2.1 Medidor elemental de pH

Por: Ignacio Escobar Mejía

2.1.1 Objetivos

- 2.1.1.1 Entender el funcionamiento de un medidor de pH.
- 2.1.1.2 Construir un medidor elemental de pH.
- 2.1.1.3 Comprobar el equipo contra estándar.

MATERIALES:

CANTIDAD	MATERIAL				
1	Amplificador operacional TL 071, ó equivalente				
1	Amplificador operacional LF 741, ó equivalente				
2	Baterías de 9V				
1	Trimmer de 100 Kohms. (R ₂), 15 vueltas, ¼ de W				
1	Trimmer de 10 Kohms. (R ₅ ,), 15 vueltas				
1	Resistencia de 1 Kohms. (R ₃) ¼ de W				
2	Resistencias de 65 Kohms. (R ₁₀ ,R ₁₂) ¼ de W				
2	Resistencias de 100 Kohms. (R ₆ ,R ₇) ¼ de W				
1	Resistencia de 47 Kohms.(R ₈), ¼ de W				
1	Potenciómetro lineal de 5 Kohms. (R ₄ ,)				
2	Potenciómetros lineales de 10 Kohms. (R ₉ , R ₁₁)				
1	Tableta para hacer conexiones, "Breadboard" o "Protoboard"				
1	Multímetro digital				
1	Electrodo combinado para pH de Ag-AgCl tipo Cole Parmer® E-05992-20, ó				
	equivalente				
1	Conector hembra tipo BNC. Para el electrodo				
	Soluciones estándar, pH 7,00 y pH 4.00				
	Agua destilada.				
	Lámina de aluminio de 5 cm. x 15 cm. y 1 mm. De espesor				

2.1.2 Preinforme

Consideraciones teóricas: El potencial de hidrógeno (pH), fue introducido por Sörensen en 1909, es el número que expresa la concentración de hidrógeno en una solución determinada. Su definición es "El logaritmo del reciproco de la concentración del ión hidrógeno en moles por litro".

$$pH = log \frac{1}{|H^+|} = -log[H^+]$$
 (1)

Ejemplo: ¿Cuál será el pH de una solución 10⁻²m de HCl?

Aplicando la ecuación 1;

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

$$pH = -log(0,01)$$

$$pH = 2$$

Puede notarse como el pH es igual al exponente negativo de la concentración de iones H⁺.

En la figura 1 se aprecia la medida básica del pH. Un electrodo de referencia, Plata-Cloruro de Plata, el cual presenta siempre el mismo potencial E_R (Prácticamente igual a cero) con respecto a la solución; otro electrodo denominado el de vidrio, el cual presenta diferente voltaje E_G respecto a la solución a medida que varía la concentración del ión H^+ en ella.

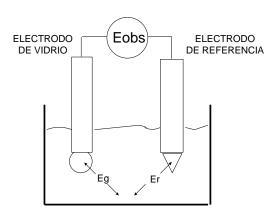


Figura 1. Bases de la medida del pH.

El potencial " E_{obs} " medido por el instrumento será la diferencia entre el voltaje E_R y el voltaje E_G .

$$\boldsymbol{E}_{obs} = \boldsymbol{E}_{R} - \boldsymbol{E}_{G}$$

Como el voltaje (E_R) entre el electrodo de referencia y la solución es prácticamente cero (E_O) , se tiene:

$$\boldsymbol{E}_{obs} = \boldsymbol{E}_{o} - \boldsymbol{E}_{G} \tag{2}$$

y según Nernst a la vez el voltaje E_G es proporcional (S) al pH de la solución, -log $[H^+]$. Ver fórmula (1).

$$E_G = S pH$$
 (3)

Reemplazando (3) en (2),

$$\boldsymbol{E_{obs}} = \boldsymbol{E_o} - \boldsymbol{SpH} \tag{4}$$

La constante *S*, o sea la pendiente de la curva de pH contra milivoltios puede expresarse por el "Factor de Nernst" como,

$$S = 0,198 T_{K}$$
 (5)

Siendo T_K La temperatura de la solución en grados Kelvin.

Reemplazando (5) en (4), se tiene:

$$E_{obs} = E_o - 0.198 T_K pH$$
 (mV) (6)

Puede dibujarse una curva en donde el eje de "Y" represente el potencial observado " E_{OBS} " y el eje "X" el pH. Figura 2.

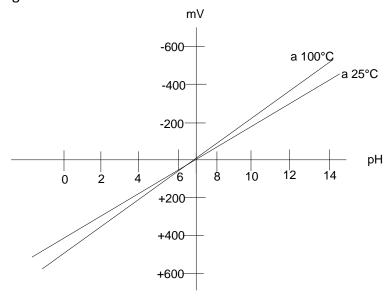


Figura 2. El Potencial observado en relación con el pH.

En las curvas anteriores se puede apreciar el cambio de pendientes con el cambio de temperaturas. Si se toma como "Cero" el potencial presentado por el electrodo de referencia, (Fórmula 6) puede expresarse:

$$\Delta E_{obs} = 0.198T_{\kappa} \Delta pH \quad (mV) \tag{7}$$

O sea,

$$\frac{\Delta E_{obs}}{\Delta pH} = 0.198T_{K} \tag{8}$$

Aplicando para diferentes temperaturas se tiene la tabla N° 1:

TEMPERATURA (ºC)	PENDIENTE (mV/unidad de pH)	
0	54,20	
25	59,16	
37	61,54	
60	66,10	
100	74,04	

Tabla 1. Relación entre los valores de pH y temperatura.

En el caso de tener un pequeño potencial E_O producido por el electrodo de referencia, las curvas se desplazarán paralelamente a lo largo del eje "Y". Nótese también que dichas curvas podrán desplazarse en dirección del eje de pH, y por ello es necesario tenerlas pasando por el punto de pH 7 denominado "Punto isopotencial".

Consideraciones sobre el diseño del equipo: El electrodo de vidrio y el de referencia actúan como una batería cuando están sumergidos en una solución; el voltaje producido por ellos (59,16 milivoltios por cada unidad de pH a 25°C), es aplicado a un amplificador con entrada por FET ("Field Effect Transistor") con alta impedancia de entrada, (10¹³ ohms) con el fin de no cortocircuitar las bajísimas corrientes producidas.

<u>La primera etapa</u> del equipo elemental (Figura 3), está constituida por un amplificador operacional con alta impedancia de entrada; puede ser uno del tipo TL 071, TL 082, CA 3140 o bien LF 353 (dual). El circuito opera como amplificador no inversor como seguidor de voltaje. El control de "Offset" (R₂) sirve para establecer el nivel de cero milivoltios, el cual se mide a la salida del amplificador.

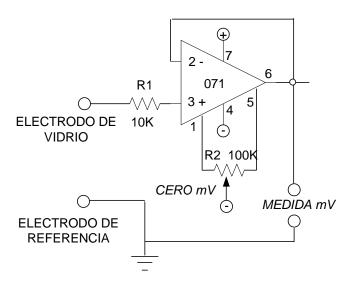


Figura 3. Primera etapa de alta impedancia del medidor de pH.

Para diseñar <u>la segunda etapa</u>, se debe primero establecer los valores de la tercera etapa.

<u>La tercera etapa</u> (Figura 4) consiste en un sumador de tensiones. Un divisor de voltaje consistente de la resistencia R_8 y el potenciómetro R_9 proveen del voltaje necesario al "Punto de suma" en donde se unen las resistencias R_6 y R_7 ; en este punto se colocará un voltímetro con escala de 2 voltios.

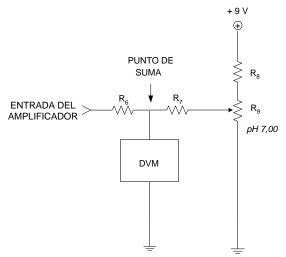


Figura 4. Tercera etapa del medidor de pH.

Cuando el voltaje suministrado por la primera etapa sea igual a cero (Figura 5), es decir la medida corresponda al pH 7, el circuito divisor de tensión debe suministrar en el cursor del potenciómetro R_9 , +1.400 mV para dar la mitad del voltaje en el "Punto de suma", o sean 700 mV. lo cual constituye una lectura en el voltímetro equivalente a pH 7.00. Haciendo un cálculo sencillo se puede encontrar como para un potenciómetro de 10 Kohms. y un voltaje máximo caído en bornes de él igual a 1,5 V., la resistencia R_8 sería de 50 Kohms (se puede

poner un de 47 Kohms que es comercial). Las resistencias "Sumadoras" pueden escogerse de 100 Kohms.

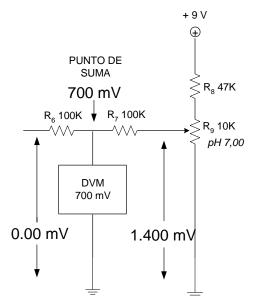


Figura 5. La indicación en el medidor de pH cuando la medida sea igual a pH 7,00.

Cuando el voltaje suministrado por la primera etapa sea igual a -1.400 mV, es decir la medida correspondiente al pH 0, el circuito divisor de tensión debe suministrar los mismos +1.400 mV para dar la mitad del voltaje en el "Punto de suma", o sean 0,00 mV. lo cual constituye una lectura en el voltímetro equivalente a pH 0,00 (Figura 6). El mismo análisis vale para una medida de pH 14,00. (Figura 7).

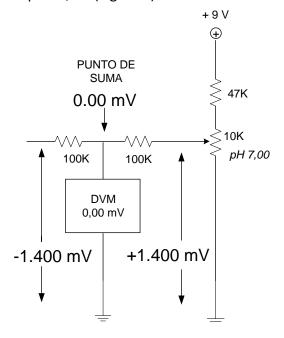


Figura 6. La indicación en el medidor de pH cuando la medida sea igual a pH 0,00

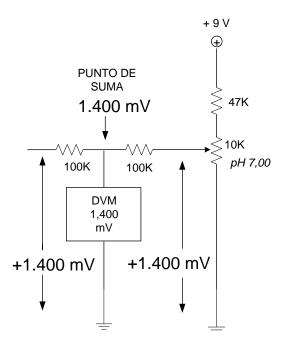


Figura 7. La indicación en el medidor de pH cuando la medida sea igual a pH 14,00.

Volviendo al diseño de la <u>segunda etapa</u> (Figura 8), puede notarse como ésta debe entregar un máximo de +/- 1.400 mV. a la tercera etapa.

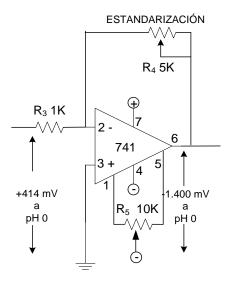


Figura 8. Segunda etapa del medidor de pH.

Esta segunda etapa la conforma un amplificador operacional 741 trabajando como un amplificador inversor con el control de ganancia en su realimentación (R_4 , "Estandarización"). Se puede obtener la amplificación necesaria para darle la pendiente de la curva a un pH diferente de 7; el control de "Offset" (R_5) permite establecer cero voltios en la salida del amplificador, cuando su entrada sean "Cero" mV. En este punto se pueden tomar lecturas de milivoltaje proporcionadas por electrodos sensibles a otros iones.

La amplificación necesaria para esta etapa será:

$$Amplificacion = \frac{Voltaje \ de \ salida}{Voltaje \ de \ entrada} = \frac{1.400}{414} = 3,38$$

Escogiendo una resistencia de entrada de 1 Kohms., y atendiendo las reglas del amplificador operacional, la resistencia de salida será:

Amplif. =
$$\frac{R_f}{R_i}$$

$$R_f = Amplif. x R_f$$

$$R_{\rm f} = 3{,}38 \times 1.000$$

$$R_{\rm f} = 3.380 \, {\rm ohms}$$

Puede escogerse un potenciómetro lineal de 5 Kohms.

2.1.3 Desarrollo

Construir un medidor de pH:

Montaje:

En un "Breadboard" se montan las diferentes partes que constituyen el medidor de pH. y se alimentan con 2 baterías de 9V.

Es muy importante la conexión del electrodo al medidor de pH; ello debido a la alta impedancia presentada por el electrodo a la primera etapa del medidor. Cualquiera resistencia que se presente en paralelo con el electrodo, ocasiona grandes errores en la medida; los cables que llevan la señal del electrodo de vidrio al amplificador, no pueden hacer contacto con ninguna superficie, inclusive con el mismo "Breadboard".

Para obviar tal problema se procede en la siguiente forma:

--Colocar el conector BNC en un pequeño soporte de aluminio doblado en forma de "L" tal como se aprecia en la figura 9.

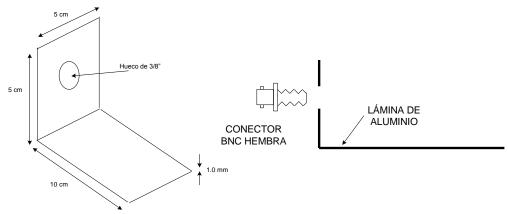


Figura 9. Soporte de aluminio para fijar la conexión hembra del electrodo.

- --Conectar el electrodo al conector hembra BNC muy cerca al "Breadboard".
- --Con precaución, levantar la pata 3 del amplificador operacional 071, de tal forma que no quede enchufada en el "Breadboard".
- --Soldar un pequeño y delgado alambre a la pata del amplificador; no aplicarle mucho calor.
- --Soldar el otro extremo del alambre a la pata central del conector hembra BNC.
- --Llevar un alambre de tierra desde la base metálica ó el conector hembra hasta el "Bus" de tierra del circuito.

Construir un simulador de pH.

Para calibrar el medidor de pH, se hace necesario contar con un "Simulador de pH". Como es posible que no se tenga uno a mano, se puede construir un "Simulador de pH".

El "Simulador de pH", simplemente es una fuente de milivoltaje capaz de entregar desde 0 Voltios, hasta +/-500 milivoltios. Con los 0 voltios, se calibra el pH 7, y con +/- 414 mV. se calibra el pH 0 y el pH 14.

Para construir el simulador, simplemente se tiene un divisor de tensión, conectado entre el lado positivo y el lado negativo de la fuente de alimentación. Ver figura 10.

--Se toma un potenciómetro de 10 Kohms; en bornes de él debe haber una caída de tensión de 1 V., luego la corriente será igual a 1×10^{-4} A.

$$i = \frac{E}{R} = \frac{1,00}{10^4} = 10^{-4} A$$

--Las resistencias R_{10} y R_{12} se calculan así: La caída en bornes de cada una será de 8,5 V. Su resistencia será igual a:

$$R = \frac{E}{i} = \frac{8.5}{10^{-4}} = 8.5 \times 10^4 \Omega. = 85 K\Omega.$$

Se consiguen comercialmente resistencias de 68 y 82 Kohms.

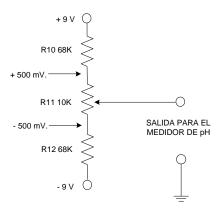


Figura 10. "Simulador" para calibrar el medidor de pH.

Con este simulador es posible ajustar el medidor a los valores de pH que se deseen, pero no es posible suministrar las poquísimas corrientes que un electrodo real produce. Así pues, no se puede con él medir la resistencia de entrada del amplificador operacional; para ello se necesita colocar en serie con la entrada del electrodo una resistencia de 1.000 Mohms., muy difícil de encontrar en el mercado.

Calibrar el medidor de pH. Ajuste de los "Offset".

- --Conectar ambas baterías.
- --Cortocircuitar la entrada del conector BNC con tierra.
- --Conectar el multímetro (Escala de 200 mV.) a la pata 6 del amplificador de entrada con respecto a la tierra.
- --Llevar la lectura a 0.000 mV. con el "Trimmer" de "Offset" (R2).
- --Conectar el multímetro (Escala de 200 mV.) a la pata 6 del amplificador 741.
- --Llevar la lectura a 0.000 mV. con el "Trimmer" de "Offset" (R₅) del amplificador 741.

Calibrar a un valor de pH 7,00.

--Conectar el multímetro (Escala de 2,000 V.) en el "Punto de suma", o sea donde se unen las resistencias R_6 y R_7 .

- --Estando cortocircuitada la entrada, llevar la lectura a 700 mV. con el control "pH 7" (Potenciómetro R_9). Con ello se establece la lectura de pH 7, para una entrada de "Cero mV".
- --Desconectar el cortocircuito hecho antes a la entrada del medidor.

Calibrar el medidor de pH. a otros valores diferentes de pH.

- --Conectar el simulador de pH. a la entrada del circuito.
- --Establecer a la salida del simulador, un voltaje de -413 mV. equivalente a un pH. igual a 14 (A 25 °C).
- --Con el potenciómetro "Estandarización" (R_4), obtener una lectura en el voltímetro igual a 1,400, lo que equivale a una lectura de pH 14,00.
- --Proceder a establecer la linealidad del medidor, tomando lecturas entre pH 0 y pH 14.
- --Desconectar el simulador de pH.

Comprobar el equipo contra estándar.

- --Lavar en agua destilada el electrodo combinado para medida del pH. No secarlo.
- --Conectar el electrodo al terminal BNC del medidor de pH.
- --Sumergirlo en solución estándar "Buffer" de pH 7, y esperar de 15 a 30 segundos.
- --Con el potenciómetro pH 7, llevar la lectura a un valor de 700 mV en el multímetro; con ello se están corrigiendo los pequeños potenciales con respecto al "Cero" que pudiera presentar el electrodo.
- --Sacar el electrodo, lavarlo en agua destilada y sin secarlo, sumergirlo en solución estándar "Buffer" de pH 4 ó pH 9, y esperar de 15 a 30 segundos.
- --Con el potenciómetro "Estandarización", llevarlo al valor del "Buffer" escogido.
- --El equipo queda listo para tomar medidas en cualquier solución problema.
- --Guardar el electrodo en solución 3 Molar de KCl.

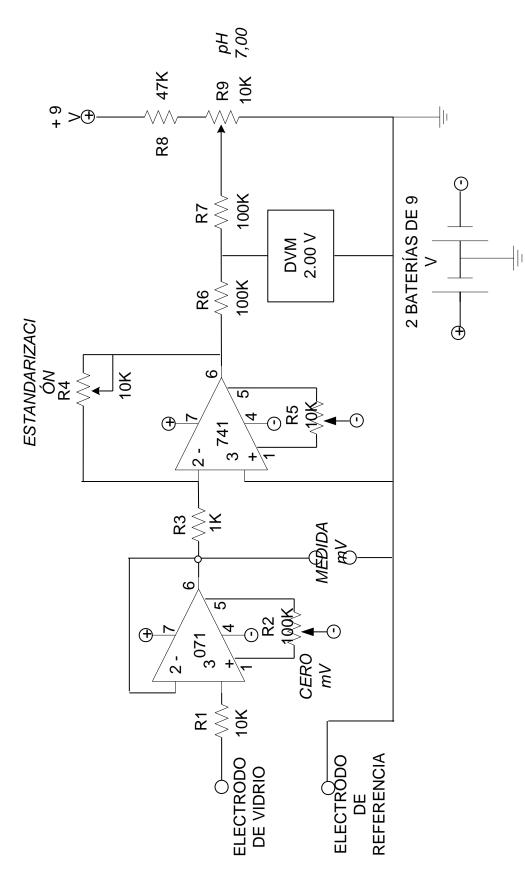


DIAGRAMA DE UN MEDIDOR DE PH SENCILLO IGNACIO ESCOBAR MEJÍA, 2002