

## PH-METROS Y OTROS INSTRUMENTOS DE MEDIDA ELECTROQUÍMICA

*José Ramón Bertomeu Sánchez*

Los pH-metros son uno de los instrumentos más importantes de un laboratorio químico moderno y están destinados a medir una característica de las sustancias que presenta gran interés para estimar el carácter ácido o básico de una sustancia: el pH. Aunque este concepto es relativamente moderno, la división entre sustancias ácidas y sustancias básicas o álcalis es una de las clasificaciones más antiguas de la historia de la química. Por ejemplo, el vinagre o el jugo del limón son sustancias típicamente ácidas, que pueden ser fácilmente reconocidas por su sabor o algunas reacciones características, mientras que la sosa o el amoníaco son álcalis o sustancias básicas. En general, si se mezcla una sustancia básica junto con otra ácida reaccionan vigorosamente, a menudo produciendo efervescencias o emisión de calor. Todo ello explica que estas reacciones atrajeran pronto la atención de los estudiosos de la química que establecieron diversos procedimientos para investigar el carácter ácido o básico de una sustancia, junto con múltiples interpretaciones teóricas sobre el origen de estas propiedades. Además del sabor, uno de los primeros métodos empleados para determinar la acidez o basicidad de las sustancias fueron diversos productos de origen vegetal que tienen la propiedad de variar su color según la acidez o la basicidad del medio en el que se encuentran. El tornasol, por ejemplo, es un material que se obtiene de ciertos líquenes y que tiene la propiedad de producir disoluciones coloreadas de rojo en medios ácidos y de color azul en medios básicos. De este modo, si se añade un poco de tornasol a una recipiente con zumo de limón, se observará un color rojo pero, si a esta disolución se añade un álcali como la sosa, llegará un momento en el que el color de la misma cambiará y pasará a ser azul. En la actualidad se conocen una gran cantidad de sustancias como el tornasol, incluyendo muchas de origen artificial, y se denominan “indicadores de pH”.

El concepto de “pH” fue introducido muy posteriormente al uso de estas sustancias en las determinaciones analíticas. Este concepto está relacionado con la teoría iónica, defendida por Svante Arrhenius a finales del siglo XIX, que afirma que las sustancias como las sales se disocian en disolución en electrolitos de carga eléctrica opuesta (Crawford, 1996). De acuerdo con esta idea, una disolución de sal común (cloruro sódico) en agua está formada por iones positivos —llamados “cationes”— de sodio e iones negativos —“aniones”— de cloro. A principios del siglo XX, Soren Sørensen (1868-1939) introdujo la noción de pH como una función logarítmica relacionada con la concentración de cationes de hidrógeno ( $H^+$ ):

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

De este modo, resultó posible introducir una sencilla escala de acidez: cuando el valor del pH es 7, la disolución es neutra, si es inferior a 7, ácida y cuando es mayor a 7, básica. Junto con el desarrollo de los métodos colorimétricos, a principios del siglo XX se introdujo también el empleo de las células electroquímicas para determinar el pH de las disoluciones. Estas células consisten en dos electrodos que se insertan en una disolución formando un circuito eléctrico cuyo potencial depende principalmente de la

concentración y la naturaleza de los iones de la disolución, en el caso de los pH-metros, de los cationes  $H^+$ . Si el aparato está convenientemente diseñado, es posible relacionar fácilmente la diferencia de potencial de los electrodos con la concentración de cationes  $H^+$  y, por lo tanto, con el pH. Estos diseños deben, además, resolver el problema de la polarización que produce una disminución o anulación de la fuerza electromotriz debido a que la concentración iónica en las proximidades de los electrodos se hace muy distinta a la correspondiente al resto de la disolución.

El desarrollo de los pH-metros estuvo, por lo tanto, relacionado con la mejora de los elementos básicos relacionados con ellos: galvanómetros de alta sensibilidad, fuentes electromotrices estandarizadas, células electroquímicas y electrodos adecuados (Jaselkis, 1989) Algunas de las primeras células electroquímicas fueron propuestas por Poggendorff y Wheatstone en los años cuarenta del siglo XIX, mucho antes del desarrollo de la teoría iónica de las disoluciones. La obtención de fuentes electromotrices estables se consiguió a finales del siglo XIX, pero la medición de las variables eléctricas de los circuitos continuó siendo complicada, imprecisa y costosa hasta el desarrollo de los voltímetros que empleaban las nuevas válvulas de vacío, los diodos o triodos. Toda esta serie de nuevos dispositivos eléctricos fueron impulsados y mejorados gracias a la creciente demanda procedente del campo de la telecomunicación, tal y como se describe con más detalle en el apartado dedicado a los instrumentos de electricidad y magnetismo. Su aplicación a las mediciones electroquímicas aparece ya en trabajos de mediados de los años veinte del siglo XX. Finalmente, un último problema eran los electrodos empleados. Los primeros pH-metros contenían electrodos de hidrógeno, lo que suponía el empleo de gas hidrógeno con un elevado grado de pureza y difícil manejo. Los electrodos de vidrio, que permitieron superar este problema, fueron diseñados y estudiados ya a finales del siglo XIX pero sólo en los años veinte del siglo siguiente aparecieron los estudios que permitieron su aplicación a la medición del pH. En estos trabajos, se puso de manifiesto las múltiples variables que debían ser tenidas en cuenta en este proceso, tales como la naturaleza del vidrio, el proceso de fabricación, la influencia de los otros iones presentes en la disolución o el grosor del vidrio necesario, de modo que se introdujeron las bases para la aceptación de este electrodo como un instrumento aceptable para la medición del pH (Cheng, 1989).

La combinación de estos electrodos de vidrio con los potenciómetros de válvula de vacío permitió la amplia difusión de los pH-metros en los laboratorios, gracias a la labor de fabricantes como Arnold O. Beckman (1902- ), un profesor californiano que desarrolló un modelo portátil y poco costoso a mediados del años treinta del siglo XX, lo que le permitió transformarse en el principal fabricante de instrumentos de este tipo en las décadas siguientes. En la colección existen cuatro pH-metros Beckman, el más antiguo de los cuales (Q-0016) es el modelo G 2000 que comenzó a ser fabricado en 1937, aunque el ejemplar de la colección podría haber sido construido en los años 50, de acuerdo con las indicaciones que han sido localizadas en el instrumento. El modelo G de pH-metro se transformó en uno de los primeros éxitos comerciales de los National Technical Laboratories, la empresa donde trabajaba Arnold Beckman, que comenzó a comercializar la serie G a partir de 1937 (Thackray, 2000). Un folleto de 1942 (Beckman, 1942) indica que el principal destino de estos instrumentos eran los laboratorios de investigación, afirmando que el aparato ofrecía una gran variedad de usos, con gran precisión en la medida del pH y de los potenciales de oxidación-reducción. Su precio, que incluía las células, los electrodos y las disoluciones necesarias para su calibración, era de 205 \$ y su manejo es relativamente

sencillo. Se empleaba un electrodo de vidrio situado en una caja móvil en la parte delantera del aparato, lo que permitía colocarlo en la muestra analizada. El usuario debía mover el conmutador central calibrado en una escala de pH (“pH dial”) hasta que se observaba un valor cero en el galvanómetro situado en la parte superior derecha. Este conmutador modificaba el valor de la corriente producida por el circuito eléctrico del pH-metro, la cual era anulada por la producida por el electrodo con la muestra, por lo que, cuando el galvanómetro marcaba cero, se consideraba que ambas corrientes eran idénticas y, de este modo, se podía estimar el pH de la muestra. Para que la operación fuera correcta, era necesario que la escala del conmutador central hubiera sido previamente calibrada, lo que se realizaba mediante el ajuste de cero.

También existe otro ejemplar (Q-0139) del modelo GS, posiblemente fabricado a mediados de los años cincuenta. Según el folleto descriptivo realizado el fabricante (Beckmann, s. a.) se trata de una modificación del modelo G con la introducción de dos nuevos controles de operación (“Duodial” y “Sensitivity Switch”) que permitían trabajar tanto con la sensibilidad del modelo anterior como con una sensibilidad mayor. En esta segunda opción, el pH-metro empleaba un dispositivo que Beckman desarrolló en los años cuarenta y que denominó “Helipot”, contracción de “helical potentiometer” (Thackray, 2000). El nombre procede de la parte central del aparato que consistía en un alambre metálico en forma espiral de hélice. Un tornillo conectado a ella permitía variar el recorrido que una corriente eléctrica realizaba a través del mismo, lo que hacía posible un ajuste fino de la resistencia y, por lo tanto, de los circuitos eléctricos unidos al Helipot.

Aunque inicialmente pensado para sus nuevos pH-metros, el Helipot fue pronto utilizado en la fabricación de radares durante la Segunda Guerra Mundial y en otros aparatos electrónicos, hasta el punto que a mediados de los años setenta cerca de seis millones de piezas habían sido producidas. En la colección existen también varios modelos del pH-metro Beckman tipo H que fue desarrollado posteriormente y que, entre otras cuestiones, disminuía la necesidad del uso de disoluciones tampón en los constantes y tediosos ajustes del potencial estándar. También incluía un mecanismo de compensación de las variaciones de temperatura sobre el electrodo y permitía medidas rápidas de 0,1 unidades de pH de precisión que podía ser aumentada hasta 0,03 unidades de pH, en operaciones más sofisticadas. Incluía dos escalas de pH que podían ser empleadas mediante un interruptor central. En los primeros modelos esta escala contenía las posiciones para “pH 0-7”, “neutro” y “pH 7-14”, pero en los modelos H2 de la colección (Q-0066 y Q-0142) existen pequeñas modificaciones. Los electrodos se colocaban en una vara metálica situada en la parte derecha del aparato y se conectaban con el circuito por la parte posterior. Se conservan un gran número de electrodos de diversos tipos que pudieron ser empleados con estos aparatos (Q-0036, Q-0037, Q-0038, etc.).

Además los fabricados por Beckman, existe otro grupo importante de pH-metros, diez en total, que fueron realizados por Radiometer, cuya sede se encuentra en Copenhague, (Dinamarca). Esta empresa fue creada en 1935 por dos jóvenes ingenieros daneses, Carl Schröder y Børge Aagaard Nielsen, que comenzaron su andadura con instrumentos relacionados con la radio, de donde procede el nombre de la empresa. También hay cuatro pH-metros de fabricante español: dos de Crisson, uno del Instituto Torres-Quevedo y otro de la Compañía Española de Aparatos Científicos e Industriales. Finalmente, por su antigüedad, merecen destacarse dos pH-metros idénticos fabricados por la empresa norteamericana

Electric Test Company, probablemente de principios de los años cincuenta, que recuerdan los primeros pH-metros producidos por Beckmann. También hay un pH-metro algo posterior realizado por el fabricante suizo Methrom (Q-0204), que permitía realizar determinaciones precisas, tales como la medida de la humedad de muestras según el método introducido por Karl Fischer en los años treinta del siglo XX.

También se conservan de este fabricante suizo varios conductímetros (Q-0195 y Q-0203) de los que hay también ejemplares de otras casas en la colección de la Facultad de Química (Q-0007, Q-0035, Q-0065, Q-0127, etc.). Al igual que los pH-metros, estos instrumentos permiten obtener información relevante para el análisis químico empleando ciertas propiedades electroquímicas, en este caso la conductividad. La conductividad eléctrica de una disolución es la magnitud física que corresponde a la inversa de la resistencia que ofrece al paso de la corriente eléctrica, por lo que se mide en  $\text{ohm}^{-1}$ . La medida de esta magnitud suele ser una información importante para conocer las propiedades químicas de una disolución, tales como la concentración de sustancias disueltas y la naturaleza de las mismas, por lo que la técnica puede ser empleada para cuestiones como la comprobación del agua destilada, el control de la pureza de disoluciones, etc. El conductímetro debe medir la conductividad de la disolución entre dos electrodos no polarizados, para lo cual es necesario emplear corriente alterna, elegir una alta frecuencia adecuada y obtener una intensidad de corriente suficiente.

Los fenómenos de polarización son la base de otro instrumento asociado con las mediciones electroquímicas: el polarógrafo. Este instrumento permite estudiar el fenómeno de la polarización de los electrodos respecto a la intensidad de corriente. Las curvas de intensidad-potencial (polarogramas) que se obtienen son características para cada especie electroactiva en la disolución, de modo que pueden ser empleadas tanto para análisis cualitativo como cuantitativo. El método fue introducido por Jaroslav Heyrovský, profesor de la Universidad de Praga, junto con su colaborador, Masuzo Shikata, en 1925, y todavía puede observarse uno de los primeros diseños en el museo del Instituto de Química J. Heyrovský de Praga (<http://www.jh-inst.cas.cz/>). La técnica permitía estudiar disoluciones de materiales oxidables (o reducibles) en una célula con un electrodo de mercurio susceptible de ser polarizado. Este electrodo fue introducido por Bohumil Kucera en 1903 y consistía en una corriente constante de gotas de mercurio que salía de un fino capilar de vidrio y caía sobre la disolución. Los primeros polarógrafos también incluían un sistema de registro de las variaciones del potencial mediante el empleo de papel fotográfico, lo que lo transforma en uno de los primeros instrumentos de análisis químico automatizado, con registro gráfico continuo. En los años cuarenta se sustituyó el papel fotográfico por un registrador con tinta, al mismo tiempo que se mejoró la sensibilidad de los instrumentos. El polarógrafo de la colección (Q-0112) fue construido por la casa danesa Radiometer (Modelo PO 4) y contiene un gran número de controladores que permiten variar el potencial, la sensibilidad, la velocidad del papel y trabajar con diversos grados de sensibilidad.