

Celda secundaria para la certificación de soluciones reguladoras para medición de pH

Puglisi, C.; Castro, L.; Flores, S.

Departamento de Patrones Nacionales de Medida (DPNM)

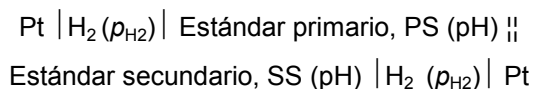
La medición de acidez y alcalinidad es esencial en procesos industriales y en controles de laboratorio. Puede afirmarse que una de las mediciones más difundidas en los laboratorios químicos es la de pH, utilizando electrodos de vidrio. Para la calibración de medidores de pH es necesario contar con soluciones reguladoras (buffers). La escala aceptada internacionalmente está basada en un conjunto de 8 soluciones reguladoras, certificadas en forma absoluta por distintos institutos nacionales, como CENAM (Centro Nacional de Metrología, México), NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) o PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Alemania), usando un sistema complejo llamado 'celda de Harned'.

La comparabilidad de estas mediciones está limitada por la exactitud de los valores de pH de las soluciones standard. Se ha diseñado en el PTB una celda para transferencia secundaria que permite realizar la comparación directa de una solución standard contra un material de referencia primario de composición similar.

Celda de transferencia secundaria

Para muchas aplicaciones, el uso de estándares primarios de alta exactitud para mediciones de pH no está justificada, si se cuenta con estándares secundarios trazables de suficiente exactitud. Varios diseños de celdas son útiles para la comparación de valores de pH de dos soluciones buffer.

La forma más directa de comparación del pH de un estándar primario y el pH de un estándar secundario es por medio de una celda isotérmica y con un puente de unión líquida según el siguiente esquema:



La celda consiste de dos compartimentos que contienen idénticos electrodos de Pt|H₂ a una idéntica presión de hidrógeno. Ambas están en contacto directo a través de un disco de vidrio sinterizado de porosidad fina ^[1] (ver Fig. 1).

La diferencia de pH está dada por la ecuación (1):

$$\text{pH} (SS) - \text{pH} (PS) = E_{\text{celda}} / k \quad (1)$$

donde E_{celda} es la diferencia de potencial de la celda y k es la pendiente Nernstiana calculada según la ecuación (2):

$$k = RT \ln 10 / F \quad (2)$$

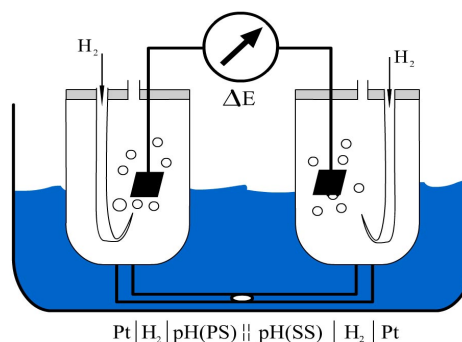


Fig. 1: Celda isotérmica de unión líquida simple (celda de Baucke).

Materiales de referencia secundarios de pH

A fin de obtener la más alta calidad metrológica en el método para la asignación de valores de pH de estándares secundarios, estos últimos se deben comparar con estándares primarios de la misma composición química nominal y empleando la celda descrita anteriormente. De esta manera el potencial de unión líquida es minimizado, llegando a ser menor que el 10% de la diferencia de potencial medida, si los valores de los estándares comparados están en el rango de 3 a 11 y la

diferencia entre ambos no es mayor que 0.02 unidades de pH [2]. En estas condiciones la contribución del potencial de unión líquida al voltaje de la celda es muy pequeña, como así también el incremento de incertidumbre resultante para el estándar secundario.

Desarrollo experimental

Bajo el mencionado diseño se ha construido en CENAM una celda de transferencia, que fue duplicada para su uso en INTI y que se encuentra en nuestro poder en estos momentos.

El procedimiento de medición fue establecido por el PTB y luego transferido a CENAM. En el mismo se describen las características de los instrumentos de medición requeridos. Este procedimiento detalla las condiciones de trabajo y las tareas de instalación y puesta en funcionamiento de la celda. Dichas tareas implican:

1. Evaluación de métodos disponibles para confeccionar electrodos de platino y su tratamiento superficial
2. Adaptación de un baño termostático
3. Puesta a punto de un sistema para el control de flujo de gas hidrógeno

Posteriormente, y hasta la finalización de este proyecto se realizarán comparaciones bilaterales entre ambos laboratorios, utilizando en el caso de INTI soluciones reguladoras certificadas como patrones primarios. Esto permitirá:

- generar capacidad de preparación y certificación de materiales de referencia secundarios (soluciones reguladoras)
- participar en ensayos de intercomparación del SIM (Sistema Interamericano de Metrología), demostrando el grado de equivalencia entre los materiales de referencia preparados en otros laboratorios primarios y en el INTI.

Referencias

[1] P. Spitzer, "Traceable measurements of pH" PTB, May 2000.

[2] F.G.K. Baucke, "Differential-potentiometric cell for the standardization of pH reference materials", Journal of Electroanalytical Chemistry, 368, (1994) 67 – 75.

Para mayor información contactarse con:

Celia Puglisi – cpuglisi@inti.gov.

[Volver a página principal](#) ◀