

QUIMICA ANALITICA

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL NORDESTE
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES Y AGRIMENSURA

Trabajo de Investigación **“Análisis Cuantitativo Electrométricos: pH-Metría”**

Profesor: Francisco Antonio Vázquez.-

Integrantes: Gabriel Esteban Cabral;
Lucas Fernando Lestón Galizzi.-

Carrera: Prof. en Ciencias Químicas y del Ambiente.

Fecha de entrega: 08-05-06.

Año 2.006

pH-Metría

El sistema actual (históricamente) de medición de pH es, por excelencia, el electrodo de combinación. Su nombre deriva de la práctica inicial en que el electrodo sensor de H⁺ estaba separado del electrodo de referencia; la combinación de ambos en una sola estructura llevó a su nombre actual. Sin embargo, la práctica industrial sigue utilizando electrodos de referencia y de pH separados, porque permite señales más confiables y procedimientos de manutención que, en ciertos casos, resultan más controlables y de menor costo.

Estos electrodos son, en realidad, sistemas para medición electroquímica del potencial de hidrógeno, si bien comúnmente se les llama “*electrodos de pH*”.

En 1909, el químico danés *Sorensen* definió el potencial hidrógeno (pH) como el logaritmo negativo de la concentración molar (mas exactamente de la actividad molar) de los iones hidrógeno. Los fenómenos asociados con la electrólisis fueron estudiados por *Faraday* y la nomenclatura que se emplea fue ideada por *Whewell*.

$$pH = -\log[H^+]$$

Potenciometría

El objetivo de una medida potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una disolución mediante el potencial que aparece entre dos electrodos.

Los métodos potenciométricos se basan en la medida del potencial eléctrico de un electrodo sumergido en la disolución problema, a partir de la cual es posible establecer la concentración de la misma directa o indirectamente.

Todos los cambios químicos implican una reagrupación o reajuste de los electrones en las sustancias que reaccionan; por eso puede decirse que dichos cambios son de carácter eléctrico.

Desde el punto de vista fisicoquímico los conductores más importantes son los del tipo “*electrolíticos*” que se distinguen de los conductores metálicos por el hecho de que el paso de una corriente eléctrica va acompañada del transporte de materia. Cuando pasa una corriente eléctrica a través del conductor, el transporte de materia se manifiesta en las discontinuidades del sistema.

La medición del potencial se determina bajo condiciones reversibles, en forma termodinámica, y esto implica que se debe dejar pasar el tiempo suficiente para llegar al equilibrio, extrayendo la mínima cantidad de intensidad, para no influir sobre el equilibrio que se establece entre la membrana y la disolución muestra.

Si las soluciones son diluidas, entonces se puede reemplazar en la ecuación de Nernst las concentraciones por la actividad, por lo que se tiene que la diferencia entre actividad y molaridad es mínima.

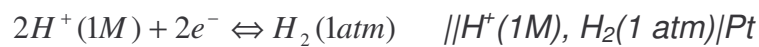
Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento.

✓ Electrodos de Referencia

Son aquellos que miden el mismo potencial cualquiera que sea la naturaleza de la disolución en que se introduzcan y por tanto dan una referencia a la medida del electrodo indicador. Están constituidos por un conductor metálico en contacto con una sal poco soluble de su metal, y una disolución de composición constante y alta fuerza iónica llamado “*electrolito de referencia*”.

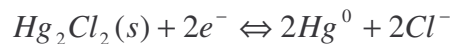
El electrolito de referencia contacta con la disolución a analizar a través del diafragma, que es una pared porosa que permite una unión líquida. La unión líquida permite un pequeño y constante flujo del electrolito de referencia a la muestra. Donde se encuentran éste electrolito y la disolución de análisis, aparece un potencial de unión líquida que debe su origen a las diferentes movilidades de los aniones y cationes.

Una hemicelda de referencia podría ser el “*electrodo normal de hidrógeno*” (ENH)



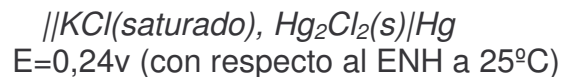
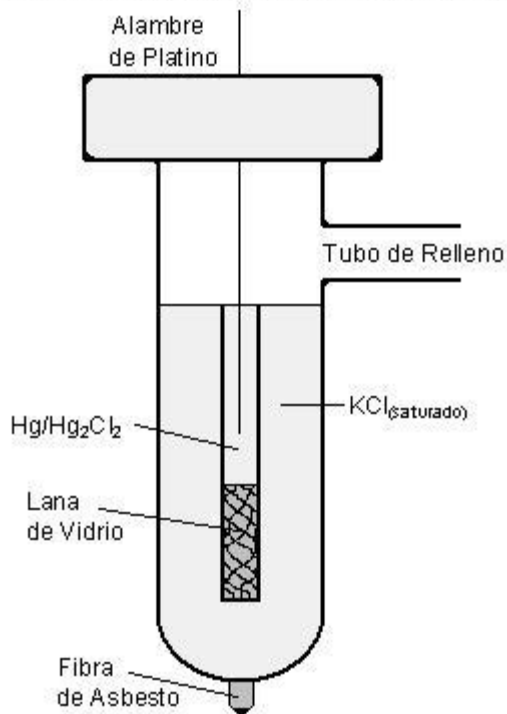
Pero al aplicarlo experimentalmente es difícil trabajar con este. Otros dos electrodos de referencia son más utilizados, el de “*Calomelano*” y el de “*Plata-Cloruro de Plata*”.

☞ Calomelano o Cloruro Mercurioso (Hg_2Cl_2):

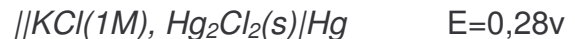


Al estar en KCl acuoso, se satura y el exceso de KCl se deposita como cristales, este electrodo es el de “*calomelano saturado*” (ECS)

Electrodo Calomelano Saturado (ECS)

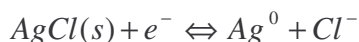


Estos ECS pueden variar su forma física, lo cual no importa si su configuración es la correcta. Su potencial varía con la temperatura. Los “*electrodos de calomelanos normales*” (ECN) en lugar de solución de KCl saturada utiliza una solución 1M de la misma.

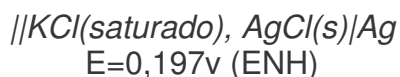


Los electrodos de calomelanos diseñados para mediciones a altas temperaturas poseen un depósito bastante grande de KCl. Estos electrodos resultan inestables a temperaturas superiores de 80°C, para la cual es mejor usar el electrodo de Plata-Cloruro de Plata. Además de que han dejado de fabricarse por razones medioambientales (ISO-9001)

☞ Plata-Cloruro de Plata:



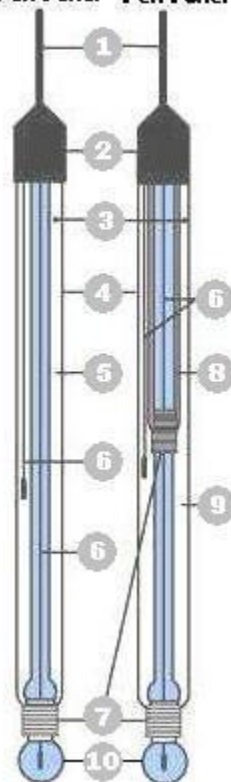
La hemicelda puede ser un alambre de plata (recubierto de AgCl) introducido en solución de KCl.



Al igual que el calomelano, este es muy sensible a las variaciones de temperatura; pero posee la ventaja de mayor estabilidad a altas temperaturas; y su desventaja es la sensibilidad a la luz. Se puede preparar el electrodo en disolventes no acuosos que disuelvan por separado sal de plata o cloruro.

Otro inconveniente es que corre el riesgo de precipitar el AgCl que recubre el electrodo por instauración de iones cloruros.

Simple Válvula Doble Válvula



Electrodos de pH

- 1) Cable
- 2) Capuchón
- 3) Agujero de llenado
- 4) Cuerpo de vidrio o polímero
- 5) Cámara externa de referencia, llenada con solución interna
- 6) Alambre de Ag/AgCl
- 7) Válvula de goteo de solución de referencia
- 8) Cámara interna de referencia
- 9) Cámara externa de referencia
- 10) Bulbo sensible al pH

✓ Electrodos Indicadores

☞ Electrodos Selectivos de Iones e Interfase

Cuando las dos fases se mezclan libremente se genera un "potencial de unión líquida", estos crean dificultades al tomar medidas precisas de los potenciales, pero son la base de las medidas con "electrodos selectivos de iones" (ESI). El potencial de unión líquida de ESI tiene un plano imaginario que separa las dos hemiceldas. Los iones cloruro se desplazan de un lado al otro con concentraciones diferentes en cada hemicelda; esto produce un desequilibrio importante en la cantidad de cloruros que traspasan a la izquierda con carga negativa acumulándose allí. Como existe la separación de cargas se genera un potencial electroquímico con las corrientes eléctricas conducidas a través de la solución y la interfase, el potencial se puede medir aunque sea de líquido a sólido.

El electrodo selectivo de protones, formado por una membrana de vidrio situada entre dos soluciones acuosas. Para otros iones las membranas son finas capas de diferentes clases vidrios o polímeros modificados químicamente.

Los ESI en las determinaciones analíticas, se realizan bajo condiciones reproducibles de fuerza iónica (μ), temperatura y pretratamiento. No es necesario conocer la naturaleza exacta de los errores si cambiaron las condiciones. Los problemas que resulten de dichos factores se solucionan por medio de estándares apropiados.

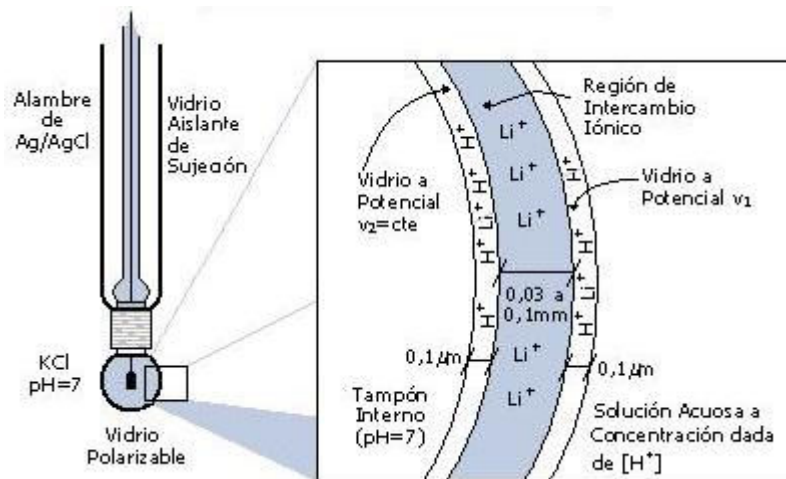
Una fina membrana separa dos volúmenes de líquido, la membrana posee dos superficies (interna y externa) y una zona de relleno entre ellas, esta permite la entrada de algunos tipos de iones y excluye a otros que estén presentes en la solución.

La permeabilidad se da a través de la interfase entre membrana y solución. Todo afecta al potencial de la superficie; la complejidad de la carga iónica, coeficientes de actividad y diferentes velocidades de difusión de los iones.

En el caso del HCl con agua en contacto con la superficie, los H^+ penetran el vidrio dejando afuera el Cl^- , de esta forma se genera la diferencia de potencial de interfase. Este al aumentar la concentración de H^+ habrá mayor número que difunde a través de la interfase, o sea que altas concentraciones difundidos dentro del sólido generara exceso de aniones y por ende mayor potencial de interfase.

Cada superficie (externa e interna) origina un potencial que es la suma del potencial medido de las capas. La solución estándar debe estar en contacto con la parte interna de la superficie del electrodo.

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} = E^0 - 0,059 \cdot pH \quad (25 \text{ }^\circ\text{C})$$



Así el potencial desarrollado a través de la membrana de vidrio se utiliza para cuantificar la actividad del ión hidrógeno en la solución. El circuito de la celda debe ser completo.

Deben hacerse dos conexiones: una a través de la membrana y la otra por la parte interna que vuelve a la solución. Un electrodo de vidrio para la medida de pH, utiliza la conexión por medio de iones metálicos que se desplazan a través del vidrio sólido. Estos no se mueven con facilidad, y para obtener una buena conexión, con baja resistencia, la membrana de vidrio tiene que ser lo fina posible. Esta conexión es necesaria para completar el circuito, por medio del puente salino¹ desde el electrodo de referencia².

El intervalo de respuesta de estos electrodos (ESI) es limitado, aunque responden en función de la actividad estas se expresan en concentraciones molares, generalmente el intervalo inferior³ de $10^{-6}M$

¹ El puente salino de KCl minimiza las diferencias en el potencial de interfase entre el electrodo de referencia y las soluciones a analizar, pues concentra a las dos soluciones eliminando el potencial de unión midiendo simplemente la suma de los dos potenciales electroquímicos.

² Se necesita este electrodo para eliminar los problemas causados por los cambios de potencial en la interfase.

³ En la práctica, modificable por otros compuestos presentes en solución.

Interferencias en los ESI

Si recordamos como se produce la separación de cargas en el electrodo de vidrio, este es selectivo a los iones hidrógeno por la reacción de los H^+ en la superficie del vidrio. Parte de esta interacción se debe a las cargas negativas de la superficie, que atraen a los H^+ adyacentes y repelen a los Cl^- .

En muestras con pH mayor a 10, se presenta el "error del sodio", que pueden evitarse usando electrodos especiales de bajo error de sodio (haciendo correcciones indicadas para cada electrodo); o por medio de formulas adecuadas.

En una solución de NaOH a pH=13, el sodio 10^{12} veces mas concentrado que los protones; este exceso de iones sodio interfiere con los H^+ y algunos de los Na^+ que atraviesan contribuyen al potencial medido.

$$a_{H^+} = 10^{-13} \quad y \quad a_{Na^+} \approx 0,1$$

Esta interferencia por iones, se soluciona expresando cuantitativamente por medio del "coeficiente de selectividad" (k_{ij})

$$E_{ESI} = cte + \frac{RT}{F} \ln(a_{H^+} + k_{H,Na} a_{Na^+}); \quad con \quad z_i = z_j$$

Esta ecuación revela que la actividad del sodio contribuye al potencial medido, proporcional al coeficiente de selectividad. Un coeficiente bajo indica menor interferencia, los valores bajos de $K_{H,Na}$ pueden llegar a 10^{-15} ; los que nos indica que el sodio a contribuido en igual cantidad que el protón, cuando $a_{Na^+} = 10^{15} a_{H^+}$

En el caso de que las cargas iónicas del analito (z_i) y el interferente (z_j) no sean las mismas, la forma general de la ecuación es:

$$E_{ESI} = cte + \frac{RT}{Fz_i} \ln(a_{H^+} + k_{H,Na} a_j^{z_i/z_j})$$

La *temperatura* tiene dos efectos de interferencia, el potencial de los electrodos y la ionización de la muestra varían. El primer efecto puede compensarse haciendo un ajuste en el botón de la " temperatura" que tienen todos los aparatos. El segundo efecto es inherente de la muestra y solo se toma en consideración, anotando la temperatura de la muestra y su pH; para más exactitud, se recomienda que la muestra esté a $25^\circ C$, que es la temperatura de referencia para la medición del pH.

Precisión

Es difícil mayor precisión que $\pm 1mv$ ($\pm 0,001v$). En realidad se podría aumentar la precisión pero la exactitud no mejoraría (por los potenciales de uniones líquidas). El error de $\pm 1mv$, lleva a un error en la determinación del analito y el error de concentración equivalente a 1mv que aumenta con la cantidad de electrones transferidos.

Este valor (1mv) produce una imprecisión para cargas monovalentes transferidas (4%), divalentes (8%) y trivalentes (11%). Así aproximadamente estos son los límites de exactitud de las medidas potenciométricas de concentración.

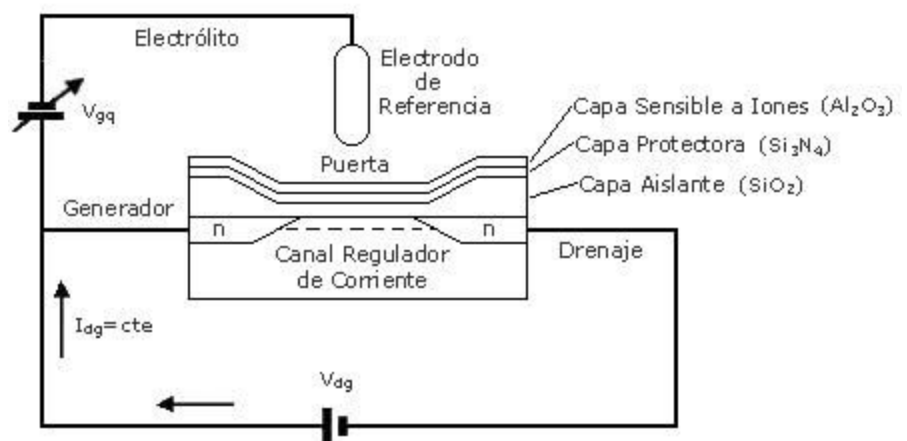
Transistores Selectivos de Iones con Efecto de Campo (ISFET)

Estos equipos son electrodos que miden pH de las disoluciones, basándose en un sistema diferente a los visto anteriormente.

La selectividad de la superficie del ISFET hacia los iones depende del tipo de reacción química que esta produzca, al igual que los electrodos de vidrio. El potencial de interfase también varía con el pH. Los cambios en el campo eléctrico se transmiten al circuito de detección de manera totalmente diferente.

Para estos la corriente fluye entre el "generador" y el "drenaje" se regula por medio del campo eléctrico en la zona de la "puerta" (efecto de campo). El pH modifica el campo eléctrico de la puerta; este cambio se detecta cuando se mantiene fija la intensidad variando el potencial de la corriente (fluye entre el generador y el drenaje y pasada la puerta); al frenarse el flujo se aumenta el potencial para así mantener constante la intensidad. Al estandarizarse los valores, ya pueden relacionarse con un pH específico.

Circuito de un Electrodo ISFET



Una de sus ventajas es su baja impedancia ($\pm 10\text{k}\Omega$), intensidad de $100\mu\text{A}$ y casi $0,5\text{v}$ entre generador y drenaje. El tamaño de la zona es de $0,5\text{mm}$ y la zona de la puerta tiene 100mm de espesor.

En un principio fueron fabricados en vidrio, pero de acuerdo a las normas de higiene, fueron realizados con polímeros; lo cual le dio una mayor estabilidad tanto química como mecánica (mayor vida útil). Además cuentan con una rápida respuesta (en segundos) a temperaturas bajo cero, realizan mediciones en medios no acuosos, se pueden utilizar en soluciones de baja conductividad; y hasta es posible efectuar medidas con cables de más de 100m de longitud.



Pero existe una desventaja para estos modernos equipos, debido a la baja impedancia que poseen, la presencia de un campo magnético exterior produciría una interferencia en el sensor de medición alterando la medida exacta del pH.

Aparatos de Medición

A continuación se detallan los cuatro tipos existentes de aparatos. Cualquier aparato, junto con sus electrodos asociados (vidrio y referencia), pueden ser usados, la elección será de acuerdo a la precisión deseada en la medición.

Parámetros	TIPO I	TIPO II	TIPO III	TIPO IV
Escala normal	0 a 14,0	0 a 14,00	0 a 14,00	0 a 14,000
Escala expandida		2 unidades de pH	1,4 unidades de pH	
División de la escala	0,1	0,01	0,01	0,001
Exactitud	+/- 0,05	+/- 0,01	+/- 0,007	+/- 0,002
Repetibilidad	+/- 0,02	+/- 0,005	+/- 0,002	+/- 0,002
Corrección por Temperatura				
Manual o Automática	si			
Intervalo en °C	0 a 100			
División menor °C	2			
Corrección - pendiente	no	si		

Aplicaciones

- ✓ pH y acidez total en zumos de frutas.
- ✓ Índice de acidez en aceites y grasas.
- ✓ pH de aguas y/o suelos.
- ✓ pH de alimentos sólidos.

Bibliografía

Skoog, D.A. West. D. M., Holler, F.J. "Fundamentos de Química Analítica". Ed Reverté. Barcelona, 1997.-

L. Hernández, C. González. "Introducción al Análisis Instrumental". Ed. Ariel Ciencia, 2002.-

Sociedad Americana de Testeado de Materiales – "Libro Anual de Estándares" – EE.UU., 1994.-

A. Bolaños Guillén, M. Pérez López, E. Garza Cano. "Determinación de pH, Método electrométrico". México, 2005.-

Universidad Autónoma de Madrid. "Ciencia y Tecnología de los Alimentos". Madrid 2004.-

<http://www.za.endress.com>

[http://tamarugo.cec.uchile.cl/~cabierta/libros/l_herrera/iq54a/instru.htm#Electrodo%20de%20medición%20de%20Potencial%20de%20Óxido%20Reducción%20\(Eh\)](http://tamarugo.cec.uchile.cl/~cabierta/libros/l_herrera/iq54a/instru.htm#Electrodo%20de%20medición%20de%20Potencial%20de%20Óxido%20Reducción%20(Eh))

INDICE

pH-Metría.....	1
Potenciometría.....	1
Electrodos de referencia	
<i>Calomelano o Cloruro Mercurioso (Hg₂Cl₂).....</i>	2
<i>Plata-Cloruro de Plata.....</i>	3
Electrodos Indicadores	
Electrodos Selectivos de Iones e Interfase.....	3
<i>Interferencias en los ESI.....</i>	5
<i>Precisión.....</i>	5
Transistores Selectivos de Iones con Efecto de Campo (ISFET)..	6
Aparatos de Medición.....	6
Aplicaciones.....	7
Bibliografía.....	7