

1  
2

## 250. DETERMINACIÓN DEL pH

3 El pH es un índice numérico que se emplea para  
4 expresar el grado de acidez de una solución. Por  
5 definición,  $pH = -\log a_{H^+}$ , donde  $a_{H^+}$  es la  
6 actividad del ión hidronio.

7 La determinación de pH se realiza mediante la  
8 medición de la diferencia de potencial entre un par  
9 de electrodos adecuados sumergidos en una misma  
10 solución. Uno de ellos es un electrodo indicador  
11 sensible a la actividad del ión hidronio, como el  
12 electrodo de vidrio, y el otro, es un electrodo de  
13 referencia de potencial constante, como por ejemplo,  
14 calomel o plata-cloruro de plata.

15 El pH de una solución a ser examinada se relaciona  
16 con el de una solución de referencia mediante la  
17 siguiente ecuación:

$$18 \quad pH_x = pH_r + \frac{(E_x - E_r)}{k}$$

19 en la cual  $pH_x$  es el pH de la *Solución muestra*,  $pH_r$   
20 es el pH de la *Solución de calibración*,  $E_x$  y  $E_r$  son  
21 los potenciales medidos cuando la celda contiene  
22 *Solución muestra* y *Solución de calibración*,  
23 respectivamente. El valor  $k$  es el cambio en el  
24 potencial por cada unidad de pH y es teóricamente  
25  $[0,0591631 + 0,000198(t - 25 \text{ °C})]$  voltios a la  
26 temperatura  $t$ .

27 La determinación de pH se realiza empleando un  
28 medidor del pH, calibrado y capaz de reproducir  
29 valores con variaciones máximas de  $\pm 0,05$   
30 unidades de pH. La resolución del instrumento  
31 deberá ser de por lo menos 0,01 unidades de pH. Las  
32 mediciones se realizan a  $25 \pm 2 \text{ °C}$ , a menos que se  
33 especifique de otro modo en la monografía  
34 correspondiente.

35 **Calibración-**

36 Conviene destacar que cuando se calibra un medidor  
37 de pH empleando una *Solución de calibración*  
38 (solución reguladora acuosa) y luego se lo emplea  
39 para medir el pH de una solución no acuosa o una  
40 suspensión, se modifican la constante de ionización  
41 del ácido o la base, la constante dieléctrica del  
42 medio, el potencial de contacto de los líquidos de la  
43 pila (que puede ocasionar errores de  
44 aproximadamente 1 unidad de pH), así como la  
45 respuesta a los iones hidrógeno del electrodo  
46 empleado. Por estas razones, los valores obtenidos  
47 con estas soluciones de carácter parcialmente  
48 acuoso, pueden considerarse solamente como  
49 valores aparentes de pH.

50 **Soluciones de calibración** - Se preparan empleando  
51 patrones primarios o reactivos analíticos de calidad

52 apropiada según corresponda. Estas soluciones se  
53 deben almacenar en envases químicamente  
54 resistentes, de cierre perfecto, como por ej., botellas  
55 de vidrio Tipo I. Las soluciones deben emplearse  
56 dentro de los 3 meses después de preparadas. La  
57 *Tabla* indica el pH de las soluciones en función de la  
58 temperatura.

59 Las concentraciones de las soluciones que se  
60 mencionan a continuación están expresadas en  
61 Molar (M).

62 *Tetraoxalato de potasio 0,05 M* - Disolver 12,71 g  
63 de  $KH_3(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$  en agua libre de dióxido de  
64 carbono hasta obtener 1 litro.

65 *Tartrato de potasio hidrogenado saturado a 25 °C* -  
66 Agregar una cantidad suficiente de  $C_4H_5KO_6$  a agua  
67 libre dióxido de carbono para exceder la saturación y  
68 decantar a 25 °C antes de emplear. Preparar  
69 inmediatamente antes de usar.

70 *Citrato de potasio dihidrogenado 0,05 M* - Disolver  
71 11,51 de  $C_6H_7O_7$ , en agua libre de dióxido de  
72 carbono hasta obtener 1 litro. Preparar  
73 inmediatamente antes de usar.

74 *Bifalato de potasio 0,05 M* - Disolver 10,21 g de  
75  $KHC_8H_4O_4$ , previamente secado a 110 °C durante  
76 1 hora, en agua hasta obtener 1 litro.

77 *Fosfato equimolar 0,05 M* - Disolver 3,55 g de  
78  $Na_2HPO_4$  y 3,40 g de  $KH_2PO_4$ , cada uno  
79 previamente secado a 120 °C durante 2 horas, en  
80 agua libre de dióxido de carbono hasta obtener  
81 1 litro.

82 *Fosfato de potasio dihidrogenado 0,0087 M* y  
83 *fosfato disódico hidrogenado 0,0303 M* - Disolver  
84 1,18 g de  $KH_2PO_4$  y 4,30 g de  $Na_2HPO_4$ , cada uno  
85 previamente secado a 120 °C durante 2 horas, en  
86 agua libre de dióxido de carbono hasta obtener  
87 1 litro.

88 *Tetraborato de sodio 0,01 M* - Disolver 3,81 g de  
89  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$  en agua libre de dióxido de  
90 carbono hasta obtener 1 litro. Proteger de la  
91 absorción de dióxido de carbono.

92 *Hidróxido de calcio saturado a 25 °C* - Agregar una  
93 cantidad suficiente de Hidróxido de calcio a agua  
94 libre dióxido de carbono para exceder la saturación,  
95 agitar y decantar a 25 °C antes de emplear. Proteger  
96 de la absorción de dióxido de carbono.

97 *Carbonato de sodio 0,025 M* y *Bicarbonato de sodio*  
98 *0,025 M* - Disolver 2,65 g de  $Na_2CO_3$  y 2,10 g de  
99  $NaHCO_3$  en agua libre de dióxido de carbono hasta  
100 obtener 1 litro. Proteger de la absorción de dióxido  
101 de carbono.

102 Debido a las variaciones en la naturaleza y operación  
103 de los medidores de pH disponibles, no es práctico  
104

105 dar instrucciones universalmente aplicables para las  
 106 determinaciones potenciométricas de pH. Los  
 107 principios generales dados a continuación se deben  
 108 ajustar a las indicaciones provistas para cada aparato  
 109 por su fabricante. Antes de su empleo, examinar los  
 110 electrodos y verificar si está presente el puente  
 111 salino.  
 112 Para calibrar el medidor del pH seleccionar dos  
 113 *Soluciones de calibración* cuya diferencia de pH no  
 114 exceda 4 unidades, de manera tal que el pH a  
 115 determinar esté comprendido entre ambos valores.  
 116 Llenar un recipiente con una de las *Soluciones de*  
 117 *calibración* a la temperatura a la cual se medirá la  
 118 *Solución muestra*. Determinar la temperatura de la  
 119 solución a ensayar y ajustar el valor del pH al valor  
 120 tabulado. Lavar los electrodos con agua y varias  
 121 porciones de la solución a medir. Llenar un  
 122 recipiente con la segunda *Solución de calibración* a  
 123 la temperatura que se debe medir la *Solución*  
 124 *muestra* y ajustar el valor del pH al valor tabulado.  
 125 Después de completar el proceso de calibración de 2

126 puntos, deberá verificarse que la pendiente y el  
 127 desplazamiento de pH se encuentren entre 90 y  
 128 105% y  $\pm 30$  mV respectivamente. El pH de la  
 129 segunda *Solución de calibración* debe estar dentro  
 130 de  $\pm 0,05$  unidades de pH del valor tabulado. Si se  
 131 observa una desviación mayor, examinar los  
 132 electrodos y reemplazarlos si presentan defectos.  
 133 Repetir la calibración hasta que ambas *Soluciones de*  
 134 *calibración* den valores de pH dentro de  $\pm 0,05$   
 135 unidades del valor tabulado.  
 136  
 137 *Determinación del pH de una Solución muestra* –  
 138 Preparar la *Solución muestra* empleando agua libre  
 139 de dióxido de carbono a menos que se especifique de  
 140 otro modo en la monografía. Cuando el sistema esté  
 141 funcionando en forma apropiada, lavar los  
 142 electrodos con agua y varias porciones de la  
 143 *Solución muestra*. Posteriormente, llenar el  
 144 recipiente con esta solución y realizar la medición de  
 145 pH.

146

147

Tabla. Valores de pH de las soluciones para calibración.

Tempera tura (°C)	Tetraoxal ato de potasio 0,05 M	Tartrato de potasio hidrogenad o saturado a 25 °C	Citrato de potasio dihidrogen ado 0,05 M	Bifalato de potasio 0,05 M	Fosfato equimolar 0,05 M	Fosfato de potasio dihidrogenad o 0,0087 M y fosfato de sodio hidrogenado 0,0303 M	Tetrabora to de sodio 0,01 M	Carbonato de sodio 0,025 M y Bicarbonat o de sodio 0,025 M	Hidróxid o de calcio, saturado a 25 °C
10	1,67	-	-	4,00	6,92	-	9,33	-	13,00
15	1,67	-	3,80	4,00	6,90	7,45	9,28	10,12	12,81
20	1,68	-	3,79	4,00	6,88	7,43	9,23	10,06	12,63
25	1,68	3,56	3,78	4,01	6,86	7,41	9,18	10,01	12,45
30	1,68	3,55	3,77	4,02	6,85	7,40	9,14	9,97	12,29
35	1,69	3,55	3,76	4,02	6,84	7,39	9,10	9,93	12,13
40	1,69	-	-	4,04	6,84	-	9,07	-	11,98
$\frac{\otimes \text{pH}}{\otimes \text{°C}}$	0,0010	-0,0014	-0,0022	0,0018	-0,0016	-0,0028	-0,0074	-0,0096	-0,0310

148 <sup>1</sup> Se pueden emplear *Soluciones de calibración* de medidores de pH disponible comercialmente,  
 149 estandarizadas por métodos reconocidos, rotuladas con un valor de pH exacto a 0,01 unidad de pH y que estén  
 150 acompañadas de una tabla con los valores de pH a distintas temperaturas.

151 *Determinación de pH por tiras reactivas* - Cuando  
152 sea suficiente un valor aproximado de pH, se  
153 pueden emplear indicadores y/o papeles  
154 indicadores (ver *Indicadores, Papeles y Papeles*  
155 *indicadores*).