

pH: ALCANCES Y LIMITACIONES *

A. L. Allan*, M. E. Palomeque y A. G. Lista

Laboratorio de Química Analítica Instrumental
Departamento de Química e Ingeniería Química
Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina

Recibido em 29/06/89

ABSTRACT

A brief analysis of the pH concept as well as the applications and limitations of the simple, glass-membrane electrode measurement is presented. These findings have been made possible by an improved knowledge of the solution chemistry, the function of the electrode as a transducer-detection element and the more advanced technology of the instrumental.

INTRODUCCION

Sin lugar a dudas, la medición química que más se efectúa, en todo tipo de laboratorios (químicos, geológicos, bioquímicos, industriales, etc.) es la determinación del pH de una solución. Las mediciones son fáciles de efectuar pero complejas de interpretar.

El concepto original de SØRENSEN, introducido en el año 1909, ha sufrido una continua evolución debido a tres aspectos salientes:

- 1 - El conocimiento cada día más acabado de la química de las disoluciones.
- 2 - La dilucidación del comportamiento del electrodo de membrana de vidrio, como detector y transductor de la señal química.
- 3 - El avance tecnológico sobre la instrumentación, particularmente en los pHmetros digitales (3.5, 4.5; al mV ó μ V respectivamente).

Esta transformación marca, precisamente, una serie de limitaciones al concepto de pH y paralelamente establece alcances y limitaciones en las mediciones. El objeto del presente trabajo es distinguir y resaltar estas restricciones.

ECUACIONES BASICAS

SØRENSEN¹ definió el concepto de pH, lo que permitió contar con una escala de números de pH (en medio acuoso $K_w = 10^{-14}$ a 25°C) comprendida entre 0-14, es decir concentraciones de ión H^+ acotadas entre 10^0 - 10^{-14} .

$$pH = -\log c_{H^+} = \log \frac{1}{c_{H^+}} \quad (1)$$

donde c_{H^+} es la concentración del ión hidrógeno (mol dm^{-3}).

Siguiendo los conceptos de Lewis^{2,3} la ecuación (1) fué redefinida en términos de actividad del ión hidrógeno (a_{H^+}).

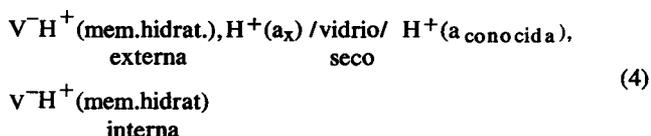
$$pH = -\log a_{H^+} = \log \frac{1}{a_{H^+}} \quad (2)$$

* Conferencia plenaria "II Simposio de Química Analítica, Profesor Dr. Reinaldo Vanosi", San Luis, Argentina, 1987.

La ecuación (2) es exacta pero, lamentablemente, no comprobable experimentalmente, pues toda medición potenciométrica de pH implica una pila, que para el caso del electrodo de hidrógeno, queda representada por:



indicando (//) potencial de unión líquida E_j , (E_{ref}) electrodo de referencia, generalmente $Hg / Hg_2Cl_2, KCl$ ($3,5 \text{ mol dm}^{-3}$); mientras que, el electrodo de membrana de vidrio se esquematiza:



por simplicidad se han omitido los electrodos de referencia.

La fuerza electromotriz (f.e.m.) resultante de la ecuación (3) según IUPAC⁴ conduce a:

$$E_{\text{obs.}} = E_{\text{ref.}} - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + E_j + \frac{RT}{2F} \ln P_{H_2} \quad (5)$$

donde P_{H_2} es la presión parcial del gas hidrógeno, mientras que para la pila (4), la f.e.m. total, que prácticamente está dada por una de sus componentes, el potencial límite E_b (se considerará oportunamente), se representa como:

$$E_b = k - \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} + E_{jv} \quad (6)$$

donde E_{jv} involucra, además del potencial de unión líquida a través de la junta anular (electrodo de vidrio combinado), al potencial del electrodo de referencia y k a la solución interna de pH conocido e invariable.

Las ecuaciones (5) y (6) contienen dos incógnitas, " a_{H^+} " y " E_j ", lo que implica que para resolverlas deba hacerse constante una de ellas.

A partir de este punto, es donde surgen cuatro aspectos claves, que precisamente marcan los alcances y limitaciones en la medición del pH. Los mismos se agrupan en:

- A - Potencial de unión líquida.
- B - Deducción del potencial límite.
- C - Disoluciones ideales-reales, coeficiente de actividad media y coeficiente osmótico. Estado actual.
- D - Ión hidrógeno o "ión disconforme".

A - Potencial de Unión Líquida.

Es conocido, que calcular el potencial de unión líquida, aún en el caso de disoluciones electrolíticas simples, separadas por

una membrana o disco poroso, es tedioso, incierto e imposible cuando se trata de disoluciones de muy variada composición. Por ello, se opta por minimizarlo a través de un puente salino o bien en el caso de un electrodo combinado de membrana de vidrio, mediante una unión porosa anular. Como resultado de ello se definen:

$$\epsilon = E_j + E_{ref.} \text{ (electrodo de hidrógeno)} \quad (7)$$

$$k' = k + E_{jv} \text{ (electrodo combinado de vidrio)} \quad (8)$$

donde se parte del supuesto que tanto ϵ como k' , son constantes a lo largo del ámbito de calibrado de la escala de pH e iguales tanto para la disolución de calibrado (solución reguladora) pH_c , como para la incógnita pH_x . Esta suposición no es real y se prueba que una variación de ± 1 mV en la f.e.m. observada al medir el pH_x , origina una variación en la segunda cifra decimal del pH ($0,001/0,0591 = 0,02$ unidades de pH). Esto impone la **primera limitación**, pues expresiones de pH, en mediciones comunes de laboratorio, a más de la segunda cifra no tienen significación, (Para mediciones a más de la segunda cifra consultar bibliografía^{5,6,7}).

En base a las suposiciones de las ecuaciones (7) y (8) y adecuando la presión parcial del hidrógeno a $101,325 \text{ kPa} = 1 \text{ atm}$. se transforman en:

$$pH = -\log a_{H^+} = \frac{\epsilon_{\text{observ}} - \epsilon}{0,0591} \text{ electrodo hidrógeno } 25^\circ\text{C} \quad (9)$$

$$pH = -\log a_{H^+} = \frac{E_b - k'}{0,0591} \text{ electrodo de vidrio } 25^\circ\text{C} \quad (10)$$

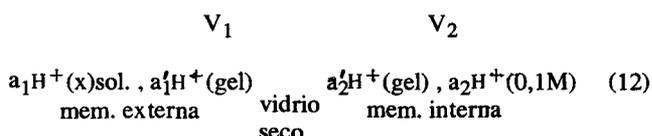
B - Deducción del Potencial Límite- E_b .

Sin lugar a dudas, la explicación teórica de la f.e.m. desarrollada a través de una membrana de vidrio, que separa dos soluciones de pH distintos, fué el inicio para el entendimiento del error alcalino y posteriormente la base del desarrollo de los electrodos selectivos (de acuerdo a KORYTA⁸⁻¹⁴ se han recopilado mas de cuatro mil citas, incluyendo los electrodos basados en transistores con efecto de campo, ISFETs, selectivos de iones):

La f.e.m. desarrollada por la membrana de vidrio, se basa en la higroscopicidad de la misma, es decir:

$$\begin{aligned} V - Na^+(\text{vidrio seco}) - H^+(\text{solc.}) &\approx \\ &\approx V - H^+(\text{gel hidrat.}) + Na^+(\text{solc.}) \end{aligned} \quad (11)$$

reacción que tiene lugar tanto en la cara externa (en contacto con la solución de pH_x) como en la cara interna (en contacto con una solución generalmente de HCl $0,1M$). En base a esta consideración y suponiendo que el intercambio iónico, ecuación (11), es igual en la membrana interna y externa, se puede esquematizar la pila:



La f.e.m. total que desarrolla la pila (12), sin tener en cuenta los electrodos de referencia, resulta de las contribuciones:

$$\text{f.e.m. total} = E_b + E_d + E_A \quad (13)$$

donde E_b = potencial límite.

E_d = potencial de difusión.

E_A = potencial de asimetría.

El E_b se deduce, considerando la ecuación (12), como dos pilas de concentración sin transporte, esto es:

$$E_b = V_2 - V_1 \quad (14)$$

que a través de la suposición de que el intercambio iónico para la membrana externa es igual a la interna, se obtiene la expresión dada en la ecuación (6).

Esta suposición es totalmente inexacta desde el punto de vista operacional, pues la membrana externa esta sujeta a todo cambio químico y físico, producto de las soluciones a medir, por lo cual se torna altamente improbable la suposición, que permite por otra parte en la deducción de E_b , eliminar constantes resultantes de considerar iguales a ${}_1H^+$ (gel) y a ${}_2H^+$ (gel).

Además el potencial de difusión E_d , se genera por gradiente de concentración de la membrana hidratada, tanto externa como interna, al núcleo de vidrio seco: como son iguales y de sentido contrario (no se consideran las variaciones del coeficiente de difusión por variación del medio) se anulan, esto indica, para el supuesto:

$$E_d = 0 \quad (15)$$

En cuanto al potencial de asimetría E_A , debido a diferencias de tensiones en la estructura del vidrio (interno y externo), producto del maquinado, constituye otro factor de incertidumbre.

De la expuesto, se intuye, que la f.e.m. total de la ecuación (13) conduce inexorablemente al calibrado del instrumento, es decir, como en toda práctica analítica, involucrar las variables en una curva de calibrado.

Los pHmetros son construidos, tanto analógicos como digitales, en forma tal que a:

$$pH = 7 \quad \text{f.e.m. total} = 0 \quad (16)$$

punto este conocido como isoelectrónico, por consiguiente calibrar con una solución reguladora el instrumento, es fijar un nuevo punto que oriente la recta.

Desde el punto de vista operacional, se tendrá la recta de calibrado cuya pendiente debe ser Nerstiana $\approx 60\text{mV/pH}$, la cual varía con la temperatura y con la eficiencia electromotriz β ¹⁵.

Este calibrado equivale a transformar las ecuaciones (9) y (10) en:

$$pH_x = pH_s + \frac{E_x - E_s}{\beta \cdot 0,0591} \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad (17)$$

donde pH_x = define el pH operacional.

pH_s = pH solución reguladora.

E_x = f.e.m. desarrollada para pH_x .

E_s = f.e.m. dada por la solución reguladora.

β = eficiencia electromotriz.

Es de destacar que β , resulta del hecho, que el electrodo de vidrio se desvía del comportamiento ideal para dos soluciones reguladoras de pH diferentes, por lo que la pendiente Nerst-

siana, debe ser sustituida por un valor ligeramente menor, el que se representa por β 0.00591. Los valores de β , para la mayoría de los electrodos, es de 0.995 en el rango de pH 1-10, pero a valores de pH 12-13 es 0.90.

Los pHmetros digitales de la última generación, poseen ajuste Nerstiano. En los pHmetros de uso diario, se puede calcular fácilmente el valor de β , para ello, es necesario el empleo de dos soluciones reguladoras primarias y efectuar el correspondiente calibrado, resultando:

$$\beta = \frac{\text{diferencia en la lectura de pH}}{\text{diferencia verdadera de pH conocida}} = \frac{\text{pH}_1 - \text{pH}'_2}{\text{pH}_1 - \text{pH}_2} \quad (18)$$

en la cual:

pH_1 = pH solución reguladora del primer calibrado.

pH_2 = pH real de la solución reguladora del segundo calibrado.

pH'_2 = pH leído al efectuar el segundo calibrado.

Sin lugar a dudas, la curva de calibrado y su correspondiente ecuación (17), constituyen la **segunda limitación**, pues son válidas para condiciones operacionales iguales. Esto supone que tanto las soluciones reguladoras y la solución incógnita, sean similares en cuanto a a_{H^+} , fuerza iónica, temperatura, composición del medio, etc. Esto en la práctica no es real, se calibra con una o varias soluciones reguladoras y se miden pH_x fuera de la curva de calibrado; más aún, el empleo de solventes no acuosos, hasta en mezclas agua-solvente, lleva a que la ecuación (11) se vea desplazada hacia la izquierda, pudiéndose llegar a deshidratar la membrana de vidrio externa.

C - Disoluciones Electrolíticas.

El empleo de la ecuación (17) implica el conocimiento del o los valores de pH_s , esto es, de las soluciones reguladoras primarias¹⁶

La construcción de la curva de calibrado se realiza:

- Según NBS, U.S.A. (National Bureau of Standards), mediante el empleo de multi-reguladores primarios.
- La B.S. (British Standards), emplea una sola solución reguladora primaria.
- IUPAC a través de su comisión I4¹⁷, muestra la variedad de soluciones reguladoras que emplean las distintas Naciones, destacándose que para algunas, soluciones primarias se convierten en secundarias y viceversa⁵.

No es objetivo del presente trabajo, tratar el cálculo de los pH_s de las soluciones reguladoras, solo se hará una somera descripción que permitirá marcar nuevas limitaciones y por consiguiente el significado de la lectura del pH_x .

Las disoluciones electrolíticas se clasifican en verdaderas o ionóforas (portadoras de iones) y potenciales o ionógenas (productoras de iones). El comportamiento del solvente es distinto: en las ionóforas, un disolvente polar, utiliza las fuerzas ión-dipolo (o ión-cuadrípulo) para liberar a los iones de la red, es decir, actúa físicamente, luego los solvata y los dispersa en la disolución. En el caso de los ionógenos (estructura molecular), estos se disocian en iones por reacciones químicas con las moléculas del solvente. Este concepto marca una nueva **limitación**, como se verá, cuando se midan pH_x en mezclas solvente-agua.

Si un mol de electrolito B, se disocia en V_c moles de catio-

nes C, de valencia Z_c y V_a moles de aniones A, de valencia Z_a , se representa:



siendo la condición de electroneutralidad (considerando Z_a negativa)

$$V_c Z_c = -V_a Z_a \quad (20)$$

Para un soluto no electrolítico, es decir, en aquellos en los cuales no hay interacción ión-ión (coulómbicas), la clásica ecuación termodinámica para el potencial químico (energía libre de Gibbs) de una especie i, queda representada:

$$\mu_i(\text{ideal}) = \mu_{oi} + RT \ln x_i \quad (21)$$

donde x_i es la concentración del soluto expresada en fracción molar y μ_{oi} es el potencial químico normal para $x = 1$, es decir, $\mu_i = \mu_{oi}$.

Para poder utilizar la ecuación (21) en disoluciones no ideales, esto es electrolíticas, se introdujo un factor empírico de corrección f_i (coeficiente de actividad) para modificar el término correspondiente en la concentración, de ello se obtiene:

$$\mu_i(\text{real}) = \mu_{oi} + RT \ln x_i + RT \ln f_i \quad (22)$$

la diferencia entre las ecuaciones (22) y (21)

$$\mu_i(\text{real}) - \mu_i(\text{ideal}) = RT \ln f_i \quad (23)$$

lo cual indica, que el significado físico del coeficiente de actividad, es una medida del cambio del potencial químico, que nace de las interacciones ión-ión, más aún, es una medida del alejamiento del comportamiento ideal del componente i.

Se puede concebir la actividad a_i , como la obtenida mediante una corrección debida a no idealidad introducida en la fracción molar x_i , es decir:

$$a_i = f_i x_i \quad (24)$$

para disoluciones ideales $f_i = 1$, lo cual conduce a:

$$a_i = x_i \quad (25)$$

El coeficiente f_i de una única especie es imposible de medir, por ello, para el caso uni-univalente se considera:

$$f_{\pm} = \sqrt{f^+ f^-} \quad (26)$$

Cuando se expresa la concentración de la especie iónica, en una disolución real, como molaridad c_i o molalidad m_i , los coeficientes de actividad se representan como γ_c y γ_m .

De acuerdo a la ecuación (19), se tiene:

$$\mu_B = \mu_B^0 + V_B RT \ln (m_{\pm} \gamma_{\pm}) \quad (27)$$

donde $V_B = V_A + V_C$ que es la contribución aniónica y catiónica.

Las mismas consideraciones, son válidas para el solvente W, donde el potencial químico μ_W queda definido por:

$$\mu_W = \mu_W^0 + RT \ln a_W \quad (28)$$

para el solvente puro $a_W = 1$.

Por otra parte, el coeficiente molal osmótico ϕ introducido por Bjerrum en 1909, queda expresado como:

$$\phi = \frac{-\ln a_w}{M_w V_B m_B} \quad (29)$$

donde M_w es la masa molal del solvente y m_B la molalidad total.

$\phi \rightarrow 1$ para soluciones ideales.

Se demuestra¹⁸, que existe una relación entre ϕ y γ_{\pm} , la cual está dada por:

$$\phi = 1 + \frac{1}{m_B} \int_0^{m_B} m_B d \ln \gamma_{\pm} \quad (30)$$

ecuación que permite el cálculo del γ_{\pm} a través de los valores del coeficiente molal osmótico y viceversa.

Como se verá, tanto la ecuación (29) como la (30), fijarán nuevas limitaciones.

A través de la ley límite de Debye-Hückel, válida para disoluciones diluidas ($I \leq 0,01 \text{ mol kg}^{-1}$) o su extensión, al introducir las ideas del tamaño iónico finito, efectos de solvatación y asociación iónica, es posible en cálculo de $\log \gamma_{\pm}$ para disoluciones de fuerza iónica $I \leq 0,1 \text{ mol kg}^{-1}$.

Esto ha permitido el cálculo de las soluciones reguladoras primarias y secundarias, para su empleo como pH_s de referencia en el calibrado de la escala operacional de pH.

El problema inmediato, es que se parte del supuesto que la solución incógnita tiene una fuerza iónica similar a la solución reguladora, además tendría que se uni-univalente, ecuación (26), poseer una constante dieléctrica similar, etc.

Por supuesto, esto no es real, pero se acepta y aún más, se hace extensivo a mediciones en mezclas binarias, solvente-agua, donde no solo varía la constante dieléctrica, sino también el momento dipolar, la viscosidad, el grado de solvatación, las interacciones iónicas, etc.

En base a estas realidades, la expresión de una medición de pH debe ser siempre referida a un pH_x operacional, donde no se considera el pH como un número aislado, sino que debe detallarse toda la operatoria, incluyendo la o las soluciones reguladoras de referencia.

En la actualidad, son observables valores de $\text{pH} > 14$, estas expresiones han surgido como resultado de los pHmetros digitales. Mientras que los pHmetros analógicos permiten medir $\pm 420 \text{ mV}$, los digitales llegan a $\pm 1999,3 \text{ mV}$, por ello, de la aplicación directa de la ecuación (17) resultan valores mayores a 14.

Estos resultados, no tienen significación en cuanto al concepto original de pH de SØRENSEN, más aún, no tienen ningún asidero, pues calibran con una solución reguladora secundaria de $(\text{OH})_2\text{Ca}$ saturada de $\text{pH} = 12,45$ a 25°C y se lee fuera de la recta de calibrado.

De acuerdo a los conceptos actuales, es perfectamente conocido el hecho que, a medida que aumenta la concentración del electrolito, aumenta el γ_{\pm} , tal es así, que se ha informado¹⁹ $\gamma_{\pm} = 34,4$ para soluciones 17,5 molal de $(\text{OH})\text{K}$ y un $\text{pH}' = 17,5 \pm 0,5$ unidades de pH, calculado a través de:

$$\text{pH}_{\text{calc.}} = 14 - \log \left(\frac{a_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma_{\pm}} \frac{m_{\text{K(OH)}}}{m_{\text{K(OH)}}} \right) \quad (31)$$

donde $m_{\text{K(OH)}} = 17,5 \text{ molal}$.

$$\gamma_{\pm} = 34,4.$$

$$a_w = a_{\text{H}_2\text{O}} = 0,143.$$

$$\text{pH}_{\text{calc.}} = 17,62.$$

es decir, que puede alcanzar significado como pH' operatorio, se el instrumento es calibrado con una solución de referencia cuyo pH' ha sido calculado a través de nuevos conceptos.

Deben destacarse las ecuaciones (28) y (29), pues al aumentar la concentración de la disolución, aumenta el número de especies solvatadas, lo cual se traduce en una disminución pronunciada en la molalidad del solvente y por ende en una variación del coeficiente molal osmótico.

Esto indica, que $\text{pH} > 14$ significa redefinición de escala operatoria de pH' para cada caso en particular, es decir, que hay que distinguir perfectamente entre pH_x operacional (IUPAC) y pH' operatorio.

D - Ión Hidrógeno o "Ión Disconforme"²⁰

El átomo de hidrógeno, al perder su electrón, forma el H^+ o protón. Su estructura electrónica es singular, no posee electrones y consecuentemente, carece de estructura y por ello posee pocas restricciones estéricas (desviaciones del comportamiento ideal) en sus reacciones químicas.

Es el ión mas pequeño en dimensiones de Fermi (10^{-13} cm) y el más ligero. Realmente es una partícula elemental. El protón es un ión disconforme. Un ión tan anormal, debe tener propiedades anormales y en lo que concierne al tema en desarrollo, su interacción con las moléculas del solvente y de ello la solvatación, es de interés fundamental.

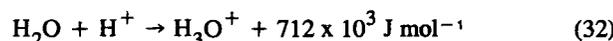
La energía de ionización, para separar un electrón de un átomo de hidrógeno es del orden de $1255 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$, tres veces superior a los elementos alcalinos. Esto refleja la extrema atracción que ejerce el protón sobre el electrón, por consiguiente, los protones tienden a formar enlaces covalentes compartiendo pares de electrones (forman también enlaces hidrógeno, que resultan en primer grado, como una atracción electrostática entre un protón y un par de electrones solitarios).

Esto sugiere que es muy poco probable, que los protones se encuentren libres y sean estables en disolución.

Se ha probado perfectamente, a través de estudios con rayos X sobre hidratos de ácidos (formas sólidas del ácido perclórico o nítrico), la existencia del ión H_3O^+ (similar al NH_4^+). Además, estudios en fase gaseosa, por espectrometría de masa, demuestran que la especie predominante es H_3O^+ , aunque existen otras especies $(\text{H}_3\text{O})_n^+$ donde $n = 1, 2, 3$.

Estos dos métodos, en fase gaseosa y sólida, no son probatorios de la existencia de $(\text{H}_3\text{O})_n^+$ en disolución, pero la espectrometría en el infrarrojo y la refracción molar lo han confirmado. Más aún, por resonancia magnética nuclear, se ha establecido la forma y tamaño del $(\text{H}_3\text{O})_n^+$.

Mediante ciclos termodinámicos, por ejemplo el de Sherman, se ha determinado la afinidad protónica:



esta gran energía es indicativa de la improbabilidad de existencia de protones libres en disolución. Su concentración hipotética, en disoluciones acuosas es del orden de $10^{-160} \text{ g L}^{-1}$, es decir, prácticamente nula.

La afinidad protónica, deducida del ciclo de Sherman, es en fase gaseosa. Se ha demostrado que el calor total de hidratación, esto es, la interacción del protón con el solvente agua, es de $1113 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$. Si se sustrae la afinidad protónica del valor total de hidratación de un protón, se obtienen $401 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ que, evidentemente, representa el calor de hidratación

de un ión H_3O^+ , similar a los alcalinos.

El hecho que el calor de hidratación sea mayor que la afinidad protónica con el agua, indica que el protón interviene en interacciones con más de una molécula de agua, esto es, el ión H_3O^+ se hidrata. Por cálculo experimental (volumen molar en función de temperatura), se puede determinar el número de coordinación n , que se ajusta a $n = 3$. Esto es índice que la especie resultará $(\text{H}_9\text{O}_4)^+$ y consecuentemente, la pregunta es qué se mide?

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$$

$$\text{pH} = -\log a_{(\text{H}_3\text{O})_n^+} ?$$

Esto constituye un nuevo alcance en el concepto de pH.

REFERÊNCIAS

1. Sorensen, S.P.L.; *Comp. Rend. Trav. Lab. Carlsberg* (1909), 8, 1.
2. Lewis, G.N.; *Proc. Am. Acad. Sci.* (1907), 13, 359.
3. Sorensen, S.P.L.; Linderstrom-lang, C.R.; *Trav. Lab. Carlsberg* (1924), 6, 15.
4. IUPAC; Stockholm (1953), ver. Licht, T.S.; De Béthune, A.J.; *J. Chem. Ed.* (1957), 34, 433.
5. Covington, A.K.; *Anal. Chim. Acta* (1981), 127, 1.
6. Claeys, A.E.; *Anal. Chim. Acta* (1985), 178, 277.
7. Covington, A.K.; Rebelo, M.J.F.; *Anal. Chim. Acta* (1987), 200, 245.
8. Koryta, J.; *Anal. Chim. Acta* (1972), 61, 329.
9. Koryta, J.; *Ibid* (1977), 91, 1.
10. Koryta, J.; *Ibid* (1979), 111, 1.
11. Koryta, J.; *Ibid* (1982), 139, 1.
12. Koryta, J.; *Ibid* (1984), 159, 1.
13. Koryta, J.; *Ibid* (1986), 183, 1.
14. Koryta, J.; *Ibid* (1988), 206, 1.
15. Glass Electrode, British Standard Specification (1955), 2586.
16. Handbook of Analytical Chemistry, First Edición, Ed. Meites, L.; Mc. Graw-Hill, Inc.; New York (1963), 11.
17. Durst, R.A.; Cali, J.P.; *Pure Appl. Chem.* (1978), 50, 1485.
18. Clauss, Ch.; Tesis Doctoral, Institutet for Kemiteknik, Denmark (1983).
19. Licht, S.; *Anal. Chem.* (1985), 57, 514.
20. Bockris, J. O'M.; Reddy, A.K.N.; "Electroquímica Moderna", Ed. Reverté; Barcelona (1978), Vol. 1, p. 483.