

Electrodos para medir pH (Junio 2004)

Lyl M. Ciganda

Monografía vinculada a la conferencia del Ing. Quím. Juan Bussi: “Biosensores para determinaciones analíticas”, del 20 de abril de 2004.

Resumen—Esta monografía presenta un panorama general sobre los electrodos usados para medir pH. Trata los principios de funcionamiento, los elementos constructivos, los diferentes tipos, y una selección de los equipos ofrecidos en el mercado, con sus costos aproximados. Finalmente comenta una aplicación específica sobre un electrodo implantable.

Palabras Clave—Electrodos electroquímicos, Electrodos implantables, Hidrógeno, Iones, Medida, pH.

I. INTRODUCCION

ESTA monografía es una guía general sobre electrodos de pH. Explica primero el concepto de pH para luego poder entender el funcionamiento de un electrodo específico para esta medición. Una vez claro esto, los clasifica con diferentes criterios y da una referencia de los dispositivos disponibles en el mercado. El último apartado cuenta una aplicación específica, que se está llevando a cabo en el instituto de ingeniería eléctrica como proyecto de fin de carrera.

Los electrodos de pH resultan interesantes y útiles por varios motivos. En primer lugar por su aplicación directa, en la investigación y en la industria, química, biológica, agroveterinaria, médica y más. Como se verá en el ejemplo, el valor del pH de una determinada solución es un indicador del estado de ciertos procesos. Por otro lado, existe otro campo de aplicación, indirecta, en los biosensores. Se le adiciona al electrodo un bioreceptor, que reacciona específicamente con alguna sustancia (analito). Alguno de los productos de esta reacción es plausible de ser cuantificado con un sensor de pH. Así, conociendo la reacción química que se produjo y midiendo el pH, puede determinar la cantidad de analito presente en un medio dado.

Como ya mencionamos, el rango de aplicación de un sensor de pH es muy amplio y el ejemplo del final muestra que está aún en desarrollo. No es intención de esta monografía abarcar todos los campos. Simplemente mencionará alguno de los mas conocidos.

Esta monografía se va a centrar en los electrodos de pH, la

Manuscrito recibido el 10 de junio de 2004. Este trabajo es parte de la evaluación de la asignatura Seminario de Ingeniería Biomédica.

Lyl. M. Ciganda trabaja en el Instituto de Ingeniería Eléctrica, Facultad de Ingeniería, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay (teléfono: 711 0974; e-mail: lciganda@fing.edu.uy).

adquisición de la señal y su tratamiento. Existen otras tecnologías desarrolladas y en expansión para medir pH, como los transistores ISFET. El tratamiento de éstos transductores excede los límites de este trabajo.

II. PRINCIPIOS DE FUNCIONAMIENTO

A. Definición de pH

Las reacciones mas importantes son probablemente las que tienen lugar en disolución acuosa. Todas las reacciones biológicas, y gran número de las efectuadas en laboratorio, se realizan en el seno del agua [1].

Una sustancia en dilución acuosa se disocia en fragmentos menores (iones) y se establece un equilibrio entre la especie no disociada y sus partes componentes. Una vez establecido el equilibrio, la unión de ambos iones para reconstruir el compuesto se produce con la velocidad precisa para compensar la disociación.

La expresión de la constante de equilibrio, K_{eq} , para la disociación del agua es:

$$K_{eq} = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad (1)$$

Donde los corchetes representan las concentraciones en moles por litro.

En disoluciones razonablemente diluídas, el valor de $[H_2O]$, es practicamente constante. La cantidad de agua que se consume o se forma durante una reacción química es pequeña, en comparación con la cantidad total de agua presente.

Por ello (1) puede escribirse como:

$$K_a = [H^+][OH^-] \quad (2)$$

Esta constante de equilibrio, K_a , se llama *producto iónico* del agua y varía con la temperatura. Su valor es $1,0 \cdot 10^{-14}$, a 25 °C. En el agua pura las concentraciones de H^+ y OH^- valen cada una $1,0 \cdot 10^{-7}$.

Si se añade un ácido al agua, la concentración de hidrogeniones (H^+) aumenta sobre el valor $1,0 \cdot 10^{-7}$, pero como el producto iónico permanece igual a $1,0 \cdot 10^{-14}$, la concentración de aniones hidroxilo (OH^-) desciende por debajo de $1,0 \cdot 10^{-7}$. De modo análogo, cuando se añade una base al agua, la concentración de cationes H^+ disminuye.

Puesto que las potencias grandes de diez son incómodas de

manejar, se ha introducido una notación logarítmica, llamada *escala de pH*. El símbolo pH significa "potencia negativa de la concentración de ión hidrógeno." [2] El pH es el logaritmo cambiado de signo de $[H^+]$:

$$pH = -\log_{10} [H^+] \quad (3)$$

En el agua pura el pH es 7. Todas las soluciones neutras tienen este valor para el pH, mientras que el de las ácidas es menor que 7, y el de las básicas, mayor.

B. Descripción del Electrodo de pH

El *electrodo de vidrio* actualmente constituye la pieza fundamental en la *medición electrométrica* del pH. Junto con el electrodo de calomel, se encuentran ampliamente difundidos y a la fecha no existe otro sistema para la medición electrométrica que tenga la misma versatilidad y precisión. El principio bajo el cual trabaja el electrodo de vidrio fue descubierto, en forma accidental por McInnes y Dole, cuando observaron que el vidrio que empleaban en sus investigaciones mostraba cierta sensibilidad a las variaciones de pH. Una vez hecho su descubrimiento, procedieron a investigar una composición más adecuada de vidrio, que es la base de los electrodos empleados hoy día [3].

La varilla de soporte del electrodo es de vidrio común (o plástico), no conductor de cargas eléctricas mientras que el bulbo sensible, el extremo sensible del electrodo, se construye con este vidrio de formulación especial, conocido como "vidrio sensible al pH" (en realidad, es vidrio polarizable). El vidrio de pH es conductor de cargas eléctricas porque tiene óxido de litio dentro del cristal, además de óxido de sílice, de calcio y algunos otros. Según se puede observar en la fig. 1, la estructura del vidrio es tal que permite el intercambio de iones litio por iones de hidrógeno en solución acuosa, de modo que se forma una capa (fina) hidratada. Se crea así un potencial (del orden milivolts) a través de la interface creada entre el vidrio (en el "seno" del vidrio) y la solución acuosa. El voltaje creado hacia el interior del bulbo es constante porque se mantiene su pH constante (mediante una solución buffer de pH 7) de modo que la diferencia de potencial depende sólo del pH del medio externo. La incorporación de un alambre (usualmente de Ag/AgCl) permite conducir este potencial hasta un amplificador.

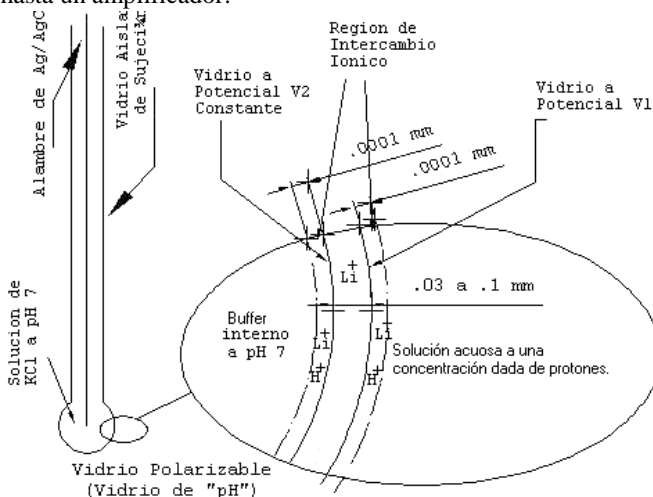


Fig. 1. Electrodo de vidrio. Vista general y detalle de la membrana intercambiadora de iones. [4]

C. Funcionamiento de un Electrodo de pH

El método determina el pH midiendo el potencial generado (en milivolts) por un electrodo, este potencial se compara contra un electrodo de referencia, que genera un potencial constante e independiente del pH. El electrodo de referencia que se utiliza es el de calomel saturado con cloruro de potasio, el cual sirve como puente salino que permite el paso de los milivolts generados hacia al circuito de medición.

El sistema actual 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 mantención que, en ciertos casos, resultan más controlables y de menor costo.

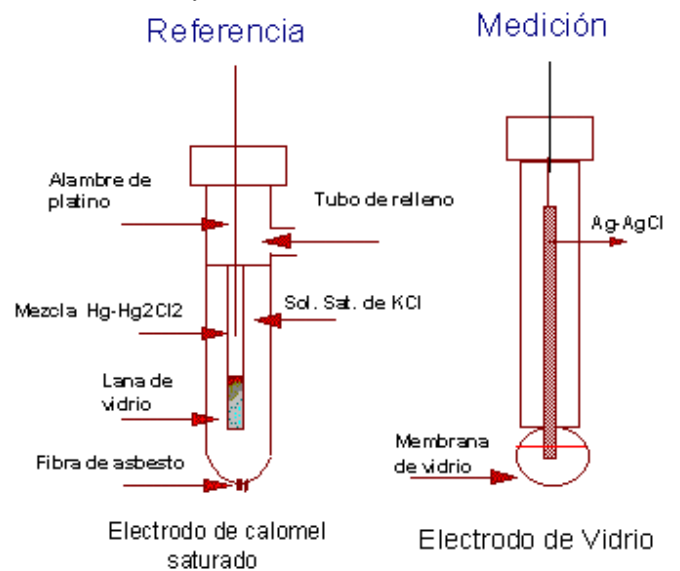


Fig. 2. Esquema de los dos electrodos usados para medir pH. Dibujo gentileza de Mc Q. Arturo Bolaños Guillen.

De cualquier forma, la diferencia de potencial será dada por la ecuación (4) de Nernst:

$$E_H = \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_C}{\sqrt{[H_2]_C}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{[H^+]_M}{\sqrt{[H_2]_M}} \quad (4)$$

donde el subíndice C se refiere a la celda de concentración conocida mientras que el sub índice M a la muestra de pH desconocido. Los corchetes indican concentración molar. Si las actividades de H^+ y de H_2 en la celda de composición conocida (es decir sub "C") fuesen unitarias, se estaría trabajando con el electrodo estándar de hidrógeno, así que el primer término de la ecuación se hace cero. Además, si la presión del hidrógeno gaseoso fuese 1 atmósfera, el

denominador del término bajo logaritmo sería 1 y el potencial es solamente dependiente de la concentración de hidrógeno ionizado en la celda que contiene la muestra. Así:

$$E_H = -\frac{RT}{F} \ln[H^+]_M \tag{5}$$

i.e. $E_H(a\ 25^\circ C) = 0,0591 \times pH$

es decir:

$$pH = \frac{E_H}{0,0591} a\ 25^\circ C \tag{6}$$

que es una expresión útil para medir la acidez. La utilización de logaritmos en lugar de molaridades permite obtener una ganancia (correlación entre estímulo y respuesta del sensor) de carácter lineal [4].

1) *Adquisición de la señal:* la Fig. 3 muestra el circuito genérico formado por los electrodos y el sistema adquirente.

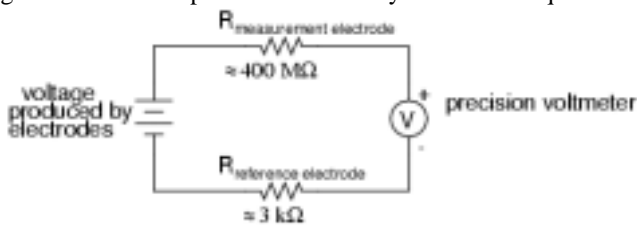


Fig. 3. Circuito formado por los electrodos, representados por sus resistencias aproximadas, y el sistema de adquisición.

Aún una corriente muy pequeña pasando a través de las altas resistencias de cada componente del circuito (especialmente el electrodo de la muestra), produciría caídas de voltaje substanciales en las resistencias, reduciendo seriamente el voltaje visto por el voltímetro. Para empeorar las cosas, el voltaje diferencial generado por el electrodo de la muestra es muy pequeño, del orden de los milivolts. El sistema de adquisición que se utilice para esto debería ser muy sensible y tener una resistencia de entrada extremadamente alta.

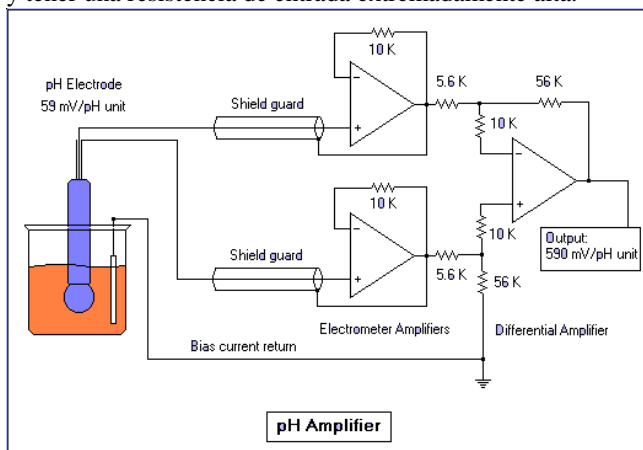


Fig. 4. Circuito de precisión amplificador de la señal de pH. Dibujo gentileza de Eric Gill

El circuito de la Fig. 4 es un ejemplo de circuito adquirente de alta precisión [5]. Usa amplificadores de entrada FET, con pequeñas corrientes de bias, mucho menores que un pA. Se

usan amplificadores diferentes para cada una de las señales de los electrodos, para que el voltaje y la corriente de offset, y otros efectos sea similares y luego cancelados. La segunda etapa suprime el modo común y los cables blindados reducen interferencias.

Finalmente, luego de tener la señal amplificada se usaría un conversor analógico digital, de por lo menos 14 bits, para trabajar con los datos adquiridos mediante software, y almacenarlos y presentarlos de la forma mas conveniente.

2) *Tratamiento de la señal:* Entendiendo como sensor la combinación de los electrodos de pH, el circuito amplificador de precisión y el conversor A/D. El post tratamiento de una señal adquirido con uno de estos sensores debería incluir alguna clase de filtro pasabajo. Dado que la señales de pH son de dinámica lenta, las altas frecuencias que se observen en la señal seran, sin duda, debidas al ruido. Se podrían agregar módulos de calibración, en base a alguna señal patrón que se haya medido. Para alguna aplicación en particular podría generarse estadísticas y reportes, detección de picos, cálculo de promedios, etc.

3) *Incertidumbre y rango de validez:* En muestras con un pH mayor a 10, se presenta el *error del sodio o error alcalino*. Es debido al intercambio de otros cationes, distintos al H⁺, presentes en las disoluciones de análisis. El error puede ser grande con muestras que contienen cationes monovalentes comunes a los existentes en la membrana de vidrio (ej. Na⁺). Puede ser reducido utilizando electrodos especiales de bajo error de sodio y haciendo correcciones luego de medir.

En disoluciones fuertemente ácidas, [H⁺] > 1 (pH bajo), la actividad del agua en la disolución se reduce afectando a la capa hidratada sobre la membrana, y disminuyendo la zona donde verdaderamente tienen lugar las reacciones de intercambio iónico. A causa del *error ácido y del error alcalino*, en los extremos de la escala de pH, el electrodo no responde linealmente, como mostramos en la sección II. C.

La temperatura tiene dos efectos de interferencia, el potencial de los electrodos y el pH de la muestra, varían. El primer efecto se puede compensar agregando un dispositivo sensor de temperatura que compense las señales de los electrodos. El segundo efecto se toma en consideración, anotando la temperatura de la muestra y su pH; pero para más exactitud, se recomienda que la muestra esté a 25 ° C, que es la temperatura de referencia para la medición del pH.

En los electrodos de vidrio sensibles a H⁺, la estabilidad química y la resistencia eléctrica están siempre ligadas. La resistencia eléctrica de los electrodos de pH, en función de la composición de la membrana, tamaño y forma, puede variar entre 5 - 500 MΩ. Así los electrodos con buena estabilidad química a elevadas temperaturas, tienen una resistencia eléctrica excesiva para bajas temperaturas. Contrariamente, electrodos con buena respuesta a bajas temperaturas degeneran rápidamente a altas temperaturas.

Debido a ésta contraposición, los electrodos son diseñados de forma específica para ciertos rangos de temperatura y pH.

III. ELEMENTOS CONSTRUCTIVOS

Los fabricantes montan los electrodos en diferentes materiales, confiriéndoles distintas propiedades extra, pero siempre la parte central es el bulbo de vidrio para pH. Y es esta también la parte más delicada.

A. Mantenimiento

El electrodo de vidrio es relativamente inmune a las interferencias del color, turbidez, material coloidal, cloro libre, oxidantes y reductores. La medición se afecta cuando la superficie de la membrana de vidrio esta sucia con grasa o material orgánico insoluble en agua, que le impide hacer contacto con la muestra, por lo anterior se recomienda la limpieza escrupulosa de los electrodos.

Los electrodos debe ser enjuagados con agua destilada entre muestras. No hay que secarlos luego con un paño pues podríamos cargarlo electrostáticamente. Apoyar suavemente un papel, sin pelusas, para remover el exceso de agua será suficiente [6].

B. Calibración

Como los electrodos de vidrio de pH miden la concentración de H^+ relativa a sus referencias deben ser calibrados periódicamente para asegurar la precisión. Para esto se usan buffers de calibración; i.e. soluciones estandarizadas contra una referencia de pH, certificada por el NIST, que permiten calibrar con una resolución de hasta 0.001 unidades de pH.

Aunque, por la linealidad del sistema, la calibración contra un punto de referencia sería suficiente, 2 o hasta 3 puntos aseguran resultados mas confiables.

C. Precauciones

El electrodo debe ser mantenido húmedo siempre. Se recomienda que se lo guarde en una solución de 4 M KCl; o en un buffer de solución de pH 4 o 7. No debe guardarse el electrodo en agua destilada pues esto causaría que los iones "se escurrieran" por el bulbo de vidrio, y el electrodo se volvería inútil.

IV. TIPOS DE ELECTRODOS DE PH

Existen varios criterios de clasificación de electrodos de pH, enumeraremos algunos.

A. Según la Membrana de Vidrio

La membrana de vidrio o bulbo de un electrodo se construye para ser usada en condiciones específicas. Diferentes tipos de membranas de vidrio pueden hacer el electrodo mas fuerte, expandir su rango de temperatura o prevenir el error de sodio para altos valores de pH.

1) *Vidrio para propósito general*: varios rangos de pH, y temperaturas hasta los 100°C.

2) *Vidrio azul*: pH del 0-13, y temperaturas hasta los 110°C.

3) *Vidrio ambar*: pH del 0-14, temperaturas hasta 110°C, y

bajo error de sodio.

B. Según el Cuerpo

1) *Electrodos con cuerpo de Epoxy*: son resistentes a los golpes, pero no deben ser usado a altas temperaturas o para compuestos inorgánicos.

2) *Electrodos con cuerpo de vidrio*: Resisten altas temperaturas y materiales altamente corrosivos o solventes.

C. Según la Sustancia de Relleno

1) *Recargables*: Tienen puertos que permiten rellenar la cavidad de referencia con la solución de referencia. Son económicos y duraderos.

2) *Sellados*: Son mas resistentes y practicamente no requieren mantenimiento. Por supuesto, deben ser reemplazados cuando el nivel de la solución de referencia está bajo.

V. EQUIPOS OFRECIDOS EN EL MERCADO

Encontramos mas de 150 empresas fabricantes de electrodos

TABLE I
ELECTRODOS DE PH DISPONIBLES EN EL MERCADO

Precio (US\$)	Modelo	Principales Características
20	Weiss PH5001 (Fig. 5)	Cuerpo de vidrio sellado relleno de gel, referencia Ag/AgCl
39	Weiss PHS-0101-3B	Epoxy, sellado, max temp 80.
49	Sensorex S200C	Cuerpo de epoxy, sellado, relleno de gel, para uso en laboratorio.
57	Sensorex SG201C	Cuerpo de vidrio recargable, para uso en laboratorio.
65	Weiss GPH6010-3B	Cuerpo de grafito, sellado, relleno de gel
79	Orion 910600	Cuerpo de epoxy, no recargable, referencia de Ag/AgCl, conector BNC
85	Weiss GPH6020-3B	Cuerpo de grafito, sellado, relleno de polímero solidificado.
328	Orion 8272BN	Cuerpo de vidrio, flujo, conector BNC
424	Oakton PH300	Resistente al agua y al polvo, con compensación de temperatura (pequeño procesador)

Esta tabla muestra, a modo de ejemplo, lo que puede obtenerse en el mercado y el rango de precios. [7] [8]

No es exhaustiva. Dada una aplicación en particular se deberá consultar con los representantes de cada marca.

y sensores de pH. Para cada una de las clasificaciones hechas en el capítulo anterior ofrecen varios modelos y el rango de



Fig. 5. Electrodo de pH con cuerpo de vidrio, sellado y relleno con gel. Weiss PH5001. Foto del catálogo electrónico de Wiess Research.

precios va desde los U\$S 10 hasta mas de U\$S 500. La Tabla I presenta un breve muestrario de ésta oferta.

VI. UNA APLICACION ESPECIFICA: MEDICION DE PH EN EL RUMEN DE UNA VACA

El interés por realizar esta monografía surge en parte por tomar conocimiento de un proyecto que se comenzaría a llevar adelante en el Intituto de Ingeniería Eléctrica de la Facultad de Ingeniería de la U. de la R. en agosto próximo.

La necesidad de esta aplicación nace en una charla informal con ingenieros agónomos de la Estación Experimental Mario Casinoni (E.E.MA.C.) de la Facultad de Agronomía en Paysandú. Este grupo pertenece a la cátedra de lechería y trabaja en alimentación animal.

Monitorear las condiciones internas del rumen aporta información relevante a la hora de modificar la alimentación e intervenir en la producción de leche. Una de las variables que caracteriza el rumen, y por lo tanto existe interés en medir, es el pH.



Fig. 6. Vaca fistulada pastando normalmente.

Se planteo monitorear el comportamineto del rumen de una vaca, lo que implica sensor, almacenar y presentar los valores de pH de manera que tengan sentido para los agrónomos.

Por el momento no existe en el mundo un instrumento comercial de éstas características. Actualmente este proceso se realiza manualmente, cada varias horas y con errores debido a que el proceso del rumen es anaeróbico. Sería interesante poder hacerlo en forma continua e *in situ*, sin alterar las condiciones anaeróbicas del proceso.

Para poder sensor el contenido del rumen *in vivo* se trabaja con vacas fistuladas. Mediante una intervención quirúrgica a la vaca le realizan una perforación en el cuero y le colocan un tapón. (Fig. 6)

En este momento el proyecto está en la etapa de selección del electrodo de pH. Tarea nada fácil cosiderando que el contenido del rumen no es homogéneo (Fig. 7), que está en continuo movimiento, que se precisa tomar medidas cada 10 minutos, por lo menos durante 24 horas sin interrupción.



Fig. 7. Vaca con fistula abierta, contenido del rumen.

VII. CONCLUSION

Con el mismo principio de funcionamiento descrito en el capítulo II existe una variedad muy grande de dispositivos. Cada uno con sus características propias, sus puntos fuertes y sus debilidades. La elección del dispositivo que se utilizará en un caso concreto, requiere de un análisis profundo del problema. Lograr el mejor resultado del compromiso preciodurabilidad-robustes-precisión-mantenimiento-rango de validez, es un trabajo específico para cada aplicación que se desee realizar.

RECONOCIMIENTO

Agradezco el apoyo del **Ing. Quim. Juan Bussi** en la presentación de éste trabajo preliminar. También agradezco el aporte de información y fotografías del grupo de proyecto de fin de carrera conformado por Br. M. Cebey, Br. J. Curto, y Br. J. Oreggioni

REFERENCIAS

- [1] M. J. Sienko, R. A. Plane, Química. Ed. Madrid: Aguilar, 1975, pp. 334–343.
- [2] R. E. Dickerson, H. B. Gray, G. P. Haight, Jr., Principios de Química. Ed. Barcelona: Reverté, 1978, pp. 184–190.
- [3] <http://www.tripod.lycos.com/arturobola>, Universidad Autónoma de Tamaulipas, México, Educación asistida por computadora, 03/06/2004
- [4] <http://www.cec.uchile.cl>, Centro de Computación, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, 03/06/2004.
- [5] <http://users.bigpond.net.au/eagle33/technology/electronics/phcircuit>, sitio personal de Eric Gill, 03/06/2004.
- [6] www.coleparmer.com/techinfo, empresa que provee instrumentación, productos e información técnica, 22/03/2004.
- [7] http://www.allometrics.com/ph_electrodes.htm, empresa de venta de productos y servicios para laboratorios e instrumentación, 22/03/2004.
- [8] <http://www.weissresearch.com>, fabricante de electrodos y de insumos para electrodos, 22/03/2004.
- [9] <http://www.ieee.org/organizations/pubs/transactions/information.htm>, 25/03/2004