 4) y se utiliza para medir el nivel de alcalinidad de una solución (5).

$$pH = -log_{10}[aH_3O^+] \qquad pOH = -log_{10}[aOH^-] \qquad \text{Ec. 3 y 4}$$

Se define que en soluciones acuosas a 25 ºC, la suma del pH y el pOH es igual a 14 (ecuación 5) y, por tanto, la escala logarítmica del pH varía típicamente de 0 a 14.

$$pH + pOH = 14 \qquad \text{Ec. 5}$$

Son ácidas las soluciones con pH menor que 7, en ellas el valor del exponente de la concentración es mayor (contiene una mayor concentración de iones hidronio que de iones hidroxilo) y las soluciones alcalinas tienen un pH superior a 7. La solución se considera neutra cuando su pH es igual a 7, como es el caso del agua pura a 25 °C; esto se puede apreciar en las ecuaciones 6 y 7.

$$2H_2O_{(l)} \leftrightarrow OH^-_{(ac)} + H_3O^+_{(ac)} \qquad K_w = [OH^-][H_3O^+] = 10^{-14} \qquad \text{Ec. 6 y 7}$$

Donde: K_w es la constante de ionización, de disociación del agua o producto iónico del agua
(l) es el estado de agregación de la sustancia líquido
(ac) es la sustancia en solución acuosa

Las soluciones básicas (alcalinas) tienen bajas cantidades de iones hidronio, por lo que tienen elevados valores del pH y su nivel de acidez es bajo.

La ecuación 1 es útil, incluso, para soluciones que no tengan comportamiento ideal, como las soluciones no diluidas. En estos casos, si se desea un cálculo más exacto del pH se debe emplear la actividad iónica (a), ya que representa la concentración efectiva. En sustancias cuya solución no sea acuosa no tiene sentido el concepto del pH y los resultados deben verse en unidades de milivoltaje (mV), porque los valores no se circunscriben dentro de la escala de 0 – 14 (10-12). En la figura 1 se muestran algunos valores del pH de productos naturales y químicos.

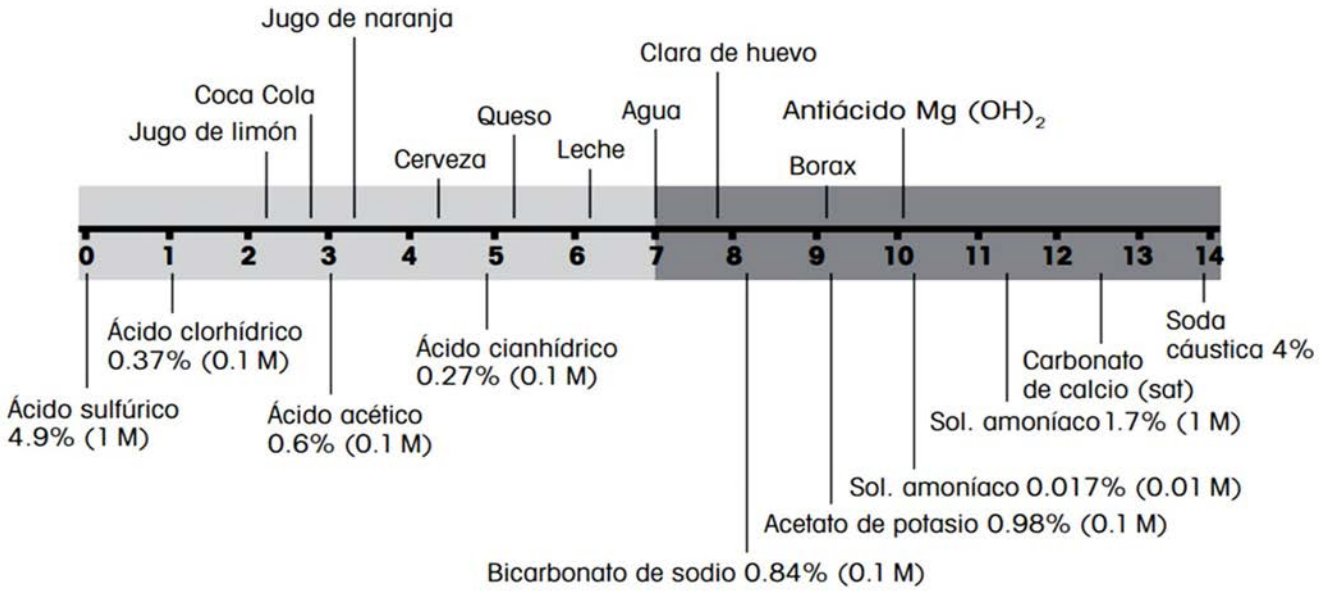

Figura 1. Valores del pH de algunos productos naturales y químicos, según Mettler–Toledo (6).

Existen diferentes métodos para medir el pH de una sustancia (13-15).

Métodos ópticos

Se basan en que ciertos componentes varían sus propiedades ópticas en dependencia de la concentración de iones hidroxilos en una solución. Dentro de estos métodos se encuentran los indicadores ácido-base, los indicadores de cinta de papel y las mediciones colorimétricas con sensores de fibra óptica.

- Indicadores ácido–base: son compuestos o sustancias químicas, generalmente ácidos y bases orgánicos débiles, que cambian de color al cambiar el pH de la solución en que se encuentren. Por ejemplo, la fenolftaleína es un líquido incoloro, que toma color rosa si se añade a una base y permanece incoloro si se añade a un ácido. Deben usarse, únicamente, en soluciones en las que se pueda observar el cambio de color (preferiblemente incoloras). Estos indicadores son muy utilizados para las titulaciones en química analítica, aunque requieren de cierto entrenamiento.
- Papeles indicadores y tiras indicadoras: cambian de color en dependencia del pH de la sustancia en que se sumergen y se dispone de un patrón de colores para realizar la comparación, que permite determinar el pH. Existen varios tipos de cintas de papel para la medición del pH, pero el más conocido es el llamado papel tornasol. Sirve para conocer si una solución líquida o gaseosa es ácida o básica y se usa, preferiblemente, para mediciones rápidas, en lugares de difícil acceso o que no requieran de mucha precisión.
- Mediciones colorimétricas: el sensor consta de tres partes fundamentales (la fuente de luz, el optrodo y el detector). El optrodo está compuesto por múltiples capas finas de diferentes sustancias intercaladas entre sí, que en la capa superior contiene un indicador que cambia sus

propiedades ópticas, en dependencia de la concentración de iones hidronio de la sustancia a medir. La fuente de luz se selecciona en función de la longitud de onda del indicador analítico, para obtener la mayor sensibilidad posible. El detector, usualmente, es un fotodiodo o un fotomultiplicador, que convierte la señal óptica en una señal eléctrica que puede ser procesada electrónicamente. Se utilizan en aplicaciones muy específicas (en bioprocesamiento), por su alta capacidad de detección (15).

- Los sensores de fibra óptica son de pequeño tamaño y peso, son desechables e inmunes a las interferencias electromagnéticas, pueden trabajar en ambientes agresivos, altas temperaturas, vibraciones, su pequeño tamaño permite realizar mediciones muy localizadas y el resultado de la medición puede ser procesado; sin embargo, se requiere de una microcomputadora o de espectrofotómetros específicos, por la complejidad de la señal obtenida y requieren de calibración. Son tecnologías relativamente nuevas en el mercado, con gamas de medición muy restringidas y muchos usuarios no están familiarizados con su uso.

Métodos potenciométricos (16-25)

Utilizan sensores Transistores de Efecto de Campo Magnético Ion Sensible (ISFET), por sus siglas en inglés o electrodos de vidrio y equipos electrónicos que dan directamente el valor del pH de la solución. El sensor es una pila electroquímica, capaz de generar una fuerza electromotriz proporcional a la presencia de iones hidronio en el medio medido. Está compuesto por un elemento sensible a esta magnitud (electrodo de medición), otro que no lo es (electrodo de referencia) y el metro para medir el potencial eléctrico que se genera. Su funcionamiento se basa en la medición de la diferencia de potencial eléctrico entre el electrodo del pH y el electrodo de referencia. Con estos métodos se obtienen valores exactos del pH, algo que no es posible con la mayoría de los métodos ópticos; son muy precisos y tienen una sensibilidad y rapidez de respuesta adecuada. Con ellos se pueden medir, además, sólidos disueltos, conductividad eléctrica y temperatura de la solución.

La medición del pH por método potenciométrico, con la utilización de los sensores del pH ISFET fue descrita en los años 70 por Bergveld (20, 21). Estos sensores tienen el mismo principio de funcionamiento que los Transistores de Efecto de Campo Metal-Óxido Semiconductor (MOSFET), por sus siglas en inglés, utilizados en los circuitos electrónicos (21-23) solo que, en los electrodos, la compuerta se sustituye por una membrana de óxido sensible a la concentración del ion hidroxilo. El voltaje entre compuerta y fuente (VGS) del sensor depende de la tensión del electrodo de referencia y de la concentración de hidróxido en la solución; de modo que, cuando se sumerge en la muestra, el pH influye en la corriente drenaje-fuente (Id), como se aprecia en la figura 2.

El uso de electrodos de referencia convencionales limita la aplicación de los ISFETs por su diferencia de tamaño; por ello, el reto mayor de esta tecnología consiste en el diseño y construcción del sensor de referencia.

Estos sensores tienen varias ventajas, pues son pequeños, se almacenan en seco, no necesitan mantenimiento y son resistentes; evitan las dificultades que se presentan con los electrodos de vidrio, en las mediciones del pH en línea, debido a su fragilidad. Sus mayores desventajas consisten en que necesitan calibración, que el procesamiento de la señal es relativamente complejo y que poseen una dependencia muy alineal de la medición y de la temperatura.

Otro tipo de sensores utilizados en la medición del pH por método potenciométrico son los electrodos de vidrio, que son los más utilizados y más conocidos. El electrodo de medición se construye con una membrana de vidrio especial, capaz de polarizarse en presencia de los iones H+. Esta membrana se sitúa en el extremo de un cilindro de vidrio que se sella en el extremo, con una apariencia de bombilla. Cuando la membrana entra en contacto con una solución acuosa, durante la medición, su parte externa se cubre de una capa de gel.

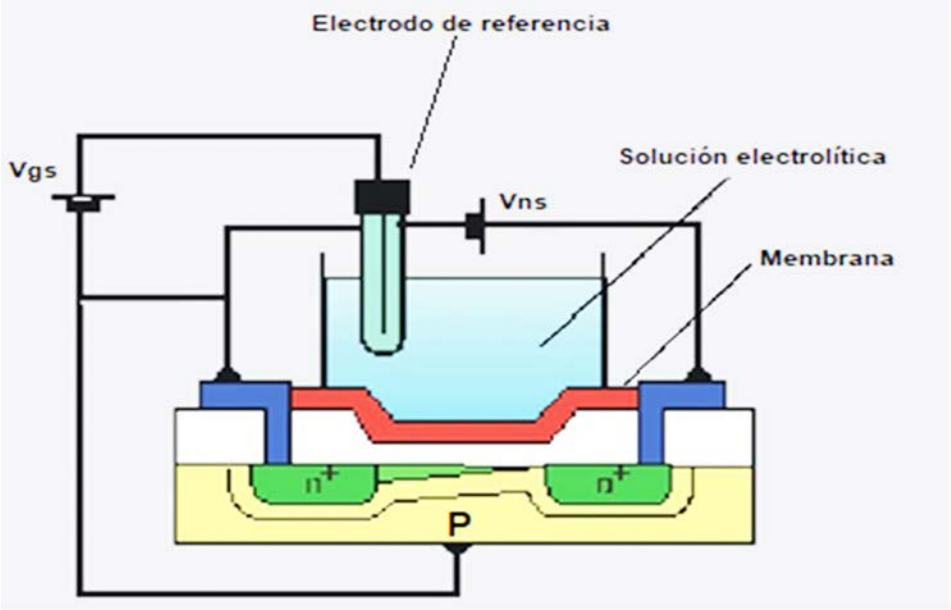

Figura 2. Esquema de sensor del pH ISFET, según CYTED (23).

El electrodo se llena con una solución acuosa interna denominada electrólito, que hace que la membrana de vidrio en su interior forme una capa de gel similar. Esta solución electrolítica es, generalmente, ácido clorhídrico (HCl) 0.1 Molar y posee una acidez estándar correspondiente a un pH de 7.00 (6).

Los iones H+, dentro y cerca de la capa de gel, se pueden difundir dentro o fuera de esta capa, en función de la concentración de iones H+ de la solución medida y, por tanto, del valor del pH. Si la solución es alcalina, los iones H+ se difunden fuera de la capa y se establece una carga negativa en el lado exterior de la membrana. Puesto que el electrodo de vidrio tiene un buffer interno, con un valor del pH constante, el potencial en la superficie interna de la membrana se mantiene constante durante la medición y el potencial que tendrá el electrodo del pH estará dado por la diferencia entre la carga interna y externa de la membrana.

Por último, como parte del electrodo del pH, se encuentra un electrodo metálico interno (generalmente un alambre de platino), encargado de conducir los electrones hacia el medidor. En la figura 3 se presenta la sección transversal del electrodo de vidrio.

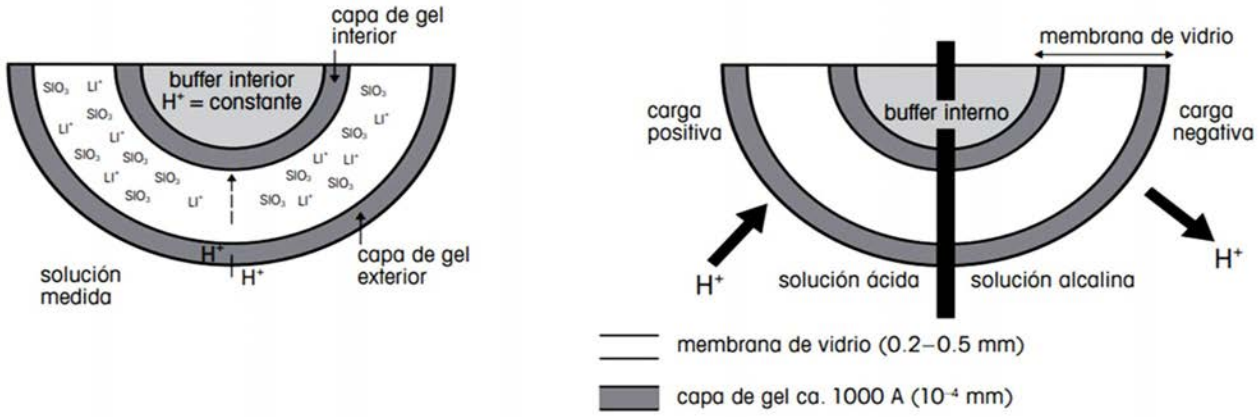

Figura 3. Sección transversal del electrodo de vidrio, según Mettler–Toledo (6).

El electrodo de referencia es el segundo requerido para la medición del pH por este método. Se construye con un cristal que no es sensible a los iones H+ de la solución y tiene un electrodo metálico (generalmente de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl)), que se introduce en la solución electrolítica interna de cloruro de potasio (KCl), altamente concentrado. El propósito del electrodo de referencia es proporcionar un potencial estable, definido por el potencial del sensor del pH. Este valor solo varía con los cambios de temperatura, pero no debido a la concentración iónica y su valor a 25 ºC define la pendiente del electrodo del pH. Este electrodo debe estar abierto a la muestra en que se sumerge, para ello se hace una abertura en su eje, donde se coloca un tapón, generalmente, de cerámica (que se conoce como la unión) que permite al electrólito fluir hacia la muestra. La ubicación de la abertura depende del diseño del fabricante y determina el nivel al que debe estar la muestra para su medición. La salida del electrolito (que es altamente alcalino) cierra el anillo salino de la pila electroquímica que forman los dos electrodos.

El electrodo de referencia y la celda de medida del pH tienen que estar sumergidos en la misma solución para que las mediciones sean correctas. El amplificador del pHmetro detecta la diferencia de potencial eléctrico entre los dos electrodos y el equipo indicará el valor del pH, a partir de esa señal eléctrica.

El principio de funcionamiento del medidor del pH con electrodo de vidrio se basa en el intercambio de iones de la muestra líquida, a través de la membrana de vidrio, hasta la solución interna. Sin embargo, la porosidad de la membrana de vidrio disminuye con su uso y así reduce el rendimiento de la sonda; por lo que para mantener la precisión de la medición es imprescindible su conservación adecuada, limpieza y/o calibración periódica.

Actualmente se utilizan los electrodos combinados, que son mucho más fáciles de manejar que los dos electrodos separados. En el electrodo combinado, el electrodo de medición (de vidrio sensible al pH) está rodeado concéntricamente por el electrodo de referencia (lleno de electrolito de referencia). Las partes separadas de medición y de referencia del electrodo combinado tienen las mismas propiedades que en los electrodos separados, la única diferencia es que se combinan en una sola unidad para facilitar su uso. Solo se recomienda el uso de dos electrodos separados en el caso en que los dos componentes del electrodo combinado puedan tener una esperanza de vida muy diferente.

Para simplificar aún más las operaciones de las mediciones del pH, en algunos electrodos se aloja también un sensor de temperatura, en el mismo cuerpo con el de medición y el de referencia; se denominan electrodos 3-en-1 (figura 4). Esto facilita la realización de las mediciones del pH compensadas por temperatura.

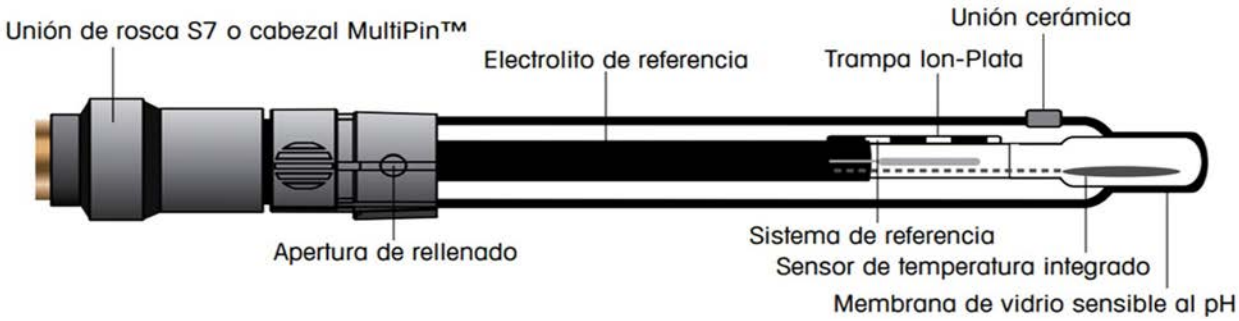

Figura 4. Electrodo combinado del pH con sonda de temperatura, según Mettler–Toledo (6).

Los electrodos de vidrio son una excelente forma de medición del pH debido a su linealidad, precisión, inmunidad al color o turbidez de la muestra, bajo costo relativo y respuesta rápida. Sin embargo, el electrodo es una pila electroquímica, por lo que su vida es limitada y se acorta ostensiblemente si no se utiliza correctamente durante la medición o si no se conserva adecuadamente.

Además, los electrodos deben limpiarse regularmente para evitar la incrustación en la membrana de medición (10).

La medición en los pHmetros se basa en la comparación del valor medido en la muestra con la recta obtenida previamente, mediante lecturas de tampones estándares durante el proceso de calibración, las que quedan guardadas en el equipo. Los tampones estándares certificados son soluciones de valores del pH conocidos y exactos, suministradas por los fabricantes de reactivos químicos.

Un elemento que debe tomarse en cuenta es que la salida del electrodo del pH no solo depende de la concentración de iones H+, sino también de la temperatura de la muestra (6, 10, 11, 16, 20), según el análisis de la ecuación de Nernst (8).

$$E = E_0 + (2.3\,RT/nF)\log_{10} aH^+ \qquad \text{Ec. 8}$$

Donde *E* es el potencial del electrodo de medición, *Eo* está relacionado con el potencial del electrodo de referencia, (2.3 RT/nF) es el factor de Nernst y log aH + es el pH. El factor de Nernst incluye la constante de la ley de gas (R), la constante de Faraday (F), la temperatura en grados Kelvin (T) y la carga del ion (n). Para pH donde n = 1, el factor de Nernst es 2.3 RT/F. Puesto que R y F son constantes, indica que el factor y, por lo tanto, el comportamiento del electrodo dependen de la temperatura.

Por lo tanto, para evitar alteraciones de la lectura del pH es necesario realizar una compensación de la temperatura. Este método de medición permite lograr que la compensación de temperatura esté incluida en el equipo; puede ser manual, mediante un potenciómetro o automática mediante una sonda de medición de temperatura. La compensación manual de la temperatura requiere la medición, por separado,de la temperatura de la muestra y la compensación solo se logra de forma aproximada. En la compensación automática (ATC, por sus siglas en inglés) se introduce al pHmetro una señal adicional desde un sensor de temperatura y esto le permite determinar el valor del pH preciso a la temperatura que esté la muestra.

La compensación de la temperatura elimina solamente la dependencia de la salida del electrodo con la temperatura y no la dependencia del pH con la temperatura. Los cambios del pH en la muestra debido a cambios de temperatura (ionización de los compuestos) no se corrigen con la compensación (ni manual ni automática). Para la medición adecuada del pH, la muestra debe estar a una temperatura determinada, debe referenciarse el valor de la temperatura como parte de la medición y compensarse cuando se conozca la dependencia especifica de la muestra con la temperatura.

Cuando la temperatura es de 25 °C, la pendiente teórica de Nernst es de 59.16 mV/unidad del pH, que es la pendiente ideal del electrodo del pH, como se aprecia en la figura 5.

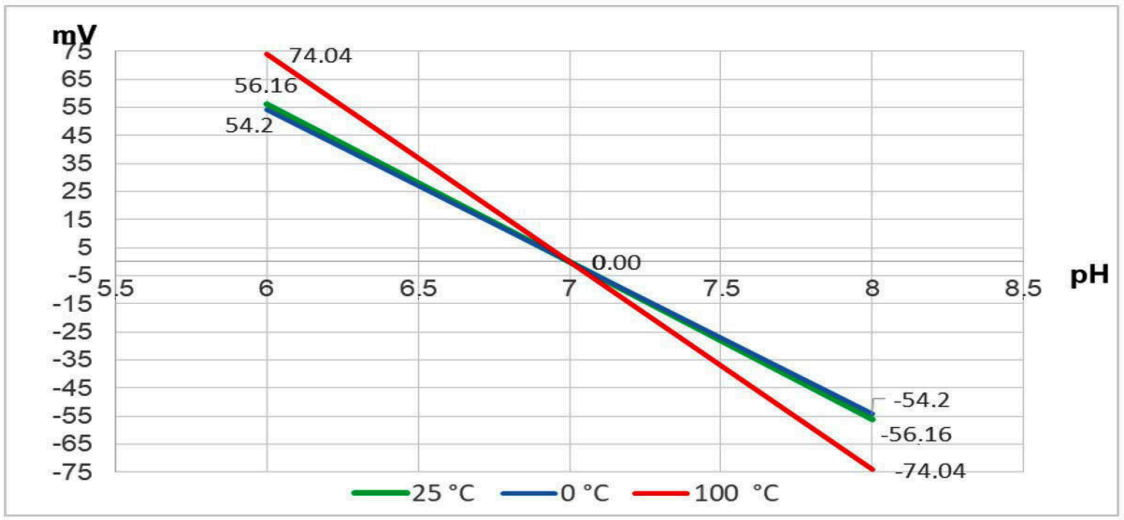

Figura 5. Dependencia de la salida del electrodo de vidrio con la temperatura.

La medición del pH con electrodos de vidrio requiere de un proceder cuidadoso que se abordará en otro artículo, pero a continuación se mencionan algunas de las medidas que se deben tomar:

Se debe seleccionar el electrodo correcto de acuerdo el tipo de muestra y al entorno donde se realizará la medición, cumplir con las buenas prácticas de laboratorio, usar sólo material de vidrio adecuado, limpio y etiquetado para las muestras (6). Siempre se debe agitar la muestra para asegurar que sea homogénea (lo cual asegura que el valor medido sea válido para toda la muestra y no sólo para la parte donde se encuentra el electrodo). También debe garantizarse que exista suficiente volumen de muestra en el recipiente, de manera que la unión (en el electrodo de referencia) esté completamente sumergida en la muestra; para asegurar así que haya contacto entre la parte interna y externa del electrodo de referencia y que el electrolito pueda fluir hacia la muestra.

CONCLUSIONES

1. La determinación del pH de una solución es una medición imprescindible en la mayoría de los laboratorios de investigación, en el control de calidad de las producciones y en las mediciones en línea de los procesos industriales.
2. Existen diferentes métodos de medición del pH, su selección depende de las características de las muestras, del objetivo de la medición y del lugar donde va a realizarse.
3. La medición potenciométrica del pH con el uso de electrodos de vidrio es la más utilizada, pero requiere de un proceder cuidadoso en el proceso de medición y en la conservación de los electrodos.
4. La salida de los electrodos del pH depende de la temperatura, lo cual no constituye un problema siempre que sea compensada. La compensación más apropiada es la automática por minimizar los errores.
5. La compensación de la temperatura sólo subsana la dependencia del electrodo con la temperatura, pero no la dependencia del pH de la muestra con la temperatura. La correcta medición del pH de una muestra debe realizarse a una temperatura determinada.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. DRAE. «pH». Consultado el 10 de diciembre de 2024.
2. https://concepto.de/ph/#ixzz8ttbXQyOP, consultado 9 de diciembre de 2024
3. pH Wikipedia.
4. Sørensen invents the pH scale. (Copenhague: Carlsberg Group).
5. Myers, Rollie J. (2010). One-Hundred Years of pH. Journal of Chemical Education (Easton: American Chemical Society).
6. Guía teórica de la medición de pH. Teoría y práctica de la medición de pH en el laboratorio. Mettler – Toledo (04/2016).
7. www.idegis.org Medición del pH, consultado 9 de diciembre de 2024.
8. Luevano, A. ¿Qué es el pH? Escala de pH, ejemplos.
9. https://www.elgencurioso.com/2021/09/16/como-calcular-el-ph-formula-y-ejemplos/
10. Gschwind, S.; Kuressow, A. pH measurement made easy. pH measurements in difficult matrices and troubleshooting. Metrohm. G.I.T Journal 2018.
11. https://h.hannainst.com.mx/blog/calculo-de-la-pendiente-de-ph/
12. https://cienciaydatos.org/laboratorio/mediciones-de-ph-de-soluciones-inusuales/
13. Lifeder. (17 de junio de 2021). Indicadores de pH. Recuperado de: https://www.lifeder.com/indicadores-ph/

14. Dybko, A. Fiber optic chemical sensors, INTERNET.
15. Mesasuring pH In Cell Culture using Fiber optical sensors. www.scientificbio.com.
16. www.idegis.org, consultado diciembre 2024.
17. https://cienciaydatos.org/ciencia/principio-de-funcionamiento-y-procedimiento-del-ph-metro/
18. www.techofrom. Electrodo de pH. Teoría del electrodo de PH.
19. Schwabe, K. Electrochim. Acta 12 (1967).
20. General Information about ISFET Techonology, INTERNET.
21. Sensor de pH tipo ISFET, INTERNET.
22. Galster, V. H. pH-Massungen. Grundlagen Methodon 1990.XV. 322 ISBN 3-527-27836-2.
23. INTERNET, CYTED, Sensor de pH tipo ISFET.
24. INTERNET, Field effect transistor (FETs) as transducers in electrochemical sensor.
25. Lorenzelli, L. Solid State Sensors Research Activity, INTERNET.