

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

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. La medición del pH es necesaria en la mayoría de los laboratorios de investigación y de control de calidad; así como en las mediciones en línea de, prácticamente, todos los procesos químicos y biológicos. La alteración del pH puede provocar cambios significativos en el producto final; pero a pesar de su importancia y uso extendido, con frecuencia se cometen errores en su medición que pueden falsear los resultados.

Objetivo. Dar a conocer las principales cuestiones que deben tomarse en cuenta para la correcta medición del pH.

Conclusiones. La medición del pH por el método potenciométrico con electrodo de vidrio requiere de un proceder cuidadoso, por ello se brinda un resumen de los aspectos a verificar para lograr la medición correcta.

Palabras clave. Medición del pH, electrodos de vidrio, errores en la medición del pH.

ABSTRACT

Introduction. pH measurement is required in most research and quality control laboratories, as well as for online measurements of almost all chemical and biological processes. Alterations in pH can cause significant changes in the final product; however, despite its importance and widespread use, errors are frequent in its measurement that can falsify the results.

Objective. To present the main issues taken into account for the correct pH measurement.

Conclusions. A careful procedure is required for pH measurement using the potentiometric method with a glass electrode; that is why; the paper suggests a summary of the aspects to verify to achieve the correct measurement.

Keywords. pH measurement, glass electrodes, pH measurement errors.

INTRODUCCIÓN

La medición del pH está presente en la mayoría de los laboratorios de investigación y de control de la calidad; así como en las mediciones en línea de prácticamente todos los procesos químicos y biológicos. Su uso está extendido a la agricultura, con la medición de acidez o alcalinidad de los suelos, a la industria alimenticia (se mide en casi todos los alimentos); también se ha extendido a la medicina, la industria química, la industria biotecnológica, al tratamiento de residuales y para el control de la calidad de las aguas (potable, destilada y otras) (1-5). Se miden los valores de pH en diferentes puntos de los procesos de elaboración, para lograr productos con propiedades definidas y para asegurarse de que el producto final se ajuste a las especificaciones deseadas. La alteración del pH puede provocar cambios significativos en los costos de producción, daños a las personas

durante el uso del producto o durante el proceso de producción, al medioambiente, al propio equipamiento y en las características del producto final (la apariencia, el sabor, etc.).

Existen varios métodos para medir el pH de una sustancia (6-8), pero en la mayoría de los casos se utiliza el método potenciométrico con electrodo de membrana de vidrio. Este método es muy eficiente, pero requiere de un proceder cuidadoso por lo que, frecuentemente, se cometen errores al realizar la medición y estos errores pueden falsear los resultados.

La medición con el método potenciométrico se basa en una pila electroquímica, que se forma con un electrodo de vidrio (que se construye con membranas de vidrio especiales, capaces de polarizarse en presencia de los iones hidronio $[H_3O^+]$), un electrodo de referencia (inactivo a cualquier ion) y la unión salina (membrana en el electrodo de referencia), que permite la salida de la sustancia electrolítica (contenida en el electrodo) hacia la muestra, para cerrar así el circuito eléctrico; la señal eléctrica que se produce se mide con un equipo electrónico conocido como pHmetro. Este es un excelente método de medición debido a su linealidad, precisión, inmunidad al color o turbidez de la muestra, bajo costo relativo y respuesta rápida (9).

Actualmente, se utilizan los electrodos combinados (dentro de un solo electrodo se encuentran los electrodos de medición y de referencia), que son mucho más fáciles de manejar que dos electrodos separados.

La selección del electrodo adecuado para la aplicación, su conservación y limpieza son aspectos esenciales para lograr la medición fiable del pH de una solución. El electrodo de vidrio es funcional para una amplia variedad de aplicaciones, pero en su selección se deben tener en cuenta las características de la muestra y del entorno en el que se realizará la medición. Las muestras pueden ser altamente alcalinas, de ácidos fuertes, con resinas, presentar sólidos en suspensión, ser viscosas, semiduras, ricas en proteínas, con altas o bajas concentraciones iónicas y no acuosas; por lo que el electrodo más apropiado no es el mismo para todos los casos y existen electrodos de vidrio especiales para muestras específicas.

Para efectuar la medición se debe cumplir con las buenas prácticas de laboratorio y usar sólo material de vidrio adecuado, limpio y etiquetado para las muestras. Las características más importantes a considerar, respecto a la muestra son: la composición química, la homogeneidad, la temperatura, el rango de pH esperado y, además, el tamaño del recipiente (restricciones de longitud y ancho) determinado por la geometría del electrodo seleccionado (2,10-13). La muestra que se utilice para la medición debe ser homogénea, lo que asegura que el valor medido sea válido para todo el compuesto y no sólo para la parte donde se encuentra el electrodo. También es necesario que exista suficiente volumen de muestra en el recipiente, para que la unión esté completamente sumergida en la muestra y asegurar así que haya contacto entre la parte interna y externa del electrodo de referencia, de manera que el electrolito pueda fluir hacia la muestra.

Es muy importante medir la temperatura de la muestra y mantenerla constante, en un valor conocido, durante la medición, ya que el valor de pH de una muestra depende de la temperatura. Sin embargo, esta dependencia de la temperatura no es un inconveniente si se registra y se determina, en cada proceso, la temperatura a que se van a medir los valores de pH de las muestras. En algunos casos en que esta influencia es muy notable, se requiere hacer un estudio de la dependencia del pH con la temperatura de la sustancia.

En los pHmetros se logra medir a través de la comparación del valor medido en la muestra con una recta guardada en el equipo, al aprovechar la relación lineal que existe entre la señal de salida del electrodo (milivolts) y el pH. La recta se obtiene durante el proceso de calibración, con el uso de tampones estándares (son soluciones de valores de pH conocidos y exactos). Para una calibración correcta se deben escoger tampones certificados y con valores cercanos al valor esperado de pH de la muestra (siempre que lo engloben), calibrar a la misma temperatura en que se va a medir la muestra y realizarla rápidamente, después de preparadas las soluciones tampones (para prevenir

la absorción de CO_2). Al seguir estas reglas se obtiene la recta de comparación ideal para realizar la medición posterior de las muestras (9, 15).

A continuación se relacionan algunos factores que influyen en la calidad de la medición del pH (9, 13, 14, 16 - 22):

- Selección adecuada del electrodo en dependencia de la temperatura, la agitación y la difusión de potencial. Es necesario considerar las características físico-químicas de la muestra, en cuanto a la viscosidad, la temperatura, la influencia de la absorción del CO_2 , si es una dilución acuosa o no y la fuerza iónica.
- Si el electrodo es rellenable, tiene un tampón roscado en el orificio de llenado para evitar la pérdida del electrolito, por derrame durante su traslado o cuando va a estar mucho tiempo sin usarse, pero no debe mantenerse cerrado durante la medición. El electrodo de referencia requiere un flujo lento pero constante de electrolito, desde el electrodo hacia la solución, para cerrar el anillo salino de la pila electroquímica que constituye el electrodo; cuando el orificio de llenado está cerrado, el electrolito no fluye fácilmente y provoca una lectura errática, que no se estabiliza en un tiempo razonable.
- Por su principio de funcionamiento, el electrodo va perdiendo solución electrolítica durante las mediciones y también durante su conservación (sobre todo si no se coloca en la solución adecuada). Los electrodos rellenable permiten reponer el electrolito en el compartimiento de referencia, una vez que comienza a gastarse; y, para su buen funcionamiento, se debe mantener el nivel del electrolito a menos de 1.5 cm de la tapa del orificio de llenado.
- Inmersión correcta de las sondas de medición de pH y de temperatura (en caso de existir) en la muestra: Se puede pensar que mientras el electrodo combinado de pH esté en contacto con la muestra, se obtendrá su valor. En realidad, se requiere que el bulbo de vidrio sensible al pH y la unión en el electrodo de referencia estén sumergidos totalmente en la muestra; de lo contrario, el sistema de medición estará incompleto y dará valores erróneos. Debe considerarse que la posición de la unión (anillo cerámico o diafragma) del electrodo de referencia cambia en dependencia del diseño de los electrodos, así que para poder garantizar la correcta inmersión se deben revisar las instrucciones del fabricante del electrodo y determinar dónde se encuentra la unión.
- Para que la medición sea una representación adecuada de toda la muestra, es necesario agitarla y tener en cuenta que la posición en que se coloca el electrodo dentro de la muestra agitada y la velocidad de agitación son factores determinantes en la calidad. Se debe asegurar que el electrodo no se coloque en el embudo de la agitación y, en caso de existir ese embudo, se debe reducir la velocidad de agitación (ver figura 1).

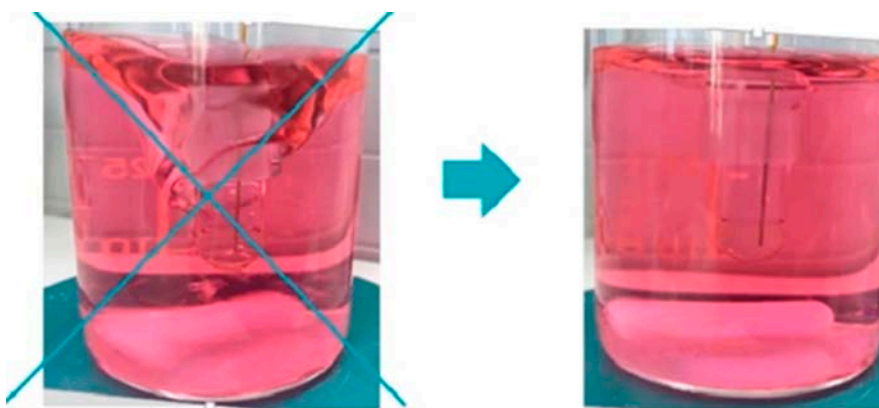


Figura 1. Selección adecuada de la velocidad de agitación de la muestra (9).

- La agitación influye notablemente en la calidad de la medición tanto durante la calibración como en la medición de la muestra, por lo que se debe usar la misma velocidad de agitación en ambos procesos. Esta influencia es mucho mayor en los electrodos con diafragmas cerámicos que en los de diafragmas de capa fija.
- La calibración con soluciones *buffers* es imprescindible a la hora de realizar mediciones de pH. Los electrodos de pH poseen una correlación lineal entre la señal de salida del electrodo (mV) y la concentración del ion H^+ . Para los electrodos de pH, el valor de salida teórico al pH 7 es 0 mV (neutral) y la pendiente de la recta es 59.16 mV/unidad de pH. Esto significa que (en teoría) el electrodo va a cambiar su salida en 59.16 mV por cada unidad que se mueva el pH (15). No obstante, estos valores cambian a medida que los electrodos envejecen y es necesario compensar los cambios mediante la calibración; en la que se determinan los valores reales de la pendiente (*slope*, en inglés) y del desplazamiento (*offset*, en inglés), correspondientes a ese electrodo. Para obtener los mejores resultados se debe asegurar que el pHmetro esté calibrado con soluciones tampones cuyos valores estén uno por encima y otro por debajo del valor de pH esperado para la muestra y que estén lo más cercanos posible a este (si se considera que los errores de extrapolación son mucho mayores que los de interpolación) (ver figura 2).

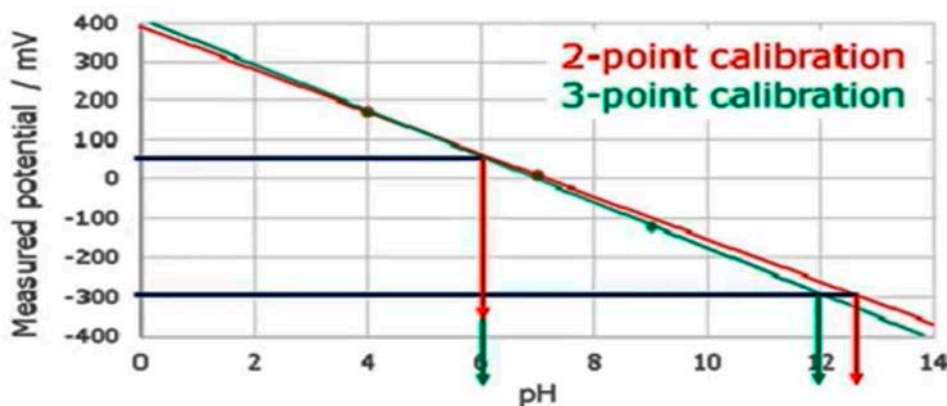


Figura 2. Calibración con dos y tres puntos. Errores de medición (9).

- Siempre se debe realizar la calibración con dos puntos o, mejor aún, la calibración multipuntos. La solución tampón de pH 7 siempre debe estar incluida para obtener el punto de desplazamiento de la calibración y se recomienda comenzar la calibración por este punto neutro. La calibración de un punto solo se justifica cuando se va a realizar una neutralización o se busca un valor de pH específico. La frecuencia con que se debe realizar la calibración depende de la precisión que se desee obtener y del tipo de muestra; la frecuencia ideal es la diaria, pero se debe considerar que significa gastos extra de tiempo y recursos.
- Nunca se deben utilizar soluciones tampones vencidas porque ellas son determinantes en la exactitud de la medición del pH. Los *buffers* que vienen en bolsitas son de un solo uso; pero cuando las soluciones *buffers* vienen almacenadas en frascos, se debe verter una alícuota de la solución *buffer* en un *beaker* e inmediatamente cerrar la botella y nunca devolver el *buffer* usado nuevamente al frasco (la parte usada debe desecharse). Después de abiertos los frascos, pueden usarse durante tres meses y los *buffers* alcalinos solamente durante un mes (debido a que se contaminan con más facilidad).
- La absorción del CO_2 influye negativamente en una solución tampón, su valor de pH disminuye a medida que transcurre el tiempo en contacto con el aire (casi un 2 % en 3 días); esta influencia se elimina si se usa inmediatamente después que se abre el frasco o de que se abren las bolsitas. Con las muestras sucede lo mismo, cuando se mantienen abiertas a la

atmósfera por mucho tiempo provoca una caída exponencial del valor de salida del electrodo de, aproximadamente, 1.2 unidades de pH por h. Por esta razón, se debe medir el pH inmediatamente después de tomada y/o preparada la muestra y, cuando se conservan muestras testigos, deben taparse inmediatamente después de ser tomadas.

- También se debe considerar el cambio del pH del *buffer* con la temperatura, según la tabla que ofrece el fabricante; lo ideal es utilizarlo a la misma temperatura en que se va a medir la muestra.
- Se debe chequear siempre el estado del electrodo y esa información se obtiene de la calibración. Cuando la pendiente se encuentra entre 95 y 103 % del valor ideal (59.16 mV/unidad de pH) y el potencial cero da un pH entre 6.8 y 7.2 indica que el electrodo está operando adecuadamente. Si no se cumplen los dos aspectos anteriores, el electrodo debe limpiarse y, en caso de que no recupere su funcionamiento correcto, después de realizarse la limpieza adecuada (propuesta por el fabricante, según el tipo de electrodo y las características de las muestras medidas) será necesario desecharlo. Otro elemento que indica el deterioro del electrodo es la respuesta no rápida (el tiempo de establecimiento debe ser, aproximadamente, de 90 s) o si se observa deriva en la lectura (no logra estabilizarse en un valor determinado).

La respuesta lenta del electrodo puede ser a causa de mucho tiempo de uso, al almacenamiento en seco o a la contaminación de la membrana de vidrio y la deriva o potencial inestable de la medición se debe a influencias electrostáticas, que hacen que cambie la pendiente del electrodo. Los aspectos que influyen en los cambios de la pendiente pueden ser: la falta de agitación de la muestra o que esta sea inadecuada; las burbujas de aire alrededor de la membrana (estas se pueden eliminar al agitar, suavemente, el electrodo como si fuera un termómetro); que la membrana esté bloqueada (en este caso debe realizarse la limpieza adecuada); o que el ruido eléctrico esté afectando el pHmetro (por ubicarse cerca de equipos eléctricos como motores o por problemas en el sistema de tierra).

Las causas que provocan las variaciones del potencial cero, pueden ser: las características del tampón utilizado (temperatura, fecha de producción, difusión de CO₂, contaminación, tampón incorrecto o de baja calidad), problemas en el electrodo de referencia (contaminación de la sustancia electrolítica, electrodo sin sustancia electrolítica, sustancia electrolítica diluida, electrodo de plata/coluro de plata Ag/ClAg roto) o en el electrodo de medición (contaminación de la membrana de vidrio, almacenamiento en seco, membrana rota o dañada, reacción en la membrana).

Si la salida del electrodo siempre da valores cercanos a cero mV (pH 7), independientemente del pH de la solución tampón utilizada para su calibración, entonces el electrodo está en cortocircuito o se ha roto la membrana de medición (ver figura 3) y no existe otra alternativa que desecharlo.

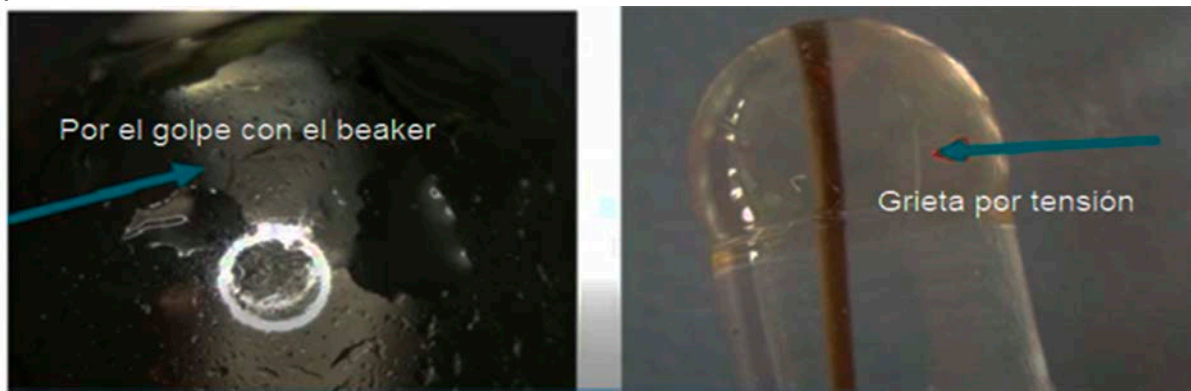


Figura 3. Roturas de la membrana de medición y sus causas (9).

- Se debe garantizar una buena conexión eléctrica entre el electrodo y el pHmetro, mediante la limpieza adecuada del contacto eléctrico en el conector; de lo contrario, se puede afectar el acople de impedancias y atenuarse la señal (el electrodo entrega una corriente muy pequeña que se puede atenuar fácilmente).
- Es necesario considerar en el pHmetro el rango de medida del potencial adecuado, la estabilidad de la señal de medición y si posee compensación automática de temperatura, o no. Siempre se debe compensar la temperatura en el pHmetro (de forma automática o manual), para asegurar que la salida del electrodo sólo dependa de la concentración de los iones hidroxilo y anular la dependencia de su salida con la temperatura.
- Nunca se debe guardar el electrodo seco porque lo mantendrá inerte y acortará su tiempo de vida útil; si se almacena de esta forma, por un tiempo prolongado, el daño puede ser permanente. El bulbo de un electrodo de pH se compone de tres capas de vidrio (una capa exterior de vidrio de gel hidratado, una capa intermedia seca y una capa interior hidratada). La capa exterior hidratada es responsable de proporcionar al electrodo la sensibilidad a los cambios en el pH y el almacenamiento en seco reduce considerablemente la sensibilidad del electrodo, por lo que ocasiona tiempos de respuesta lentos y valores incorrectos.
- Nunca se debe almacenar el electrodo en agua pura (desionizada, destilada o de ósmosis inversa). Cuando el electrodo se conserva en agua se produce una migración de electrones de la solución electrolítica (a través de la unión) hacia el agua, hasta lograr el equilibrio, lo que provoca que la solución electrolítica cambie su composición química; las mediciones posteriores serán lentas o erráticas y acortarán la vida útil del electrodo. Al encontrar un electrodo que se almacenó en agua pura, se debe retirar de ella inmediatamente y, si es rellenable, se debe sustituir la solución de relleno por solución fresca. Una vez que se cambia la solución de relleno, se debe calibrar el electrodo para comprobar su funcionamiento y, posteriormente, almacenarlo en la solución recomendada por el fabricante.
- Para el almacenamiento entre mediciones o cuando el electrodo no se utiliza durante períodos breves de tiempo, lo mejor es mantener el electrodo en un soporte con un recipiente que contenga su solución electrolítica interna (por ejemplo, KCl 3 M) o en un tampón pH de 4 o de pH 7 y asegurarse de que el nivel de solución en el recipiente sea inferior al del electrolito de relleno del electrodo.
- Para el almacenamiento a largo plazo se debe mantener el electrodo en la solución de conservación propuesta por el fabricante, en la solución electrolítica interna o *buffer* de pH 4. Asegurarse de que el orificio de llenado (para electrodos de referencia y combinados rellenables) esté cerrado para evitar la pérdida del electrolito por evaporación durante el almacenamiento, lo que puede causar la formación de cristales de sales en el interior del electrodo y la unión.
- Nunca limpiar el electrodo frotándolo. El electrodo envía una señal (mV) al medidor que se genera a partir del pH de la muestra en la que se encuentre sumergido; limpiar de esta forma el vidrio de detección del electrodo puede producir una carga estática que interfiere con la señal del electrodo y genera una lectura incorrecta. Se debe enjuagar el bulbo del electrodo con abundante agua destilada o desionizada y, de ser necesario, utilizar una toalla de papel sin pelusas para eliminar el exceso de humedad, tratando de no frotar la superficie del vidrio.

CONCLUSIONES

La medición del pH por el método potenciométrico con electrodo de vidrio es la más utilizada, por lograrse resultados más precisos y tener sensibilidad y rapidez de respuesta superior a los otros mé-

todos; sin embargo, requiere de un proceder cuidadoso, por ello se deben considerar los aspectos tratados para verificar la medición correcta, como plantean Kuressow y Schenkel.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Myers, R.J. (2010). [One-Hundred Years of pH](#) .*Journal of Chemical Education* (Easton: American Chemical Society).
2. Guía teórica de la medición de pH. Teoría y práctica de la medición de pH en el laboratorio. Mettler – Toledo (04/2016).
3. www.idegis.org Medición del pH, consultado 9 de diciembre de 2024.
4. Luevano, A. ¿Qué es el pH? Escala de pH, ejemplos.
5. <https://www.elgencurioso.com/2021/09/16/como-calculiar-el-ph-formula-y-ejemplos/>, consultado 13 de diciembre de 2024.
6. Lifeder. (17 de junio de 2021). Indicadores de pH. Recuperado de: <https://www.lifeder.com/indicadores-ph/>.
7. Dybko Artur, Fiber optic chemical sensors, INTERNET.
8. Mesasuring pH In Cell Culture using Fiber optical sensors. www.scientificbio.com.
9. Gschwind. S.; Kuressow, A. pH measurement made easy. pH measurements in difficult matrices and troubleshooting. Metrohm. G.I.T Journal 2018.
10. Schenkel, S. Evitando los errores más comunes en la medición del pH. 27 de junio de 2020.
11. www.idegis.org, consultado diciembre 2024.
12. www.techofrom. Electrodo de pH. Teoría del electrodo de PH.
13. Schwabe, K. *Electrochim. Acta* 12 (1967).
14. Galster, V.H. pH-Messungen. *Grundlagen Methodon* 1990.XV. 322 ISBN 3-527-27836-2.
15. <https://www.grupocomsurlab.com/los-10-errores-mas-comunes-en-la-medicion-de-ph/>.
16. <https://h.hannainst.com.mx/blog/top-10-de-errores-en-la-medicion-de-ph/>.
17. <https://sgc-lab.com/los-8-errores-que-debes-evitar-al-medir-el-ph-en-tu-laboratorio/>.
18. <https://www.hannainst.es/blog/1084/estas-comentiendo-errores-al-medir-ph>.
19. <https://www.grupocomsurlab.com/los-10-errores-mas-comunes-en-la-medicion-de-ph/>.
20. <https://h.hannainst.com.mx/blog/top-10-de-errores-en-la-medicion-de-ph/>.
21. <https://sgc-lab.com/los-8-errores-que-debes-evitar-al-medir-el-ph-en-tu-laboratorio/>.
22. <https://www.hannainst.es/blog/1084/estas-comentiendo-errores-al-medir-ph>.