

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS®	PROCESO DE GESTION DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR pH/T (°C) EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-113	Versión: 02	Fecha de aprobación: 03/08/2022	Página: 1 de 6

1. Objeto

Medir el pH en soluciones acuosas para determinar su carácter ácido o básico. Este procedimiento está basado en la norma SM 4500-H⁺ B método electrométrico, asegurando la entrega oportuna de resultados confiables a nuestros clientes y su satisfacción en la prestación del servicio. Este procedimiento aplica para la determinación de pH en soluciones acuosas, de acuerdo a lo establecido en el Centro de Calidad de Aguas. La metodología comprende desde la calibración del equipo y preparación de la muestra, hasta la medida electrométrica usando un electrodo.

2. Alcance

Aguas residuales no domésticas, aguas residuales domésticas, aguas subterráneas, aguas superficiales.

3. Referencias Normativas

- American Public Health Association, American Water Works Association & Water Environment Federation. STANDARD METHODS: For the Examination of Water and Wastewater, 23RD Edition, American Public Health Association 800 I Street, NW. Washington D.C., 2017. ISBN 978-087553-287-5.
- Instructivo para determinar pH/T (°C) en aguas. Gestión de Tecnología de Negocio. Centro de Innovación y Tecnología. Departamento de Servicio Técnico de Laboratorio de Transporte y Transversales. Laboratorio de Aguas y Suelos. Instituto Colombiano de Petróleo.

4. Definiciones

- Analito:** especie química que se analiza.
- Blanco:** agua reactivo o matriz equivalente que no contiene, por adición deliberada, la presencia de ningún analito o sustancia por determinar, pero que contiene los mismos disolventes, reactivos y se somete al mismo procedimiento analítico que la muestra problema.
- Calibración:** proceso mediante el cual se establece la relación entre la indicación de un instrumento o sistema, y el valor establecido para un patrón de medición.
- Blanco fortificado:** trazos gráficos de los resultados de las pruebas con relación al tiempo o secuencia de las mediciones, en donde se establecen límites estadísticos, que pueden ser preventivos, de peligro o de acción.
- Material de referencia certificado:** material de referencia, acompañado de un certificado, en el que una o más de sus propiedades está certificada por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la que se expresa dicha propiedad, y para el que cada valor certificado está asociado a una incertidumbre con un nivel de confianza determinado.
- Muestra:** parte representativa de la materia objeto del análisis.
- mV:** milivoltios.
- NIST:** Instituto Nacional para Estándares y Tecnología.
- Patrón:** medida materializada, instrumento de medición, material de referencia o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para servir de referencia.
- pH:** $-\log [H^+]$
- pOH:** $-\log [OH^-]$
- SM:** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.
- Solución de referencia:** solución preparada a partir de un reactivo grado analítico que contiene el analito a determinar. Solo deben ser empleados para realizar calibraciones y blanco fortificado, ya que no se encuentran presentes los componentes de la matriz que acompañan al analito en las muestras.

5. Condiciones Generales

La medida del pH es una forma de expresar la concentración del ion hidronio (H₃O)⁺ o, más exactamente, la actividad del ion hidronio; es muy importante en la química del agua, ya que es uno de los ensayos que se realiza con mayor frecuencia. Prácticamente todas las fases de abastecimiento de agua potable y de tratamiento de aguas residuales: neutralización, ablandamiento, precipitación, coagulación, desinfección y control de la corrosión, dependen del pH; adicionalmente, se utiliza en la determinación de la alcalinidad, las mediciones de dióxido de carbono y muchos otros ensayos de equilibrio ácido-base.

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS®	PROCESO DE GESTION DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR pH/T (°C) EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-113	Versión: 02	Fecha de aprobación: 03/08/2022	Página: 2 de 6

A una temperatura dada, la intensidad de la acidez o carácter básico de una solución es indicada por el pH o la actividad de iones hidronio. El pH y el pOH se definen como:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\text{Log}_{10} a_{\text{H}^+} = -\text{Log} [\text{H}^+] \\ \text{pOH} &= -\text{Log}_{10} a_{\text{OH}^-} = -\text{Log} [\text{OH}^-] \\ \text{pH} + \text{pOH} &= 14 \end{aligned}$$

5.1 Método electrométrico

El principio básico de la medida del pH electrométrico es la determinación de la actividad de los iones hidrógeno (Hidronio) por una medida potenciométrica usando un electrodo estándar de hidrógeno y un electrodo de referencia. El electrodo de hidrógeno consiste en un electrodo de platino a través del cual el gas hidrógeno burbujea a una presión de 101 kPa. Debido a las dificultades para usar el electrodo de hidrógeno y al envenenamiento frecuente de este, generalmente se usa un electrodo de vidrio. La fuerza electromotriz (fem) producida en el sistema del electrodo de vidrio varía linealmente con el pH. Esta relación lineal se describe graficando las medidas de la fuerza electromotriz contra el pH de los diferentes buffers. El pH de la muestra se determina por extrapolación.

Debido a que una simple actividad iónica tal como la a_{H^+} no se puede medir, el pH se define operacionalmente en una escala potenciométrica. El instrumento de medición de pH se calibra potenciométricamente con un electrodo indicador (vidrio) y un electrodo de referencia (Calomel o plata - cloruro de plata) usando Soluciones Buffers patrones del NIST que tienen un valor de pH determinado:

$$\text{pH}_B = -\text{Log}_{10} a_{\text{H}^+}$$

Donde:

pH_B = pH asignado al buffer NIST

La escala de pH operacional que se usa para medir el pH de la muestra, se define así:

$$\text{pH}_x = \text{pH}_B \pm F(E_x - E_s)/(2.303 RT)$$

Donde:

pH_x = pH de la muestra medido potenciométricamente

F = Faraday: 9.649×10^4 Coulomb/mol

E_x = Fuerza electromotriz (fem) de la muestra, V

E_s = Fuerza electromotriz (fem) del Buffer, V

R = Constante de los gases; 8.314 Joule/(mol * K)

T = Temperatura absoluta, K

A 25°C, el pH 7.0 es neutro, las actividades del hidrógeno y los iones hidroxilo son iguales. El punto neutro depende de la temperatura y tiene un pH de 7.5 a 0°C y un pH de 6.5 a 60°C.

5.2 Interferencias del método

El electrodo de vidrio está relativamente libre de interferencias por color, turbiedad, materia coloidal, oxidantes, reductores y salinidad alta, excepto por un error de sodio a $\text{pH} > 10$. Este error se reduce usando electrodos especiales llamados de "Error de Sodio Bajo".

Las medidas de pH son afectadas por la temperatura en dos formas: a) Efectos mecánicos que son causados por cambios en las propiedades de los electrodos y b) Efectos químicos causados por cambios en el equilibrio. En el primer caso, la pendiente Nernstiana aumenta al incrementar la temperatura y el electrodo demora en alcanzar el equilibrio térmico. Esto puede causar un pH inestable en un período largo de tiempo. Debido a que

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS®	PROCESO DE GESTION DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR pH/T (°C) EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-113	Versión: 02	Fecha de aprobación: 03/08/2022	Página: 3 de 6

el equilibrio químico afecta el pH, los buffers de pH estándar tienen un pH específico a una temperatura determinada.

Siempre se debe reportar la temperatura a la cual se mide el pH (pH/°C).

5.3 Muestreo, preservación y almacenamiento

Tomar muestras representativas siguiendo los procedimientos establecidos en el SM 1060. La muestra puede ser recolectada en recipiente de vidrio o plástico, y la recolección de la muestra debe ser puntual. Se recomienda analizar inmediatamente.

5.4 Materiales, equipos y reactivos

5.4.1 Materiales

- Vasos de precipitados de 100 mL
- Balón aforado de 500 mL
- Frasco lavador
- Jeringa de 5 mL
- Agitador magnético con barra recubierta en teflón

5.4.2 Equipos

- Medidor de pH o potenciómetro (ver especificaciones técnicas de operación del equipo)
- Electrodo de vidrio o Electrodo de referencia (Calomel o Ag/AgCl) o Electrodo combinado (vidrio - Ag/AgCl): Ag/AgCl 9157BNMD; Ag/AgCl 9157BNC
- Dispositivo compensador de la temperatura o termocupla.
- Agitador.

5.4.3 Reactivos

- Buffer de pH = 4.0
- Buffer de pH = 5.0 Blanco fotificado Baja
- Buffer de pH = 7.0
- Buffer de pH = 8.0 Blanco fortificado Alta
- Buffer de pH = 10.0
- Solución de llenado: Cloruro de plata y/o la recomendada para el electrodo que se esté usando (ver catálogo de los electrodos).
- Solución de almacenamiento: pesar 1g KCl y adicionar a 500 mL de buffer pH: 7, y/o recomendada para el electrodo que se esté usando.
- Ácido clorhídrico o ácido nítrico 0.1 N
- EDTA tetrasódico.

Nota 1. Debido a que las soluciones tampón pueden deteriorarse como resultado del crecimiento de moho o la contaminación, se deben de nuevo según sea necesario para un trabajo preciso.

6. Contenido

6.1 Preparación del electrodo combinado

- Quitar el protector del sensor.
- Lavar el electrodo con agua tipo II y/o destilada, para limpiar los depósitos formados exteriormente.
- Destapar el orificio de llenado del electrodo y agregar la solución de llenado apropiada. El nivel de la solución dentro del electrodo debe estar siempre por encima de la unión de referencia, y por lo menos una pulgada (2.5 cm) por encima del nivel de la muestra.

Nota 2. El orificio de llenado del electrodo debe estar siempre abierto cuando el electrodo esté en uso:

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS®	PROCESO DE GESTION DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR pH/T (°C) EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-113	Versión: 02	Fecha de aprobación: 03/08/2022	Página: 4 de 6

- Colocar el electrodo combinado en el soporte y suspenderlo en el aire por cinco minutos para humedecer completamente la unión de referencia, sin permitir que el electrodo se seque.
- Agitar el electrodo para eliminar las burbujas de aire.
- Dejar el electrodo en la solución de almacenamiento por 30 a 60 minutos.
- Conectar el electrodo al medidor de pH.

Nota 3. Los electrodos combinados Orion (vidrio- Ag/AgCl) son incompatibles con muestras que contengan agentes complejantes o enlazantes de la Plata, tales como tris-aminas, otras aminas orgánicas y sulfuros. Las proteínas pueden formar una capa que recubre el bulbo sensor, por lo que se debe tener un cuidado extra para mantener el electrodo limpio mientras se analizan muestras que contienen proteínas.

6.2 Calibración con soluciones buffer

- Seleccionar las soluciones buffer de tal forma que el pH de la muestra se encuentre dentro del valor de estos. Una de las soluciones debe ser de pH = 7.0 (Isopotencial) y la otra de un pH cerca al pH esperado en la muestra (pH = 4.0 ó pH = 10.0).
- Asegurar que los buffers utilizados en la calibración estén en una temperatura de 25°C.
- Lavar el electrodo con agua tipo II y/o destilada y luego con buffer de pH= 7.0. Colocar el electrodo en el buffer pH= 7.0.
- Seleccionar en el equipo la función de calibración (ver especificaciones técnicas de operación del equipo).
- Agitar el buffer durante la medición de pH, esperar que se estabilice la lectura, colocar el valor especificado del pH del buffer (ver especificaciones técnicas de operación del equipo).
- Seleccionar la opción en el equipo para guardar la lectura del buffer 7.0, y continuar con la opción de lectura del segundo buffer.
- Retirar el electrodo del buffer 7.0, lavar el electrodo con agua tipo II y/o destilada y con el segundo buffer. Sumergir el electrodo en el segundo buffer.
- Agitar el buffer durante la medición de pH, esperar que se estabilice la lectura, colocar el valor especificado del pH del buffer (ver especificaciones técnicas de operación del equipo).
- Cuando la lectura sea estable, seleccionar la opción en el equipo para guardar la lectura del segundo buffer (ver especificaciones técnicas de operación del equipo).
- La calibración se ha efectuado correctamente cuando todas las etapas se han ejecutado y la pendiente está entre 92 y 102 % (Slop).
- Lavar el electrodo con agua tipo II y/o destilada.

Notas 4. En caso de presentarse inconvenientes en la calibración del equipo, ver especificaciones técnicas de operación del equipo. En caso de que el equipo requiera calibración con 5 buffer, se utilizarán los buffers de pH 4.0, 5.0, 7.0, 8.0 y 10.0.

6.3 Medida del pH de la muestra

- Calibrar el electrodo como se describe en el numeral 6.2.
- Realizar el análisis de la solución del blanco fortificado, lavar el electrodo con agua destilada y/o tipo II, posteriormente con la solución de cc (buffer de pH=5.0 o pH=8.0),
- Colocar el electrodo en la solución de cc, evitando que este tenga contacto con las paredes del recipiente. Agitar la solución de referencia a baja resolución durante la medición.
- Cuando la lectura sea estable, registrar el pH y la temperatura de la solución de referencia en la bitácora del equipo y en la carta de control.
- Proceder a realizar la lectura de pH de la muestra, repitiendo el procedimiento efectuado para la lectura de la solución de referencia, asegurando una temperatura de muestra de 20 a 25 °C.
- Registrar el pH y la temperatura reportados para la muestra en la bitácora del análisis, y posteriormente ingresar el resultado al sistema.
- Lavar el electrodo con agua destilada y /o tipo II al terminar el trabajo, dejar en la solución de almacenamiento y tapar el orificio.

Notas 5. Calibrar el equipo en cada turno de trabajo.

6.4 Almacenamiento del electrodo

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS®	PROCESO DE GESTION DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR pH/T (°C) EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-113	Versión: 02	Fecha de aprobación: 03/08/2022	Página: 5 de 6

- Nunca dejar secar el sensor del electrodo.
- Guardar el electrodo en la solución de almacenamiento cuando son periodos menores a una semana.
- Cuando el periodo de almacenamiento es más de una semana, llenar la cámara del electrodo con solución de llenado y tapar el orificio. Cubrir el sensor con el protector que debe contener algunas gotas de la solución de almacenamiento. Al volver a utilizarlo se debe preparar como si fuera nuevo.

6.5 Mantenimiento y limpieza del electrodo combinado

- Lavar con agua tipo II y/o destilada semanalmente cualquier depósito que se forme sobre el electrodo.
- Drenar semanalmente la cámara de referencia, lavar con solución de llenado y volver a llenar.
- Dejar el electrodo en ácido clorhídrico (HCl) ó ácido nítrico (HNO₃) 0.1 M por media hora.
- Lavar el electrodo por agitación vigorosa durante quince minutos en una solución 1:10 de un blanqueador doméstico. Cuando se use detergente líquido, preparar una solución de 0.1 – 0.5% en agua caliente.
- Para eliminar proteínas, lavar el electrodo por quince minutos en una solución al 10 % de pepsina en ácido clorhídrico (HCl) 0.1 N.
- Para remover depósitos inorgánicos internos de la unión, lavar el electrodo por quince minutos en una solución 0.1 M de EDTA tetrasódico.
- Para eliminar grasa o aceite, lavar el electrodo con metanol o detergente suave.

Nota 6. Después de cualquiera de estos procedimientos de limpieza, drenar la cámara de referencia y llenar nuevamente, luego deje el electrodo en solución de almacenamiento.

6.6 Problemas

El sistema de medida del pH puede dividirse en cuatro componentes: medidor de pH, electrodos, aplicación a la muestra y error del operador:

- Medidor del pH: consultar especificaciones técnicas de operación del equipo.
- Electrodos: efectuar la operación de ensayo del electrodo como se describe a continuación:
 - Llenar el electrodo con la solución apropiada de llenado.
 - Conectar el electrodo.
 - Colocar el aparato en la función de modo mV absolutos.
 - Lavar el electrodo con agua destilada, y luego introducir el electrodo en buffer fresco de pH = 7.0. Cuando la lectura sea estable, registrar el valor en mV. El valor dado por el equipo debe ser 0 ± 30 mV.
 - Lavar el electrodo con agua destilada e introducir en un buffer pH= 4.0. Cuando la lectura sea estable, registrar el valor en mV. El valor dado por el equipo debe ser mayor al reportado anteriormente en aproximadamente 160 a 180 mV.
- Aplicación a la muestra: el electrodo y el aparato trabajan con los buffers, pero no con la muestra. En este caso determinar la composición de la muestra, para comprobar si hay interferencias, incompatibilidades o efectos de temperatura.
- Error del operador: si el problema persiste, revisar los procedimientos de operación. Revisar las secciones de calibración y medición para estar seguro de que se ha seguido la técnica apropiada.

Nota 7. El valor en milivoltios puede cambiar con el tiempo de uso del electrodo, pero la diferencia siempre estará entre 160 y 180 mV. Si el electrodo falla en este procedimiento, limpiar de acuerdo a la Sección 6.5. Si la respuesta es lenta o se corre, drenar el electrodo y volver a llenar. Si la limpieza y mantenimiento no funcionan, reemplace el electrodo.

6.7 Cálculos

Reportar el valor de pH y la temperatura obtenidos en el pH-metro.

6.8 Controles de calidad requeridos

Para garantizar la calidad de los resultados emitidos se requieren los siguientes controles:

 UNIVERSIDAD DE LOS LLANOS®	PROCESO DE GESTION DE APOYO A LA ACADEMIA			
	INSTRUCTIVO PARA DETERMINAR pH/T (°C) EN AGUAS			
	Código: IN-GAA-113	Versión: 02	Fecha de aprobación: 03/08/2022	Página: 6 de 6

- **Verificación de la calibración del pHmetro:** verifique la pendiente del equipo ajustando la respuesta del electrodo contra soluciones tampón estándar de pH conocido, acorde a los criterios del fabricante. Cuando solo se realizan mediciones de pH ocasionales, estandarizar el instrumento antes de cada medición; cuando las mediciones son frecuentes y el instrumento es estable, se estandariza al menos una vez por turno de trabajo.
- **Blanco fortificado:** analizar una solución tampón estándar de pH adicional cuyo valor se encuentre dentro de los rangos de los estándares de calibración del equipo.
- **Duplicados:** seleccione aleatoriamente muestras de rutina para ser analizadas por duplicado. Analizar en cada set de 20 muestras o menos.

Registrar los resultados obtenidos en la bitácora del análisis, e ingresar al sistema bajo la identificación asignada a cada tipo de solución.

6.8.1 Incertidumbre

La estimación de la incertidumbre para el análisis de pH, fue desarrollada de acuerdo al instructivo general "Estimación de incertidumbre".

6.9 Reporte de resultados

Una vez realizados los cálculos y la revisión, para asegurar la calidad y confiabilidad de los resultados, el valor obtenido debe ser reportado, teniendo en cuenta el instructivo general "Manejo de cifras significativas".

Si durante la ejecución del análisis se presenta una situación anómala y/o se tiene información relevante que facilite la interpretación del resultado, se debe realizar la nota aclaratoria en el sistema y en la bitácora de análisis.

7. Documentos de Referencia

- Bitácora del análisis
- Bitácora del equipo
- Carta de control

8. Historial de Cambios

Versión	Fecha	Cambios	Elaboró / Modificó	Revisó	Aprobó
01	22/02/2019	Documento Nuevo	Laura Estupiñán Profesional de Calidad		Marco A. Torres Director ICAOC
02	03/08/2022	Corrección de la nomenclatura del blanco fortificado y del alcance	Juan Arévalo Analista lab.	Karen Mendoza Profesional Calidad CCA	Juan M Trujillo Director CCA