

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE NICARAGUA
(UNAN-LEON)**



**Facultad de Ciencias
Departamento de Química**

**Calibración y Evaluación de la incertidumbre en la medición de pH en agua.
Tesis para optar al título de licenciado en química**

Presentada: BR. MARCOS ANTONIO DELGADO SIRIAS

TUTORES: Dr. GUSTAVO DELGADO.

ASISTENTE DE TUTORÍA: Lic. MANUEL VANEGAS.

León 20 abril 2007



Dedicatoria

Dedico el presente trabajo a mis padres Lic. Rodolfo Delgado Blanco y Lic. María Esperanza Sirias por su apoyo incondicional, a mi hija Mariángeles Lissette Delgado Ramos y a mi esposa Walkiria Lissette Ramos Ramírez, a mis Hermanas Lic. Gretcheng Anielka Delgado Sirias y Shu-yen Vanessa Delgado Sirias por estar siempre conmigo en todos los momentos difíciles y principalmente a mi abuelita Gertrudis Ruiz López.



INDICE

RESUMEN	5
I. INTRODUCCION	1
II. OBJETIVOS	3
II.1 OBJETIVOS GENERALES	3
II.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
III. MARCO TEORICO.....	4
III.1 ELECTRODO DE REFERENCIA.....	9
III.2 ELECTRODOS INDICADORES	11
<i>Electrodo de vidrio:</i>	11
<i>Esquema grafico de las reacciones que ocurren en un electrodo de vidrio</i>	15
<i>Electrodo de plata-cloruro de plata:</i>	16
<i>Errores en la medición de pH</i>	16
III.3 LOS PATRONES PRIMARIOS DE PH	18
III.4 TRAZABILIDAD	19
III.4.1 TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE.....	21
<i>Incertidumbre y nivel de confianza</i>	22
<i>El nivel de incertidumbre realista</i>	22
III.4.2 BUFFERS O TAMPONES.....	23
IV. PARTE EXPERIMENTAL	24
IV.1 SOLUCIONES DE REFERENCIAS CERTIFICADAS	24
IV.2 EQUIPOS Y MATERIALES	24
IV.3 PROCEDIMIENTOS	25
IV.3.1 <i>Calibración con el Calibrador HANNA HI931001</i>	25
IV.3.2 <i>Calibración del pHmetro y a 25°C.</i>	26
IV.3.3 <i>Evaluación de la repetibilidad</i>	26
IV.3.4 <i>Medición del pH de la muestra.</i>	27
IV.3.5 <i>Evaluación pH-iso y pHo a 25°C.</i>	27
V. RESULTADOS Y DISCUSION.....	28
V.1. VERIFICACIÓN DE LA CALIBRACIÓN DEL PHMETRO Y CALIBRACIÓN DEL ELECTRODO DE VIDRIO	28
V.2 EVALUACIÓN DE LA REPETIBILIDAD.....	32
V.3 ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE TOTAL EN LA MEDICIÓN DE PH.....	38
V.3.2 <i>Deducción del modelo</i>	41
V.3.2 <i>Identificación de componentes de la incertidumbre</i>	44
V.3.3 <i>Cuantificación de los componentes de la incertidumbre</i>	45
VI. CONCLUSIÓN	61
VII. RECOMENDACIONES	63



VIII. BIBLIOGRAFÍA	64
ANEXOS	67
ANEXO I	68
ANEXO II	69
ANEXOS III	70
ANEXOS VI	73
ANEXOS V	74
ANEXOS VI	75



RESUMEN

El objetivo principal del presente trabajo es el de estimar la incertidumbre en la medición de pH de una muestra de agua. En primer lugar se verificó la calibración del sistema potenciométrico (pHmetro y electrodo de vidrio) a 25°C, a través de dos métodos: a) utilizando tres soluciones de referencia certificadas de pH 4.00, 7.00 y 10.00 trazable con NIST; b) un equipo de calibración digital. Los resultados en ambos casos fueron estadísticamente iguales. Luego se hizo un estudio de la repetibilidad de las mediciones de pH, durante 5 días consecutivos, encontrándose valores de RSD% menores que 0.5% y se elaboraron las cartas de control para el control de la calidad. Por último, se estimó la incertidumbre y el intervalo de confianza en la medición de pH de una muestra de agua, siguiendo el procedimiento establecido en la guía GUM ISO 1995. Se derivó el modelo matemático, se identificaron y se calcularon todas las fuentes de incertidumbre, se aplicó la ley de propagación de la incertidumbre, se seleccionó el factor de cobertura de acuerdo a los grados de libertad efectivos, se estimó la incertidumbre expandida y el intervalo de confianza, encontrándose un pH en la muestra de 7.60 ± 0.09 .



I. INTRODUCCION

Existen muchas aplicaciones en las que se utiliza la técnica potenciométrica para la medición del pH en diferentes matrices ^[1]. En análisis de agua tiene una amplia aplicación en la determinación de acidez y alcalinidad ^[2, 3]. La determinación de la acidez en los suelos es muy importante para la agricultura ^[4]. La medición del pH en la fabricación de productos alimenticios es fundamental para la calidad del producto ^[5]. El control del pH en fluidos biológicos es muy importante para el diagnóstico de enfermedades ^[6]. El control de la acidez en los documentos de valor histórico es de primordial importancia para su conservación y preservación ^[7]. Los principios teóricos de esta técnica está basada la ecuación de Nernst ^[8, 9].

Actualmente los intercambios comerciales están exigiendo las certificaciones de los productos de exportación e importación con una garantía de la conformidad de sus especificaciones ^[10, 11]. Estas especificaciones deben reflejar la exactitud de los resultados y su grado de tolerancia o incertidumbre asociada ^[12]. La metrología química desempeña un papel muy importante en el cálculo de las incertidumbres ^[13]. En las aguas de consumo humano es muy importante especificar el pH. Los certificados de este producto embotellado deben especificarse su valor y su incertidumbre asociada. Existen trabajos de investigación relacionados con la estimación de la incertidumbre y la trazabilidad ^[14, 15] en las mediciones de pH. Mucho de los resultados de los ensayos de aptitud o estudios de ínter comparación en estas mediciones arrojan grandes sesgos y muy poca precisión. Por lo tanto, se hace necesario implementar un procedimiento normalizado para la calibración y evaluación de la incertidumbre en las mediciones de pH.

Existen diferentes organismos de normalización y metrología ^[16, 17, 18, 19] que establecen las diferentes etapas para estimar la incertidumbre en las mediciones analíticas. En primer lugar se deduce el modelo matemático, luego se identifican los diferentes componentes de la incertidumbre a través del diagrama de causa-efecto ^[19-20], se calculan las incertidumbres estándares (tipos A y B), se realiza un presupuesto de la incertidumbre, se aplica el principio de la ley de propagación de la incertidumbre, se selecciona el factor de cobertura calculando los grados de libertad efectivos y por último se calcula la incertidumbre expandida y el intervalo de confianza de la medición analítica.



El presente trabajo pretende establecer una metodología rigurosa para realizar la calibración y estimar la incertidumbre en la medición del pH en una muestra de agua, basado en la guía para la expresión de la incertidumbre GUM ISO 1995 ^[16].



II. OBJETIVOS

II.1 General

Establecer una metodología rigurosa para la evaluación de la incertidumbre en la medición del pH en agua.

II.2 Específicos

- 1) Realizar la Calibración del pH-metro mediante el uso de soluciones tampones y mediante un instrumento de calibración.
- 2) Evaluar la repetibilidad de las mediciones a tres pH diferentes(4.00, 7.00, 10.0)
- 3) Elaborar las cartas de control para las mediciones a las 3 soluciones de pH.
- 4) Deducir el modelo matemático para la medición del pH en una muestra de agua.
- 5) Calcular el valor del pH en el punto isopotencial (pHiso).
- 6) Calcular el pH a 0 voltios (pH0)
- 7) Aplicar la ley de propagación de la incertidumbre en la estimación del pH en una muestra de agua.
- 8) Estimar el intervalo de confianza del pH medido en una muestra de agua, tomando en cuenta los grados de libertad efectivos.



III. MARCO TEORICO

La acidez de una solución acuosa depende de la concentración de iones hidrogeno o Hidronios. La acidez de las soluciones que participan en una reacción química con frecuencia tienen importancia crítica, conceptualmente el pH en fase acuosa se define como el logaritmo negativo de la actividad del ión Hidronio (protón Hidratado, H^+). De esta definición no puede inferirse directamente el procedimiento de medición de esta magnitud debido a que no es posible determinar de manera experimental la actividad de iones individuales.^[21]

$$pH = -\log aH^+ = -\log(aH^+ / aH^+{}^o) \quad (1)$$

Dado que no se pueden medir las actividades iónicas, el pH se define operacionalmente o en una escala potenciométrica, que consiste en el calibrado directo del medidor (pHmetro) con buffers estándares establecidos, seguidos de la determinación potenciométrica del pH de las soluciones desconocidas.

Las variables del electrodo comprenden el material del electrodo, el estado de su superficie, el área(A) y la forma.

Las variables eléctricas incluyen el potencial (V), la intensidad (i), la resistencia(R) y la cantidad de carga eléctrica (Q).tres de estas variables están relacionadas y definidas por la ley de ohm $V=iR$.

La unidad del potencial es el voltio, que es la fuerza electromotriz necesaria para que pase una corriente de un amperio a través de una resistencia de un ohmio. (La inversa de la resistencia se denomina conductancia; su unidad es el ohmio recíproco.)

La potencimetría consiste en la medida de fem de una célula galvánica, a través de la cual la corriente que pasa es virtualmente cero, por lo que no tienen lugar cambios importantes en la concentración de las especies electroactivas.

La variable que nos interesa es la modificación del potencial de un electrodo sencillo o de la



semicélula en que tienen lugar variaciones de la concentración de uno o de ambos componentes. Como el potencial de un electrodo sencillo no puede medirse directamente, el par de electrodos de la célula consiste en un electrodo de referencia que mantiene un potencial constante y un electrodo indicador, cuyo potencial depende de la composición de la disolución electrolítica.

Cuando los dos electrodos son inmersos en una solución, una pequeña célula galvánica es estabilizada. El electrodo de vidrio y el de referencia actúan como una batería cuando están sumergidos en una solución; el voltaje producido por ellos es de 59.16 milivoltios por cada unidad de pH a 25°C.^[24]

Las condiciones ideales para una medición existen cuando el potencial del electrodo indicador responde a los cambios en la variación de pH, mientras que el potencial de referencia continúa constante.^[29]

A continuación se describen y se muestran los principales componentes de un pHmetro

El equipo consta de tres etapas, un par de electrodos (trabajo o indicador y referencia) y de un voltímetro que indica el nivel de pH.

1. Esta constituido por un amplificador operacional con alta impedancia de entrada, puede ser del tipo TL 091. Este circuito opera como amplificador no inverso como seguidor de voltaje.

Todo instrumento de medición debe estar calibrado antes de su utilización^[16]. Esto significa que es necesario verificar las especificaciones de un pHmetro de acuerdo a lo declarado por el fabricante en el manual del usuario. Existen dos pruebas básicas para verificar las especificaciones^[31]: 1) al cortocircuitar la entrada (INPUT) del electrodo indicador y de referencia el valor de pH debe ser 7 y el potencial 000.0 mV; 2) al proporcionar un valor de potencial de ± 89 mV en las entradas de la celda con un calibrador, el pH registrado por el pHmetro debe ser de 5.5 y 8.5.

El pHmetro está diseñado para registrar un valor de potencial de cero voltios a pH 7. Los electrodos de vidrio y de referencia son también diseñados para obtener el mismo potencial



cuando los electrodos se sumergen en una solución buffer de pH 7 ^[1]. El modelo matemático que explica este principio se expresa en la ecuación (2).

$$E_v = -\frac{RT}{F}(1000)Ln(10)(pH - 7) \quad (2)$$

Donde:

E_v , es el potencial medido en milivoltios, V0.

$R = 8.31441$ ^[37]

$F = 96484.56$ ^[37].

$T = (273.15 + t \text{ } ^\circ\text{C}) \text{ K}$

De acuerdo a la ecuación anterior, a 25 °C se tiene una pendiente de -59.16 mV/pH y un intercepto de 414.1 mV. Por tanto, cuando se calibra el sistema potenciométrico (pHmetro + electrodos) se debe verificar la eficiencia de la respuesta del electrodo comparando el valor de la pendiente obtenida para las lecturas de pH de diferentes soluciones de referencias certificadas (o tampones trazable a patrones primarios) con respecto al valor teórico a 25°C ^[31].

El control de la resistencia sirve para establecer el nivel de cero milivoltios, el cual se mide a la salida del amplificador como se podrá observar en el figura presentada a continuación.

2. Debe entregar un máximo de +/- 1.400 a la tercera etapa. Esta etapa consta de un amplificador que trabaja con un amplificador inverso con el control de ganancia en su realimentación de la resistencia. Con este se puede obtener la amplificación necesaria para darle la pendiente de la curva a pH diferente de 7; el control de resistencia, permite establecer cero voltios en la salida del amplificador, cuando su entrada sea cero mV.

En este punto se pueden tomar lecturas de milivoltios proporcionadas por electrodos sensibles a otros iones.



3. La tercera etapa consiste de un sumador de tensiones. Un divisor de voltaje consistente de la resistencia y el potenciómetro proveen voltaje necesario al "punto de suma".

Cuando el voltaje suministrado por la primera etapa sea igual a cero, es decir la medida corresponda a pH 7, el circuito divisor de tensión debe suministrar en el cursor del potenciómetro (R9) +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. [29]

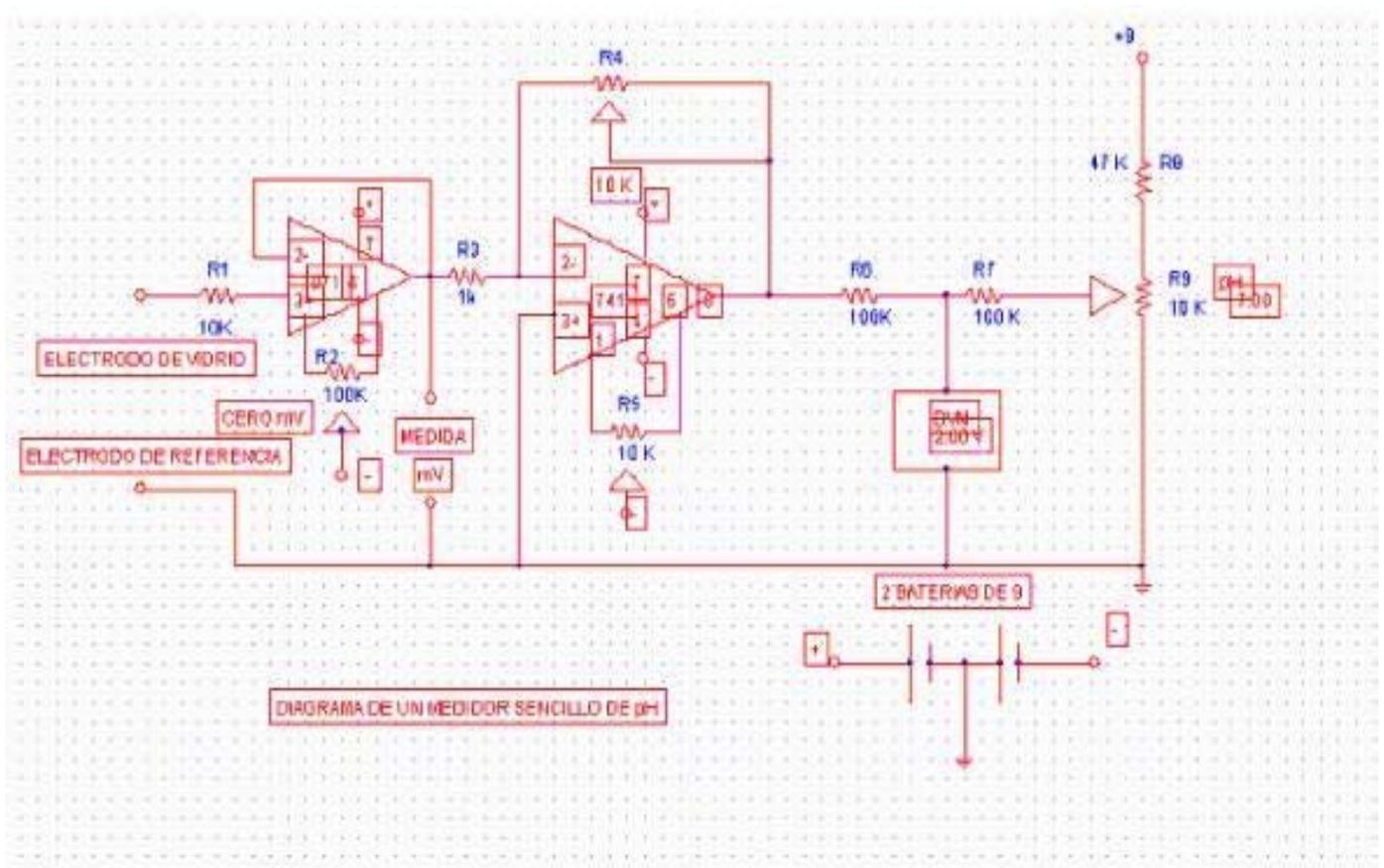


Fig N° 1, Esquema simplificado de un medidor sencillo de pH.



La medición de voltaje puede ser expresada por la ecuación de Nernst.

$$E = E\bar{c} - E\bar{e}F = E'_v + \frac{RT}{F} \ln aH^+ \quad (3)$$

E = lectura de voltage (mv)

$E\bar{c}$ = voltaje del electrodo indicador (mv)

$E\bar{e}F$ = voltaje del electrodo de referencia (mv)

E'_v = constante dependiente de la temperatura (mv)

R = constante de los gases (8.3144 J/K)

T = temperatura absoluta (273.15 K)

F = constante de faraday (96485 °C)

Transformando el logaritmo neperiano por logaritmo de base diez se puede obtener la siguiente formula:

$$E = E'_v + \frac{2.303 * R * T}{F} \log aH^+ \quad (4)$$

La expresión anterior también puede ser expresada en término de pH a y temperatura partiendo de la definición de sorensen.

$$pH = \frac{pH_0 - E}{R * S * T} \quad (5)$$

R' = constante = 0.1984 mv/k.

S = factor de sensibilidad

pH_0 = pH cero. Este se define como pH evaluado donde la lectura del potencial es cero.

T = temperatura en grados °K

pH_t = Es el pH que resulta de toda la medición

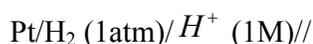
E = Es el potencial medido



III.1 Electrodo de referencia

Si un electrodo debe mantener un potencial fijo, su composición debe permanecer fija. Los electrodos de referencia se aproximan a una despolarizabilidad ideal. La semicélula siguiente se utiliza como electrodo de referencia.

1. Electrodo de Hidrogeno: consiste en introducir una lámina de platino platinado que se introduce parcialmente en una disolución 1M de H^+ (ácido) y se hace burbujear gas Hidrogeno. La conexión con otra semicélula cualquiera se consigue mediante un puente salino. La formulación de la semicélula es:

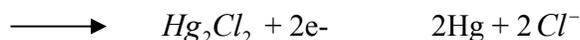


El valor del potencial normal, $E^\circ = 0,00$ v, se elige arbitrariamente y es el potencial a que se refiere las demás semicélulas. El electrodo de hidrogeno presenta ciertos inconvenientes en su utilización, por que exige una fuente de hidrogeno puro, que debe mantener a presión constante; además, el electrodo se envenena con facilidad con trazas de compuestos de arsénico y de azufre.

2. Electrodo de calomelanos. Este electrodo consiste en una mezcla de mercurio metálico y de cloruro mercurioso (calomelanos) en contacto con una disolución de cloruro potásico:



La semireacción es



Como el Hg y el Hg_2Cl_2 están en estado estándar, el potencial de la semicélula depende de la concentración del ión cloruro en la disolución:

$$E = E^\circ - \frac{0.059}{2} * \log[Hg]^2 * [Cl^-]^2 = E^\circ - 0.059 \log[Cl^-] \quad (6)$$



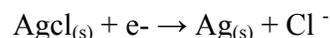
La mayoría de los electrodos de referencia de calomelanos utilizan una disolución saturada de cloruro potásico y KCL sólido en exceso; este electrodo se conoce con el nombre de electrodo de calomelanos saturado (E.C.S) con $E^{\circ} = 0.2413$ v a 25°C . En el electrodo de calomelanos normal (E.CN.). El cloruro de potasio es 1N y su $E^{\circ} = 0.2812$ v. ^[22]

En los primeros electrodos de calomelanos el puente salino para conseguir la conexión a través de la solución con el otro electrodo, era un tubo en forma de U, lleno con disolución de cloruro potásico.

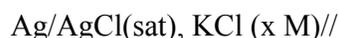
En los electrodos comerciales el contacto se consigue mediante un casquito de vidrio triturado y aglutinado que recubre un agujerito practicado en el fondo del tubo de vidrio que contiene el electrodo; el casquito de vidrio, o el filamento, se mantienen humedecidos por la disolución de cloruro potásico del electrodo, y el electrodo completo se sumerge directamente en la disolución problema.

1. Electrodo de cloruro de plata.

El electrodo de referencia más ampliamente utilizado consiste en un alambre de plata recubierto parcialmente por una ligera película de cloruro de plata; la concentración de ión cloruro (y del ión plata) esta fijada por la solubilidad del cloruro de plata. El potencial del electrodo se determina por la semireacción:



Normalmente este electrodo se prepara tanto con una disolución de cloruro de potasio saturada como una a tres molar



Tiene un potencial normal $E^{\circ} = 0.2222$ voltios a 25°C . El electrodo de cloruro de plata puede también utilizarse como indicador para iones cloruro.

Los electrodos de plata/cloruro de plata presentan la ventaja de que se pueden utilizar a temperaturas superiores a los 60°C . ^[24]



III.2 Electrodo indicadores

Electrodo de vidrio:

Este electrodo consiste en una membrana delgada de vidrio en forma de pequeño bulbo, lleno con una disolución tampón de pH conocido (o al menos constante). En los electrodos comerciales, la conexión externa de la disolución se efectúa mediante un pequeño electrodo de vidrio. Cuando el electrodo se coloca en una disolución que contiene iones hidrogeno a diferente concentración de la existente en el interior de la membrana, se origina un potencial a través de la membrana de vidrio.

El electrodo es en realidad una célula de concentración, cuyo potencial depende de la diferencia entre las concentraciones de iones hidrogeno a ambos lados de la membrana.

La acción del electrodo parece depender de la permeabilidad de la membrana de vidrio; los iones hidrógenos, por tener un pequeño tamaño y alta movilidad, penetra a través de la membrana más rápidamente que los demás iones de la disolución. La permeabilidad de la membrana depende sobre todo de su composición. Se han preparado vidrios especiales para fabricar electrodos que puedan utilizarse de forma continua en disoluciones de elevada alcalinidad (pH= 13 o 14) y altas temperaturas. (Actualmente se dispone también de electrodos indicadores para otros cationes, como alcalinos y alcalinotérreos.)

El electrodo de vidrio es muy versátil, ya que no se ve afectado por los gases disueltos, agentes oxidantes o reductores, materia orgánica, etc.

El rasgo distintivo de un electrodo selectivo de iones ideal es una membrana delgada, a través de la cual puede migrar solo el ión al que esta destinada. Los demás iones no pueden atravesarla.



La energía libre, ΔG , asociada al movimiento de una carga, Q , bajo un potencial, E , viene dada por:

$$\Delta G = EQ \quad (7)$$

La carga es proporcional al número de electrones que han de desplazarse. En una reacción en la que se oxida o se reduce un mol de reactante, la carga en columbios es:

$$Q = nF \quad (8)$$

Donde n es el número de moles de electrones por mol de reactante y F es la constante de faraday ($96.485 \text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$). Por tanto, el cambio energía libre (en julios por mol; J/mol) de una reacción redox es:

$$\Delta G = -nFE \quad (9)$$

La aparición del signo menos (-) en la ecuación anterior se debe a la diferencia en las convenciones que asignan la dirección favorables de las reacciones.

Cuando una molécula o ion se difunde de una región de actividad a_1 , a otra región de actividad a_2 , el cambio de energía libre $\Delta G = -RT \ln(a_1/a_2)$, donde R es la constante de los gases y T es la temperatura (K). En el estado estacionario, el descenso de la energía libre debida a la repulsión de cargas del mismo signo:

$$-RT \ln(a_1/a_2) = -nFE \quad (10)$$

Donde F es la constante de faraday y n es la carga del ión, a_1 es la actividad del ión de la solución externa y a_2 es la actividad de la solución interna. Convirtiendo logaritmos neperianos en decimales, y despejando E en la ecuación (10) se obtiene una expresión de la diferencia de potencial a través de la membrana:

$$E = \left(\frac{RT}{nF} \right) \ln \left(\frac{a_1}{a_2} \right) = \frac{0.05916}{n} \log \left(\frac{a_1}{a_2} \right) \quad (\text{Voltios a } 25^\circ\text{C}). \quad (11)$$



Para cada aumento de la actividad de H^+ en un factor de 10, aparece una diferencia de 59.16 mv a través de la membrana del electrodo.^[27]

Clasificación de las membranas selectividad de iones

Los diversos electrodos de membrana selectivos de iones que se han desarrollado son:

Electrodo de membrana cristalina (cristal único: LF_3), Electrodo de membrana no cristalina (vidrios de silicatos para Na^+ y H^+), liquido (intercambiadores de iones para Ca^{2+} y transportadores neutros para K^+), liquido inmovilizado en un polímero rígido (matriz de cloruro de polivinilo para Ca^+ y NO_3^-). Estos difieren en la composición física o química de la membrana. El mecanismo general por el se desarrolla en estos dispositivos un potencial selectivo a iones depende de la naturaleza de la membrana y es completamente difieren del origen del potencial en los electrodos indicadores metálicos. Hemos visto que el potencial de un electrodo metálico tiene su origen en la tendencia de una reacción de oxidación/reducción al producirse en la superficie del electrodo. En los electrodos de membrana por el contrario, el potencial de unión que se desarrolla en la membrana que separa la disolución del analito de la disolución de referencia.

Propiedades de las membranas selectivas de iones

Todas las membranas selectivas de iones en los electrodos que se mencionaron anteriormente presentan propiedades comunes que proporcionan la sensibilidad y la selectividad de los electrodos de membrana hacia ciertos cationes y aniones. Estas propiedades son:

1. Mínima solubilidad. Una propiedad necesaria de un medio selectivo de iones es que su solubilidad en las disoluciones del analito (generalmente acuosas) se aproxime a cero. Así, muchas membranas están formadas por moléculas grandes o agregados moleculares tales como vidrios de sílice o resinas poliméricas.

Los compuestos inorgánicos iónicos de baja solubilidad. Tales como haluros de plata, también se pueden convertir en membranas.



2. Conductividad eléctrica. Una membrana debe presentar algo de conductividad eléctrica aunque sea pequeña sea pequeña. Generalmente, esta conducción se debe a la migración en el interior de la membrana de iones con una sola carga.
3. Reactividad selectividad con el analito. La membrana o alguna de las especies contenida en la matriz de la membrana deben ser capaces de unirse selectivamente con los iones del analito. Se encuentran tres tipos de uniones: por intercambio iónico, por cristalización y por complejación. Los dos primeros son los más comunes, y aquí la atención se centrara principalmente en estos dos tipos de uniones.

La higroscopicidad de las membranas de vidrio

La superficie de una membrana de vidrio debe estar hidratada antes de funcionar como electrodo de pH. La cantidad de agua implicada es de aproximadamente 50 mg por centímetro cubico de vidrio.

Los vidrios no higroscopico no responde al pH. Incluso los vidrios higroscopicos pierden su sensibilidad al pH después de su deshidratación por almacenamiento sobre un desecante. Sin embargo, el efecto es reversible y se recupera la respuesta del electrodo de vidrio después de remojarlo en agua.

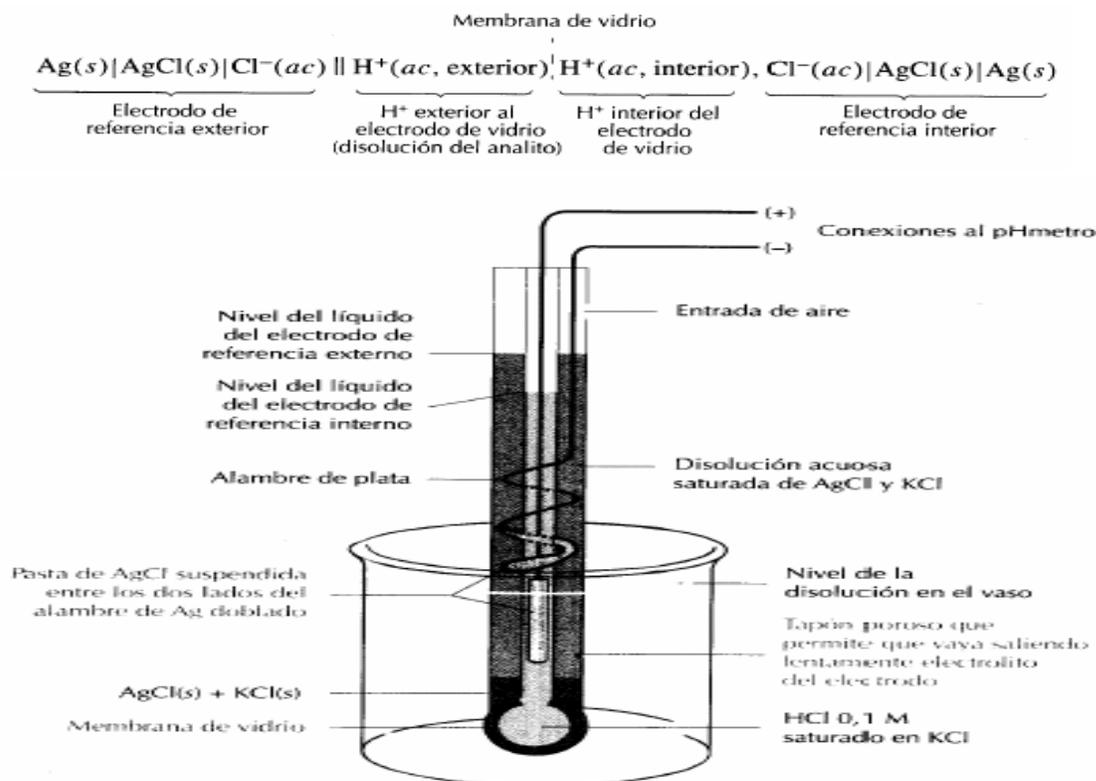
La hidratación de una membrana de vidrio sensible al pH consiste al pH consiste en una reacción de intercambio iónico entre los cationes monovalente de la red del vidrio y los protones de la disolución. Este proceso implica exclusivamente a los cationes monovalentes ya que los cationes di y trivalente están demasiado fuertemente retenidos en la estructura de silicatos para poder intercambiarse con iones de la disolución.



La constante de equilibrio de este proceso es tan grande que la superficie de una membrana de vidrio hidratado consta, normalmente, tan solo, de grupos de ácido silícico (H^+Gl^-). Una excepción a esta situación se presenta en medios fuertemente alcalinos, donde la concentración del ion hidrogeno es extremadamente baja y la concentración de ion sodio es elevada; en este caso, una fracción significativa de las posiciones esta ocupada por iones sodio.



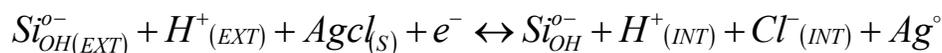
Esquema grafico de las reacciones que ocurren en un electrodo de vidrio.



El efecto del ión de un metal alcalino sobre el potencial a través de la membrana puede tomarse en cuenta insertando un término adicional en la siguiente ecuación para la selectividad.

$$E_s = L' + 0.0592 \log(a_1 + K_{H,B} b_1)$$

Donde $K_{H,B}$ es el coeficiente de selectividad del electrodo y b_1 es la actividad del ión del metal alcalino.



De acuerdo a lo anteriormente escrito se puede observar que las actividad que tiene mayor influencia en las reacciones que ocurren en la membrana del vidrio es la de los iones H^+ (solución externa).



Analito	Composición de la membrana	Coefficiente de sensibilidad
Na ⁺	11% Na ₂ O, 18% Al ₂ O ₃ , 71% SiO ₂	K _{Na+/H+} = 1000
		K _{Na+/H+} = K _{Na+/Li+} = 10 ⁻³
Li ⁺	15% Li ₂ O, 25% Al ₂ O ₃ , 60% SiO ₂	K _{Li+/Na+} = 0.3
		K _{Li+/Na+} = 10 ⁻³
K ⁺	27% Na ₂ O, 5% Al ₂ O ₃ , 68% SiO ₂	K _{K+/Na+} = 0.05

Electrodo de plata-cloruro de plata:

No solo constituye un electrodo de referencia, si no que, además, es un electrodo indicador de la concentración de ión cloruro.



Se utiliza este electrodo como indicador en las valoraciones de precipitación de cloruro con el ión plata. Para la valoración del ión bromuro puede utilizarse un electrodo de bromuro de plata^[23].

Errores en la medición de pH

Error Alcalino

Los electrodos de vidrio responden a la concentración tanto del ión hidrógeno como de los iones de los metales alcalinos en disoluciones básicas vidrio. Cuando la concentración de H⁺ es muy baja y la de Na⁺ alta, el electrodo se responde a los iones Na⁺, además de a los iones H⁺. El electrodo se comporta como si los iones Na⁺, fueran H⁺, y el pH aparente es menor que el real.

El error alcalino se puede explicar suponiendo un equilibrio de intercambio entre los iones hidrógenos de la superficie del vidrio y los cationes de la disolución.





Donde B^+ representa cualquier catión cargado monovalente, tal como el ión sodio. En este caso, la actividad de los iones sodio es relativa a la de los iones hidrógenos, y llega ser tan grande que el electrodo responde a ambas especies.

La magnitud del error alcalino para cuatro membranas de vidrios diferentes se muestra en la presente figura (curvas de C a la F).

Estas curvas se refieren a disoluciones en las que la concentración de ión sodio, 1M, se mantuvo constante mientras se variaba el pH. Se puede observar que el error es negativo (Esto es, los valores de pH que se midieron fueron más bajos que los valores verdaderos), lo cual sugiere que el electrodo responde tanto a los iones sodio como a los protones. Esta observación se confirma por datos obtenidos de disoluciones que contienen concentraciones diferentes de ión sodio. Así a pH 12, el electrodo con una membrana corning 015 (curva C en la figura) registra un pH de 11,3 cuando se sumerge en una disolución que tiene una concentración de ión sodio 1M y 11,7 en una disolución que era 0.1M en este ión.

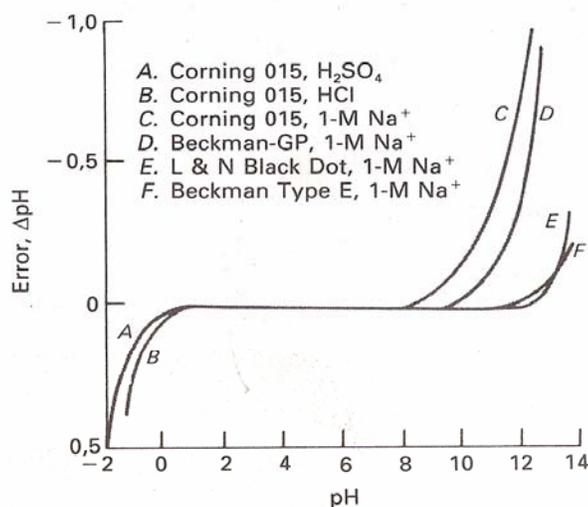


FIGURA 20-5. Error ácido y alcalino de algunos electrodos de vidrio a 25 °C . (De R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice*, pág. 316. New York: Wiley, 1964. Reproducido con permiso de John Wiley & Sons, Inc.)



Error Acido

Los electrodos de vidrio típicos presentan un error, de signo opuesto al error alcalino, en disoluciones de pH menor que aproximadamente, 0.5 los pH que se leen tienden a ser demasiado altos en esta región y por tanto el pH leído es mayor que el pH real, probablemente porque la superficie del vidrio se satura de H^+ , y no puede protonarse en más sitios. La magnitud del error depende de una variedad de factores que generalmente no son reproducibles. Las causas del error ácido no se comprenden muy bien. ^[24]

III.3 Los patrones primarios de pH

Varios de los más importantes patrones de pH fueron descritos por Sørensen en su publicación de 1909. Actualmente hay nueve patrones definidos por IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), OIML (Organisation Internationale de Métrologie Légale), NIST (National Institute of Standards and Technology -EE.UU.-) y DIN (Deutsches Institut für Normung -Alemania-). Los valores de pH de estos nueve buffers a diferentes temperaturas fueron establecidos usando el Aparato de Electrodo de Hidrógeno.

Sin embargo, estos valores, como para cualquier medición, tienen un nivel de incertidumbre determinado. Para algunos patrones primarios de pH la incertidumbre expandida puede ser tan baja como 0,0016 pH (95% nivel de confianza), pero estos patrones sólo pueden ser usados en el laboratorio que realizó las mediciones, y su tiempo de vida está limitado a unas pocas semanas.

Las soluciones buffer comerciales tienen valores derivados de los patrones primarios y por lo tanto no están disponibles con un nivel de incertidumbre tan bajo. (Para otros patrones internacionales, por ej. el kilogramo, el valor de incertidumbre tiene "varios ceros"). Para pH, lo mejor que se puede obtener, bajo condiciones controladas al extremo, es una incertidumbre de alrededor de 0,002 pH. En el uso cotidiano, es deseable esperar incertidumbres de no menos de 0,005 pH. ^[22,23]



III.4 Trazabilidad

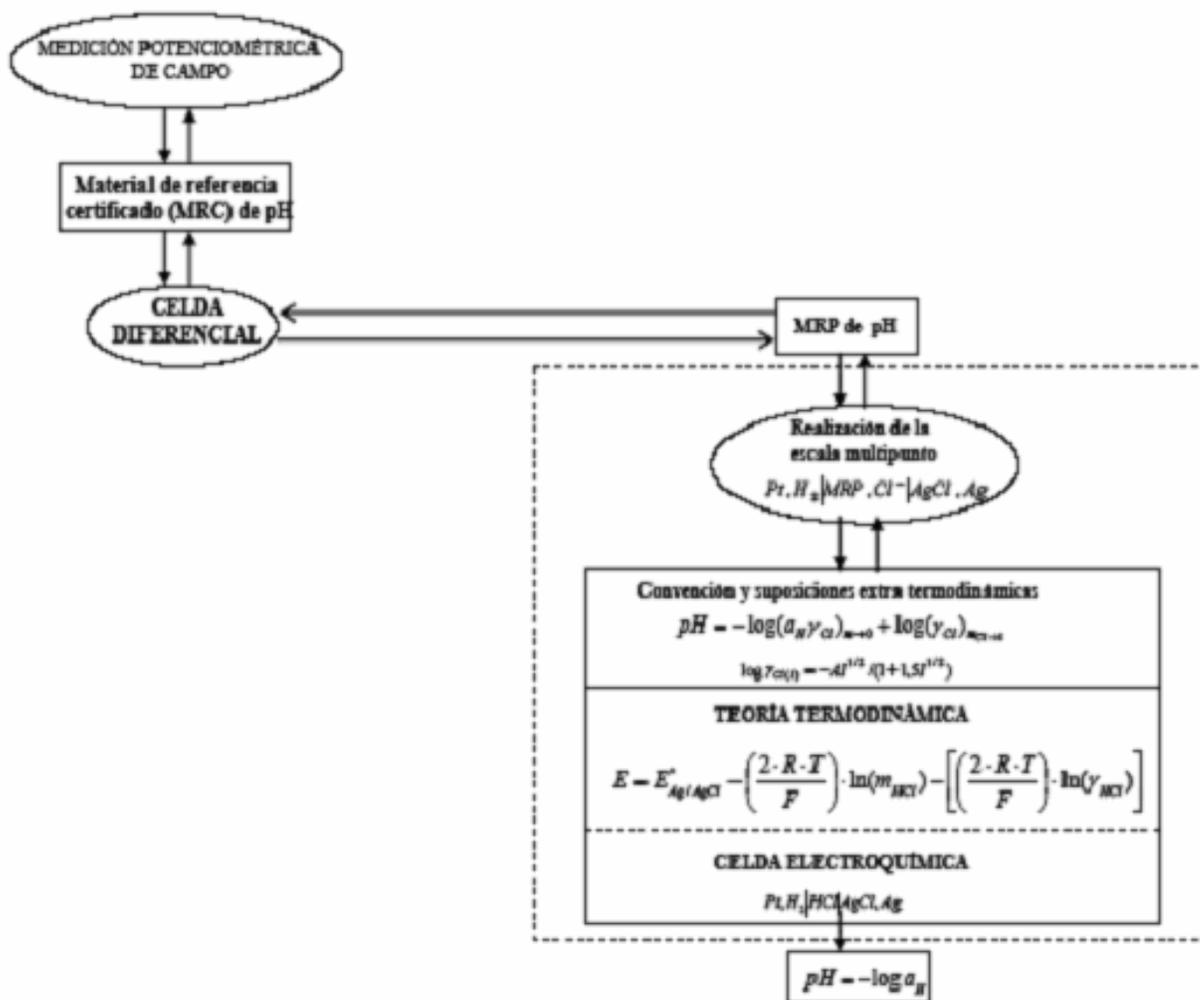
Las ISO 9000(organización internacional de estándares), las GLP (Buenas practicas de laboratorio) y otras normas y recomendaciones establecen que los instrumentos de medición deben ser calibrados regularmente con patrones rastreables al método definitivo. Trazabilidad en mediciones de pH es sinónimo de rastreabilidad de las soluciones buffer al Aparato de Electrodo de Hidrógeno.

El NIST (instituto nacional de estándares y tecnología) ofrece SRM (materiales estándares de referencia) para medición de pH en forma de sales que deben ser secadas, pesadas y disueltas en un volumen especificado de agua pura. En el caso del patrón de pH 12,45 el usuario debe calentar carbonato de calcio a 1000°C por una hora para descomponerlo en óxido de calcio, que al ser disuelto en agua forma hidróxido de calcio. Se requieren varios pasos hasta la mezcla final. La solución debe ser dejada a 25,0°C por una semana para alcanzar saturación estable y finalmente se la filtra antes de usar.

Una razón para que el NIST suministre las sales en lugar de las soluciones es el tiempo prácticamente ilimitado que estas sales pueden ser almacenadas.

El procedimiento de preparación, que debe ser estrictamente seguido, se describe en los certificados que acompañan a los SRM. El certificado también especifica la incertidumbre que puede ser alcanzada. Para la mayoría de los patrones la incertidumbre es de 0,005 pH a un nivel de confianza del 95% pero, por ejemplo para el de pH 12,45 es de 0,02 unidades de pH.

Los SRM son esencialmente para controlar soluciones buffer preparadas en grandes cantidades. Sólo cuando es estrictamente requerido los laboratorios van a comprar los costosos SRM. Además hay que tener en cuenta que su preparación es muy laboriosa y debe ser realizada por personal altamente calificado con el fin de no introducir más incertidumbre a la dada.^[23]

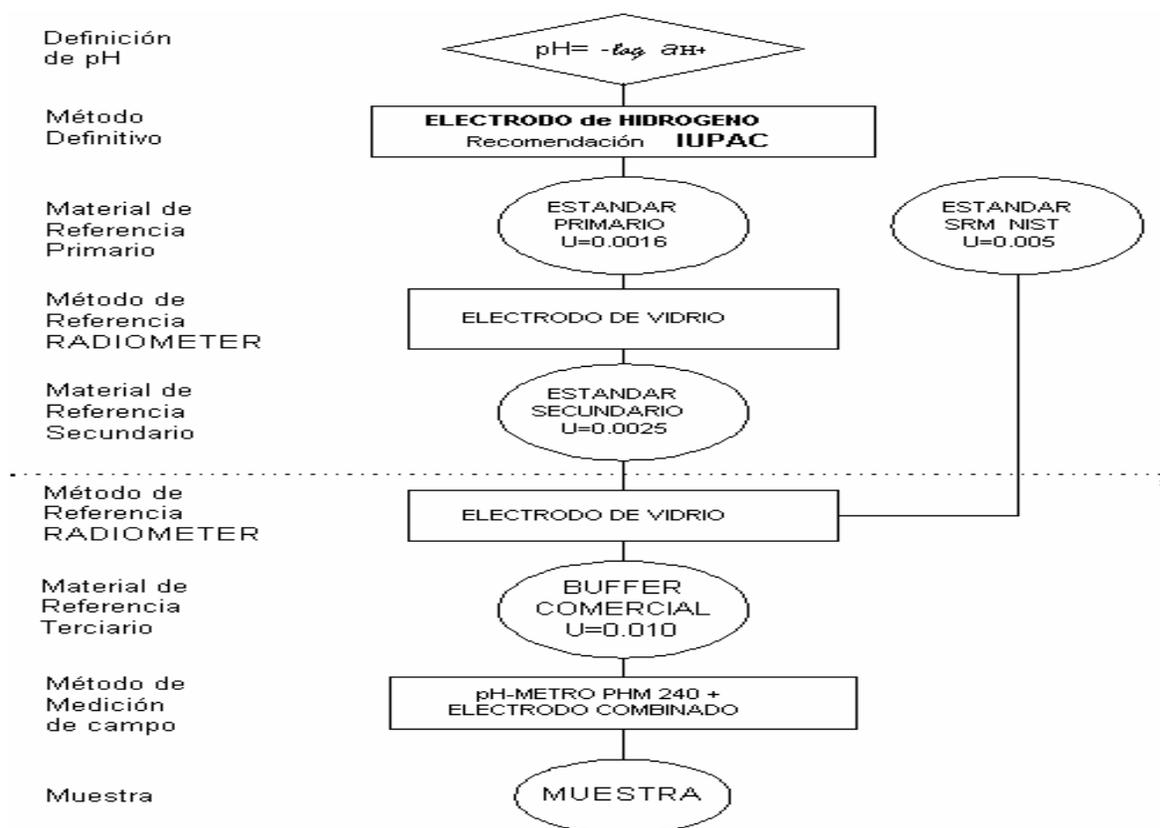




III.4.1 Trazabilidad e incertidumbre

Para cumplir las diferentes normas de calidad (ISO, GLP, etc.) los laboratorios necesitan demostrar que sus mediciones son rastreables* a métodos definitivos aceptados internacionalmente. El método definitivo para medición de pH se basa en el electrodo de hidrógeno, con una incertidumbre expandida de las mediciones de 0,001 a 0,002 pH a un nivel de confianza del 95%. Esta incertidumbre es de tal magnitud que tiene importancia para la exactitud con la que pueden ser realizadas las mediciones de rutina. [30]

Para obtener mediciones de pH de alta calidad se necesitan materiales de referencia (soluciones "buffer") que permitan relacionar aquéllas con el método definitivo. Estos "buffer" deben ser rastreables en la menor cantidad de pasos posible a un Aparato de Electrodo de Hidrógeno operado por un laboratorio acreditado. [23]





Incertidumbre y nivel de confianza

En un certificado válido los valores certificados deben ser dados con sus límites de confianza (un simple \pm es ambiguo). El usuario debe conocer el origen de los valores.

Para una solución buffer el certificado debe incluir un resumen de cómo fueron realizadas las mediciones junto con la cadena de rastreabilidad al Aparato de Electrodo de Hidrógeno.

El usuario también debe ser informado acerca del número de mediciones realizadas y su incertidumbre resultante. Excepto que el usuario disponga de información acerca de qué elementos de incertidumbre están incluidos y a qué nivel de confianza está dado el valor, el valor de la incertidumbre es de mérito limitado.

Hay que prestar especial atención al leer los "Certificados". El valor +/- informado podría ser sólo una desviación estándar y podría no ser a un nivel de confianza del 95% que es el que se reconoce actualmente como estándar. Sólo este pequeño detalle hace que el valor de incertidumbre dado por un fabricante "parezca" ser el doble que el dado por otro.

Algunos sólo especifican su desviación respecto del SRM rastreable al Aparato de Electrodo de Hidrógeno. Ese valor parece excelente, por ejemplo $\pm 0,005$ pH, pero no incluye ni la incertidumbre del material de referencia rastreable ni la incertidumbre de las mediciones al controlar el producto final. ^[30]

El nivel de incertidumbre realista

La mayoría de los materiales de referencia (SRM) suministrados por el NIST tienen una incertidumbre de 0,005 pH (95% nivel de confianza). Usando esto como punto de partida, cualquier buffer medido contra un SRM tendrá una incertidumbre mayor.

Cuando se utiliza cuidadosamente un sistema de medición de pH especialmente diseñado (termostatzado, por supuesto), se puede alcanzar una repetibilidad de 0,002 pH (95% nivel de confianza). Esto por supuesto aumenta la incertidumbre total. Al usar un patrón de trabajo en lugar de un SRM NIST recién preparado se aumenta aún más la incertidumbre total. Y esto es así para cualquier paso posterior de medición a partir del estándar primario.

Muchos otros factores tienen un impacto sobre la incertidumbre de un buffer comercial.



Para mencionar sólo algunos: el embotellamiento, el transporte y el almacenamiento. Verifique que todo esto se tiene en cuenta antes de juzgar acerca de qué buffer ofrece la menor incertidumbre. Tenga en cuenta que una incertidumbre de 0,010 pH (95% nivel de confianza) sólo puede ser alcanzada si el buffer está bien protegido del ambiente, en una botella herméticamente cerrada, impermeable a los gases y protegida de la luz. [30]

III.4.2 Buffers o Tampones

Varias empresas han comenzado a entregar sus soluciones buffer listas para usar con un "certificado". Como parte de la especificación del producto se informa un valor de más/menos un valor de pH y en general alguna referencia al NIST. Lamentablemente, un "Certificado" no es siempre una garantía de confiabilidad. ISO ha publicado la Guía 31 para "Certificados de Materiales de Referencia" listando los elementos que debe contener un certificado para ser considerado un documento válido. Por ejemplo, debe contener un resumen del procedimiento de preparación del buffer, así como el número de lote de preparación y la fecha de certificación. El certificado también debe incluir Instrucciones para un correcto uso y conservación del buffer, así como el tiempo de vida útil del producto. [10]

El laboratorio debe utilizar métodos y procedimientos apropiados para todas las calibraciones y/o ensayos considerados a su alcance. Estos incluyen muestreo, transporte, almacenamiento y preparación de los objetos a ser ensayados y/o calibrados, y, cuando sea apropiado, una estimación de la incertidumbre de medición como también sobre las técnicas estadísticas para análisis de los datos de ensayo y/o calibración.

Para la evaluación de la incertidumbre se tomaron en cuenta 5 factores fundamentales que se encuentran vinculados de modo directo en la ecuación de nerts aplicada para la medición de pH; estos factores son: El rango de temperatura de trabajo, el potencial medido de los tampones certificados, el pH a 25°C, la pendiente de las mediciones elaboradas a 25°C que tiene una gran importancia debido a que nos da un indicativo acerca de la respuesta del electrodo en las mediciones elaboradas. [25]



IV. Parte experimental

IV.1 Soluciones de Referencias Certificadas

Disolución tampón pH4.01 a 25°C, Fisher

Número de lote 102041, pH.4.01± 0.02 a 25°C.

Incertidumbre: $U \leq \pm 0.02$ pH a 25°C, para un factor de cobertura de $K=2$ $P=95\%$

Disolución tampón pH 7.00 a 25°C, Fisher

Número de lote 102072, Valor nominal pH.7.00 ± 0.02 a 25°C.

Incertidumbre: $U \leq \pm 0.02$ pH a 25°C, para un factor de cobertura $K=2$ $P=95\%$

Disolución tampón pH10.0 a 25°C, Fisher

Número de lote 053203-24, Estabilidad o fecha de caducación. 07/2007

Incertidumbre: $U \leq \pm 0.02$ pH a 25°C.

IV.2 Equipos y Materiales

- 1 pH-metro tacussel, modelo: LPH230T, Resolución 0.01pH (1mv), precisión 0.01pH (± 1 mv), Drift < 3mV.
- 2 Electrodo de vidrio tacussel, incertidumbre 0.01, modelo LPH230T.
- 3 Calibrador HANNA, modelo: HI931001.
- 4 Termómetro digital, modelo: testo 925, incertidumbre 0.1°C.
- 5 Unidad refrigerante marca vidra Foc, modelo UR-1
- 6 Baño termostático Foc BT-9.
- 7 Beaker de 50ml, Pyrex.



IV.3 PROCEDIMIENTOS

IV.3.1 Calibración con el Calibrador HANNA HI931001

- En primer lugar se cortocircuitó el pHmetro en la s entradas correspondiente al electrodo indicador y de referencia.
- Se conectó el instrumento de calibración de pHmetros en las entradas correspondientes al electrodo de vidrio combinado.
- Se ajustó el pH observado en la pantalla del pHmetro a un valor de 7.00 mediante el uso del calibrador y se verificó que el potencial sea 0.00 mV.
- Se verificó que el pH 7.00 correspondiera a 0.00mv
- Luego se ajustó el calibrador a valores de pH 8.5 y 5.5, se registraron los mV correspondiente y se compararon con los valores teóricos proporcionados en el manual de instrucciones por el fabricante.
- Posteriormente se ajustó el calibrador a valores de pH 4.00 y 10.0 y se realizaron las lecturas correspondientes en mV en el phmetro las cuales fueron comparadas con los valores teóricos obtenidos apartir de la ecuación de pH operacional.

$$E_v = -59.16 (pH-7) \quad (12)$$



IV.3.2 Calibración del pHmetro y a 25°C.

Primeramente se procedió a estabilizar la temperatura de calibración (25°C), a través de una unidad refrigerante y una unidad termostática, a las que se introdujeron las soluciones de referencia con el propósito de mantener una temperatura homogénea, entre las soluciones de referencia y el sistema de enfriamiento, luego se procedió a la limpieza del electrodo Anexos I y a la calibración del pHmetro que a continuación se muestra.

1. Se conectaron los electrodos al pHmetro, según el manual de instrucciones
2. Se encendió el pHmetro LPH 230T
3. Se esperó durante ½ hora para que el equipo se auto calibrara
4. Se introdujeron los electrodos en la solución buffer (pH= 7.00 a 25°C) y se presionó la tecla "MES"
5. Se midió la temperatura de la solución Buffer con un termómetro digital; y se presionó la tecla "↑" y "↓" hasta que en la pantalla apareciera la temperatura de la solución Buffer
6. Se observó en la tabla de la etiqueta del Buffer el valor del pH correspondiente a la temperatura de la misma
7. Se presionó la tecla "CAL" y luego las teclas "↑" y "↓" hasta que el valor de pH del Buffer correspondiente a la temperatura del mismo apareciera en la pantalla

IV.3.3 Evaluación de la repetibilidad

1. se calibró el instrumento según el procedimiento descrito en V.3.2
2. luego se midió el pH de tres soluciones buffer de pH conocido (4.01, 7.00, 10.00) a una temperatura de 25 °C.
3. se realizaron 5 réplicas a cada uno de los buffer durante 5 días consecutivos
4. se evaluaron las varianzas de los datos obtenidos por medio del test de Bartlett
5. se evaluaron también las medias del grupo de resultados de las mediciones de los buffer, aplicando el test ANOVA de un factor.



IV.3.4 Medición del pH de la muestra.

1. Se introdujeron los electrodos en la solución muestra y se presionó la tecla "MES"
2. Se midió la temperatura de la muestra con un termómetro digital y se presionó la tecla "↑" y "↓" hasta que el valor de la temperatura de la solución apareciera en la pantalla
3. Se presionó la tecla de " pH/mv " para obtener la lectura del potencial, se anotó la lectura hasta que el valor de pH ó mv permaneciera constante

IV.3.5 Evaluación pH-iso y pHo a 25°C.

1. se calibró el instrumento según el procedimiento descrito en V.3.1
2. luego se realizó a cada buffer cinco lecturas (4.01, 7.00, 10.0) a 25°C y 35°C y se los potenciales correspondientes.
3. se aplicó el análisis de regresión lineal ponderado por mínimos cuadrados y se obtuvieron los diferentes parámetros de la regresión.
4. De la intercepción de las rectas a 25°C y 35°C se evaluó el pHiso.
5. El pHo se evaluó apartir de la recta a 25°C, interpolando al potencial 0.00 mV.



V. RESULTADOS Y DISCUSION

V.1. Verificación de la Calibración del pHmetro y calibración del electrodo de vidrio

La verificación de la calibración del pHmetro se realizó utilizando un simulador de pH (calibrador HANNA HI931001) seleccionando una temperatura de 25 °C. Los resultados fueron los siguientes:

Tabla No 1: Potencial leído del pHmetro a diferentes pH de simulador.

<i>pH simulador</i>	<i>E pHmetro/mV</i>	<i>Ev teórico/mV</i>	<i>Eficiencia / %</i>
4	177	177.5	99.7
7	000	000.0	100
10	-177	-177.5	99.7

Se puede observar que el potencial registrado por el pHmetro corresponde a una eficiencia de prácticamente el 100% para los 3 valores de pH que comúnmente se utilizan en la calibración rutinaria de medición del sistema potenciométrico.

El valor de potencial teórico (E_v) se calcula a partir de la pendiente de la función respuesta de potencial y el pH operacional ^[24] a 25°C:

Esto significa que el potencial leído en el pHmetro para un buffer de pH 7 idealmente corresponde a 000 0 mV.

La poca diferencia puede estar en la resolución del instrumento de medición. El pHmetro utilizado en el experimento tiene una resolución de 1 mV. Si se utilizara un pHmetro con una resolución de 0.1 mV se hubiera podido evaluar con mayor precisión la eficiencia de la medición de potencial para los valores de pH 4 y 10.



Calibración del sistema (pHmetro+electrodo) con soluciones de referencia

El proceso de calibración del sistema, utilizando un electrodo combinado de vidrio, se efectuó a través de 3 soluciones buffers certificadas (4.00, 7.00, 10.00). Los resultados se presentan en la tabla No 2.

Tabla No 2: Potencial leído para soluciones buffers pH 4.00, 7.00, 10.0

<i>pH</i>	<i>E1</i>	<i>E2</i>	<i>E3</i>	<i>E4</i>	<i>E5</i>	\bar{E}_{prom}	S^2
4.00	166	168	168	168	167	167.75	0.894
7.00	-7	-6	-6	-7	-6	-6.25	0.300
10.00	-182	-178	-183	-183	-182	-181.5	4.3

El análisis de regresión lineal ponderado por mínimos cuadrados ^[41] arroja los resultados que se muestran en la Tabla No 3.

Tabla No 3: Resultados del análisis de regresión lineal a 25°C.

<i>Pendiente(b₁)</i>	<i>Sb₁</i>	<i>Intercepto(b₀)</i>	<i>Sb₀</i>	<i>Var. Residual</i>	r^2
-58.208	0.15146	400	1.0007	0.155	0.9999

Se puede observar una buena linealidad, 99.99 % en el coeficiente de determinación r^2 . No obstante, la pendiente difiere del valor teórico. Esto se verifica a través de la siguiente prueba estadística ^[41]:

$$z_c = \frac{|b_1 - \beta_1|}{S_{b_1}} > 1.96 \quad (13)$$

Donde $b_1 = 58.208$, $S_{b_1} = 0.15146$ y $\beta_1 = 59.16$.

El valor de z_c es de 6.286, mayor que 1.96. Lo que confirma la hipótesis anterior.



Esto significa que la eficiencia del electrodo no es 100% y se puede calcular, de acuerdo a la siguiente expresión a 25 °C:

$$P_{25}\% = \frac{b_1}{\beta_1} 100 \quad (14)$$

La eficiencia del electrodo es 98.39 %. Si tomamos en cuenta que la corrección de la pendiente que se puede efectuar en los pHmetros oscila entre el 80 al 105% ^[1], dependiendo del fabricante, podemos afirmar que el electrodo tiene muy buena respuesta.

Verificación de la calibración del sistema potenciométrico

Con el objeto de verificar la calibración del sistema potenciométrico, se hicieron lecturas repetidas de pH para las soluciones buffers 4.00, 7.00 y 10.00. Los resultados se presentan en la Tabla No 4.

Tabla No 4: Lecturas de pH a diferentes buffers, promedio y varianzas.

Buffers	pH ₁	pH ₂	pH ₃	pH ₄	pH ₅	\overline{pH} (Promedio)	S ² _{pH} (Varianza)
4.00	4.03	4.01	4.02	4.03	4.03	4.02	8.0E-5
7.00	7.00	7.01	7.00	6.99	7.00	7.00	5.0E-5
10.00	9.98	9.99	10.08	10.06	10.05	10.03	1.2E-3



Los resultados de la regresión son:

Tabla N° 5. Resultados del análisis de regresión ponderada a 25°C

Parámetro	Valores
b ₀	3.51E-2
b ₁	0.9955
Sb ₀	0.0286
Sb ₁	0.0046
r ²	0.9999
(S _{X/Y}) ² residual	1.6E-4

La calibración es buena si $b_0 = \beta_0$ y $b_1 = \beta_1$.

Para verificar esta hipótesis, se aplica la prueba z y debe cumplirse que:

$$z_c = \frac{|b_i - \beta_i|}{Sb_i} < 1.96 \quad (15)$$

Donde $i = 0, 1$ indicando el intercepto y la pendiente.

Los resultados se presentan a continuación:

Tabla N° 6, Resultados de la prueba de hipótesis.

Parámetro	Valores de b ₀ y b ₁ (Regresión)	Valores de β ₀ y β ₁ (teórico)	z _c
b ₀	3.51E-2	0	1.23
Sb ₁	0.9955	1	0.97

En ambos casos se puede ver que $z_c < 1.96$ lo que indica que la calibración es excelente. A pesar que el número de puntos de la recta de calibración es solamente 3 existe muy buena precisión en el modelo de calibración. Esto se verifica en el RSD% ($=100 S_{x/y} / \rho \bar{H}$) del modelo 0.18%, si se compara con un valor de referencia máxima de 1%.



V.2 Evaluación de la repetibilidad.

Para comprobar que los resultados de las mediciones son repetibles a través del tiempo se procedió a medir el pH de tres soluciones buffer (4.00, 7.00, 10.0) a 25°C durante 5 días consecutivos, realizando 5 réplicas de la lectura por cada día; los resultados se pueden observar en la tabla No 7.

Tabla No 7, Resultados de las lecturas de las soluciones buffer pH 4.00, 7.00 y 10.00 a 25°C.

pH _B	Dia 1	Dia 2	Dia 3	Dia 4	Dia 5
	4.01	4.02	4.00	4.00	4.00
	4.00	4.02	4.00	4.01	4.00
	3.98	4.00	4.00	4.00	3.98
	4.01	3.99	3.98	4.00	3.98
	4.01	4.02	4.00	4.01	4.00
\bar{X}	4.002	4.01	3.996	4.004	3.992
varianza	0.0002	0.0002	8E-05	3E-05	0.0001
	7.02	7.02	7.00	7.01	7.00
	7.02	7.02	7.00	7.00	7.00
	7.02	7.01	6.97	7.00	7.01
	7.02	7.01	7.00	7.00	6.98
	6.97	7.01	7.00	7.05	7.00
\bar{X}	7.010	7.014	6.994	7.012	6.998
varianza	0.0005	3.0E-5	0.0002	0.0005	0.0001
	10.05	10.1	10.05	10.03	10.05
	10.0	10.01	10.00	10.03	10.03
	10.04	10.0	10.05	10.05	10.00
	10.03	10.05	10.01	10.05	10.03
	10.05	10.01	10.05	10.01	10.05
\bar{X}	10.034	10.034	10.032	10.034	10.032
varianza	0.0004	0.0017	0.0006	0.0003	0.0004



La repetibilidad de estos resultados se evaluó por medio de las varianzas; para ello se utilizó el test de Bartlett^[33] por medio del cual podemos saber si las varianzas de las series de resultados son iguales o diferentes, tomando como criterio que si el parámetro de Bartlett M es menor que el valor de chi-cuadrada χ^2 de la tabla estadística para n-1 grados de libertad y un 95% de confianza, podemos afirmar que las varianzas son iguales en caso contrario estas son diferentes.

Tablas No 8, Resultados del test de Bartlett al 95% de nivel de confianza^[10]

PH 4.00				PH 7.00				PH 10.0			
M	χ^2	gL	N.C	M	χ^2	gL	N.C	M	χ^2	GL	N.C
9.19	9.49	4	95%	8.86	9.49	4	95%	5.81	9.49	4	95%

Como se puede observar en la tabla anterior para todos los valores de pH (4.01, 7.00, 10.0) el parámetro de Bartlett "M" es menor que el valor de χ^2 por lo que podemos afirmar que las varianzas son iguales en todos los casos, es decir existe buena repetibilidad en los resultados de las mediciones de pH.

Además de evaluar la repetibilidad de los resultados por medio de las varianzas se evaluó también utilizando el ANOVA de 1 factor para observar si existen diferencias significativa entre la media de los cinco días.

Para saber si existen diferencias entre las medias de los cinco días se calculó el valor de "F"(Fisher) para cada uno de las series pH (ver anexos), y se comparó con el valor de F de las tablas estadísticas para un nivel de confianza del 95%; estos valores se muestran en la siguiente tabla No 9.



Tabla No 9, Resultados del ANOVA de un factor^[10] (ver anexos No 1, 2, 3)

pH _{Buffer}	Fuente de variaciones	S.C.	G.L.	C.M.	F _c	F _{0.95}
	Entre días(ED)	0.00098	4	0.00025	2.05	2.87
	Residual(r)	0.00240	20	0.00012		
	Entre días(ED)	0.00161	4	0.00040	1.55	2.87
	Residual(r)	0.00520	20	0.00026		
	Entre días(ED)	0.00292	4	0.00073	1.47	2.87
	Residual(r)	0.00988	20	0.000494		

Como se puede observar para todos los casos los valores obtenidos para F calculado son menores que los valores de F de tabla a un nivel de confianza de 95%, por lo que podemos afirmar que las medidas de los tres pH estudiados son iguales o no existe diferencia significativa entre ellas durante los cinco días consecutivos por lo que podemos decir con toda seguridad que estos resultados tienen muy buena repetibilidad.

La repetibilidad se evalúa con la varianza residual (CM_r) y se expresa como RSD%, según la siguiente expresión.

$$RSD\% = \frac{\sqrt{CM_r}}{\bar{X}} * 100 \quad (16)$$

Donde CM_r es la cuadrática media de la residual, \bar{X} es la media general. Por tanto, la repetibilidad para la medición de las diferentes soluciones buffer son las siguientes:

Tabla N° 10, valores de RSD% de cada pH medido.

pH _B	RSD%
4.00	0.3
7.00	0.2
10.00	0.2

Estos valores indican una excelente precisión < 1%. *Cartas de control* ^[33,43]



Con el fin de controlar la repetibilidad de las mediciones es necesario elaborar cartas de control. Para elaborar las cartas de control se calcula los límites a un nivel de confianza del 95%.

El límite central es la media global \bar{X} es:

$$\bar{X} = \frac{\sum \left(\frac{x_i}{n_i} \right)}{q} = L.C. \quad (17)$$

Donde q es el número de días.

La desviación estándar es la global obtenida a partir de las varianzas de repetibilidad (CM_r) y de la precisión intermedia (CM_{ED}):

$$\text{pH 7: } S = \sqrt{CM_r^2 + CM_{ED}^2} = 0.0177, \text{ pH 4: } S = \sqrt{CM_r^2 + CM_{ED}^2} = 0.0128,$$

$$\text{pH 10: } S = \sqrt{CM_r^2 + CM_{ED}^2} = 0.0271$$

El límite superior e inferior se calcula por:

$$LS_3 = LC + 3S$$

$$LS_2 = LC + 2S$$

$$Li_3 = LC - 3S$$

$$Li_2 = LC - 2S$$



Los valores de los límites se presentan en la siguiente tabla:

Tabla No11, valores de los límites de confiabilidad para las cartas de control de cada pH.

pH _{Bo}	L.C.	LS ₂	LS ₃	Li ₂	Li ₃
4.01	4.0008	4.0265	4.0395	3.975	3.962
7.00	7.0056	7.0490	7.0587	6.970	6.952
10.00	10.034	10.082	10.106	9.986	9.962

Las figuras 1,2 y 3 representan las cartas de control para llevar el control de calidad de la repetibilidad en la medición de pH en el rango de 4 a 10, Los puntos son las medias de cada día.

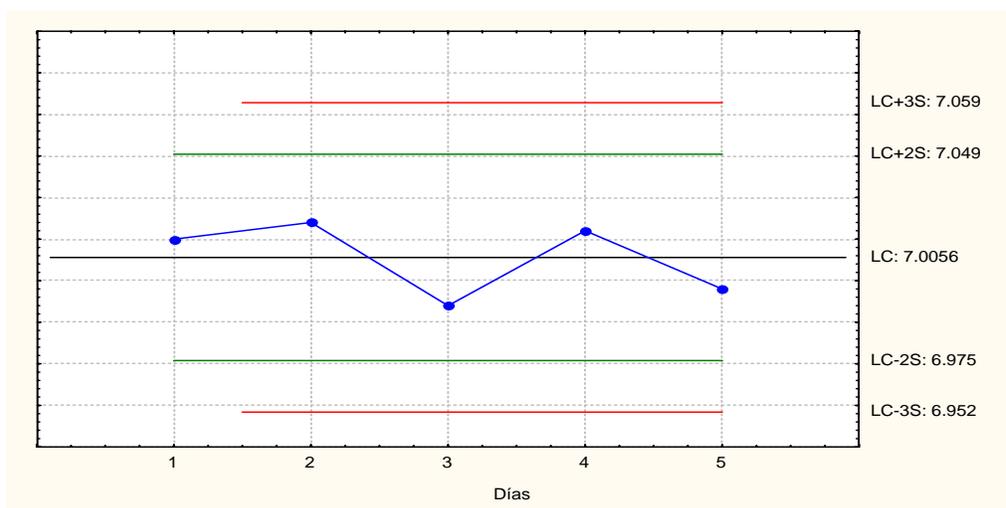


Figura No 1, La carta de control realizada durante cinco días consecutivos para el buffer pH 7.00

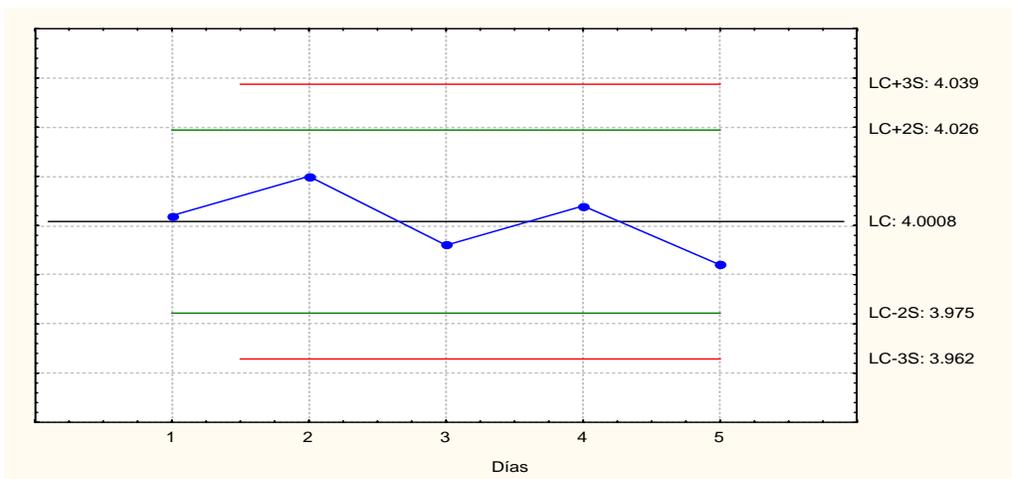


Figura No 2, La carta de control realizada durante cinco días consecutivos para el buffer pH 4.00.

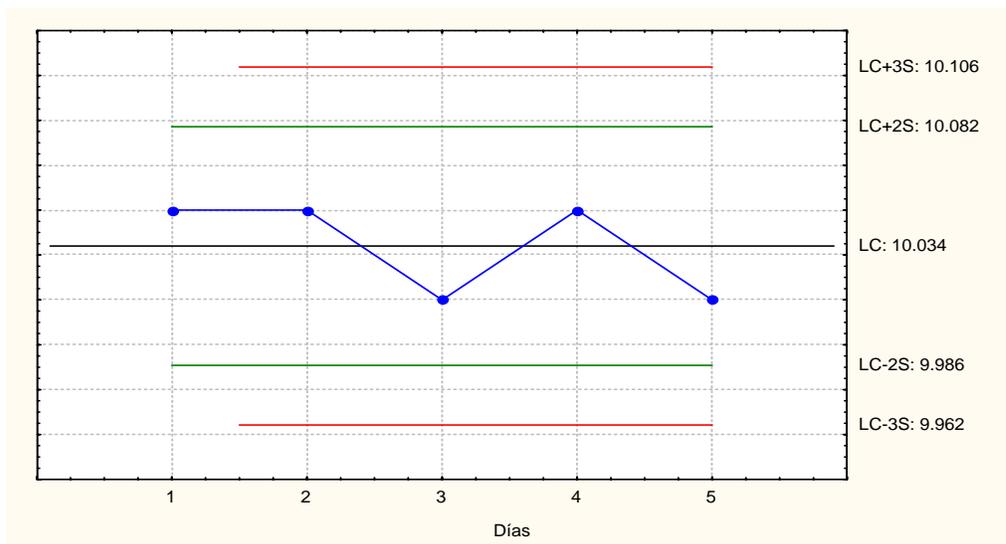


Figura No 3, La carta de control realizada durante cinco días consecutivos para el buffer pH 10.0.



V.3 Estimación de la incertidumbre total en la medición de pH

1. Estimación del pH_{iso} y el pH_0 a 25°C

El pH donde los potenciales son iguales y no dependen de la temperatura se denomina pH_{iso} . Para evaluar este pH fue necesario medir el potencial de soluciones buffers (trazables con NIST) a diferentes temperaturas (25°C y 35°C para el presente estudio) y luego se aplicó un análisis de regresión lineal con el fin de obtener las rectas y evaluar su intersección. El modelo de calibración a 25 °C ya fue evaluado anteriormente, por tanto, en este punto se presentarán los resultados obtenidos a 35 °C. La tabla N° 4 muestra las réplicas de los valores de potencial (en mV) para soluciones buffers de pH: 4.00, 7.00 y 10.00.

Tabla No 12: Valores de potencial a 35 °C para diferentes pH, promedio y varianzas para cada buffer.

<i>pH</i>	<i>E1</i>	<i>E2</i>	<i>E3</i>	<i>E4</i>	<i>E5</i>	<i>E prom.</i>	<i>Varianza</i>
4	177	176	180	180	178	178.2	3.5
7	-3	-3	-2	-3	-2	-2.6	0.3
10	-191	-188	-187	-188	-187	-188.2	2.7

Los resultados del análisis de regresión lineal ponderado son los siguientes:

Tabla No13: Resultados del análisis de regresión lineal a 35°C.

Pendiente(b_1)	Sb_1	Intercepto(b_0)	Sb_0	Var. Residual	r^2
424	1.251	61.01	0.168	0.511	0.999



Tabla No 14: Lecturas de pH a diferentes buffers, promedio y varianzas.

Buffers	pH ₁	pH ₂	pH ₃	pH ₄	pH ₅	\bar{pH} (Promedio)	S ² _{pH} (Varianza)
4.00	4.03	4.01	4.02	4.03	4.03	4.02	8.0E-5
7.00	7.00	7.01	7.00	6.99	7.00	7.00	5.0E-5
10.00	9.98	9.99	10.08	10.06	10.05	10.03	1.2E-3

Tabla No 15: Resultados del análisis de regresión ponderada a 35°C.

Parámetro	Valores
b ₀	3.51E-2
b ₁	0.9955
Sb ₀	0.0286
Sb ₁	0.0046
r ²	0.9999
S _{x/y} ²	1.6E-4

El modelo ajustado a 35°C (308.15 °K) será:

$$E_{35} = 424 - 61.015054 \text{ pH} \quad (18)$$

El modelo ajustado a 25°C (298.02 °K) estimado anteriormente es el siguiente:

$$E_{25} = 400 - 58.208 \text{ pH} \quad (19)$$

El valor del pH_{iso} se calcula al igualar las ecuaciones (18) y (19) con respecto al pH.

$$pH_{iso} = 8.54$$



Este valor se puede observar en la gráfica de la figura 7, donde se señala este valor. Al mismo tiempo se puede observar que el pH al cual el potencial es 0.000 volts o pH_0 a 25°C es diferente de 7. Si se resuelve la ecuación correspondiente a esta temperatura se tiene que: El valor de pH_0 se calcula usando la ecuación (19).

$$pH_0 = 6.87$$

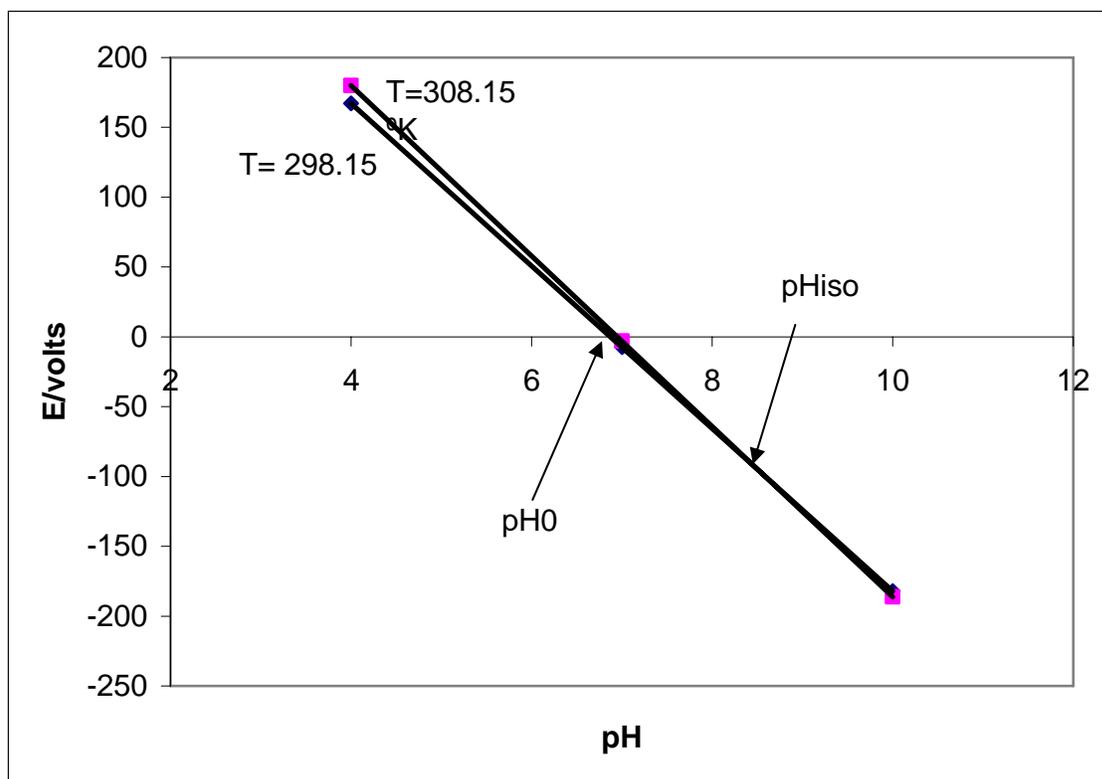


Figura 4: Curvas de calibración de pHmetro a 25°C y 35°C.

Tanto el pH_0 y el pH_{iso} deberían ser 0.000 volts. Los fabricantes de los electrodos de vidrio diseñan la membrana del vidrio para que el electrodo proporcione 0.000 volts cuando se introduce en un buffer de pH 7.00. A 25 °C este punto es también denominado pH_0 . No obstante, existe una diferencia de potencial entre estos dos pH, lo cual se debe que hay un potencial de asimetría^[15] en los electrodos de vidrio (gradiente de potencial de la membrana entre dos soluciones de idéntico pH. El valor de potencial de asimetría experimental se calcula de la diferencia de $pH_0 - pH_{iso}$: $\Delta E = 0.05916 (6.87 - 8.54) = -98mV$.



Esto significa que la calidad del electrodo está en minimizar esta diferencia. En el presente estudio el electrodo utilizado presenta estas características. Sin embargo, no todos los electrodos se comportarán de igual manera. De un electrodo a otro, inclusive en el mismo lote de fabricación, existen diferencias. Por eso es necesario que antes de usar un electrodo se le debe caracterizar, evaluando el pH_{iso} y el pH_0 para luego estimar la incertidumbre en las mediciones de pH de soluciones de ensayo.

V.3.2 Deducción del modelo.

Por acuerdo internacional la diferencia de pH entre dos soluciones X y B de manera operacional con base a un procedimiento para realizar experimentalmente la determinación es simplemente la medida de fuerza electromotriz (fem), E, de dos celdas con el mismo electrodo de referencia, el mismo puente salino de KCl y en las mismas condiciones de temperatura y de presión del gas Hidrogeno (T= 298.15 °K, 1 atm de presión).

$$E_X = E_v - \frac{RT}{F} pH_X \quad (20)$$

$$E_P = E_v - \frac{RT}{F} pH_P \quad (21)$$

En donde E_X, E_P es la fuerza electromotriz de las celdas conteniendo las soluciones " X " y " B " representando la solución problema y el Buffer respectivamente, expresadas en voltios, y E_v representa un valor de potencial constante característico del electrodo de vidrio.

Como se dijo anteriormente, cuando se construyen los electrodos de vidrio se tiene en cuenta que el diseño proporcione un $pH_{iso} = 7.00$ que corresponde a $E = 0.00$ voltios. La desviación del valor cero, corresponde al potencial de asimetría del electrodo, esto sugiere como hipótesis que el pH_{iso} debe ser igual al pH donde el potencial es cero (pH_0).



En realidad estos dos pH no son iguales al variar la temperatura, por tanto siempre existe un error sistemático ΔE que debe tomarse en cuenta en el modelo matemático para la medición de pH.

La calibración del pHmetro con el electrodo de vidrio se realiza utilizando un buffer de pH 7.00 (dependiendo del fabricante este valor podría variar ligeramente del valor 7.00). De las ecuaciones 5 y 6 se obtiene el pH operacional de medida de una solución problema (solución X), el cual tiene la siguiente expresión a 25°C.

$$pH_x = pH_B + \frac{E_B - E_X}{0.05916} \quad (22)$$

Puesto que el pH_B debe corresponder teóricamente al pH_{iso} y E_B debe ser cero voltios, entonces la expresión anterior se convierte en la siguiente expresión a una temperatura de 25°C.

$$pH_x = pH_{iso} + \frac{-E_X}{0.05916} \quad (23)$$

Si se toma la eficiencia del electrodo P_{25} (relación entre la pendiente práctica con respecto a la teórica), se tiene que:

$$pH_x = \frac{-E_X}{0.05916 * P_{25}} \quad (24)$$

Tomando en cuenta que existe un error sistemático ΔE en la medición del potencial E_X , debido a la diferencia de potencial real entre pH_0 y pH_{iso} , la ecuación se convierte en una nueva expresión:

$$pH_x = pH_{iso} + \frac{\Delta E - E_X}{0.05916 * P_{25}} \quad (25)$$



Evaluación del ΔE

De acuerdo a la figura No 2 existe una diferencia que es $\Delta pH = pH_0 - pH_{iso}$, cada pH esta regido por la ecuación de Nernst.

$$E_{pH_0} = E_v - 0.05916pH_0 \quad (26)$$

$$E_{pH_0} = E_v - 0.05916pH_{iso} \quad (27)$$

De donde se deduce:

$$\Delta E = E_{pH_{iso}} - E_{pH_0} = (pH_0 - pH_{iso}) * 0.05916 * P_{25} \quad (28)$$

Donde P_{25} es el factor de corrección de la pendiente (eficiencia del electrodo).

Sustituyendo en la ecuación No 10, se obtiene el modelo matemático siguiente:

$$pH_x = pH + \frac{P_{25} * 0.05916 * (pH_0 - pH_{iso}) - E_x}{P_{25} * 0.05916 * T} \quad (29)$$

Si la medición se realiza a una temperatura diferente de 25°C, entonces la corrección se convierte en el modelo representado en la siguiente expresión.

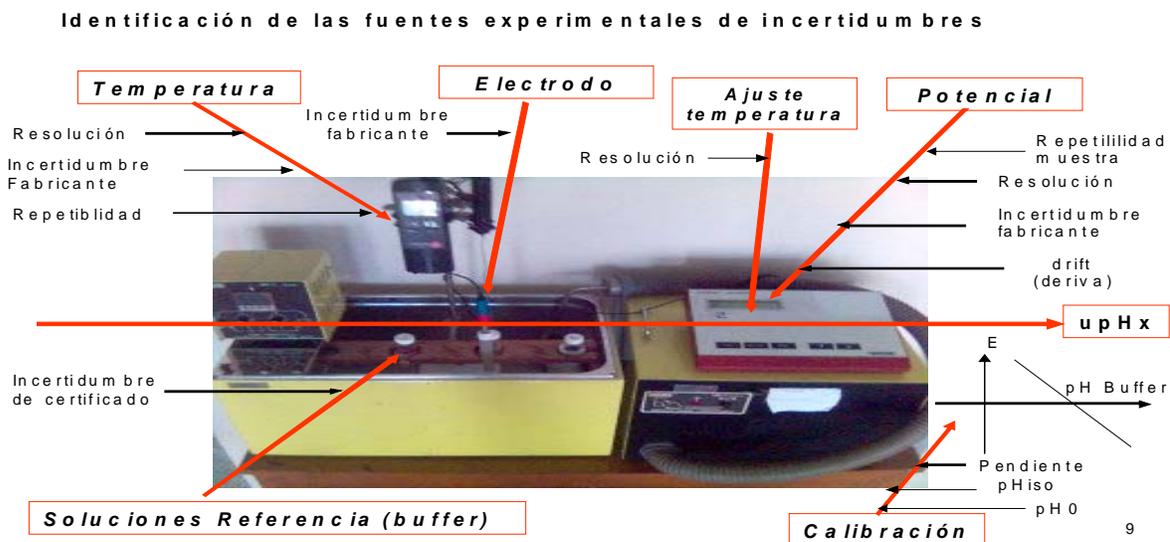
$$pH_x = pH_{iso} + \frac{[P_{25} * 0.05916 * (pH_0 - pH_{iso}) - E_x] * T_{25}}{P_{25} * 0.05916 * T_x} \quad (30)$$

Donde T_{25} es 298.15 °K, temperatura de calibración y T es la temperatura en que se mide la muestra.



V.3.2 Identificación de componentes de la incertidumbre

Las fuentes de incertidumbre para los diferentes parámetros del modelo se presentan en la siguiente figura.



Los diferentes componentes de la incertidumbre en forma más ordenada y acorde con el modelo matemático se pueden ver en el diagrama de causa-efecto para la medición de pH de la figura 5.

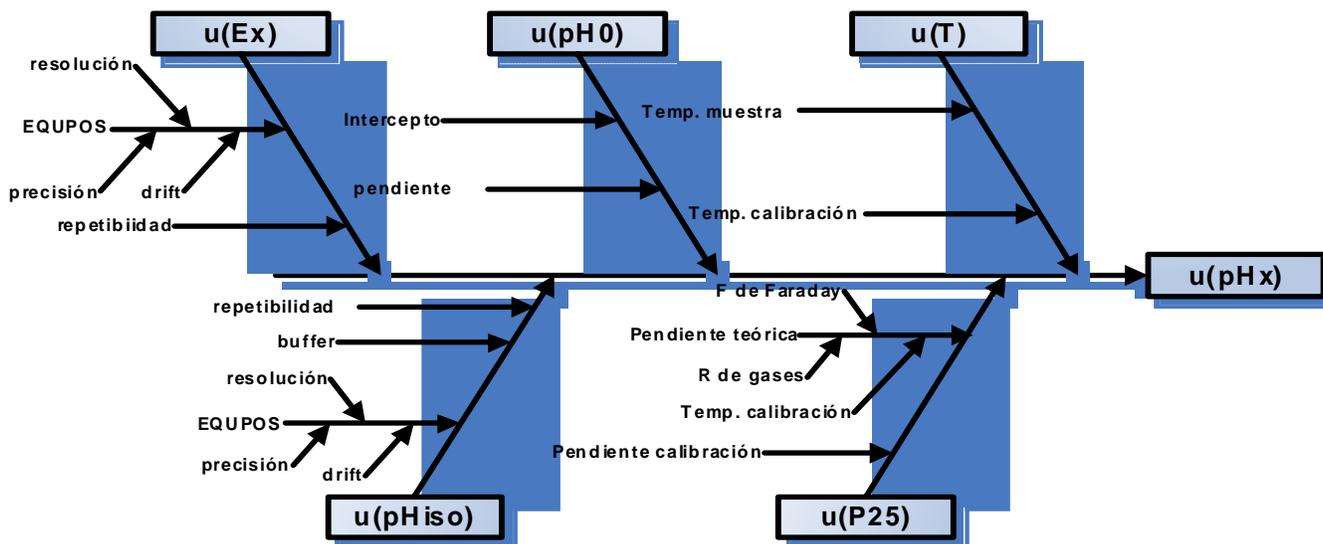


Figura5: Componentes de las incertidumbres



V.3.3 Cuantificación de los componentes de la incertidumbre

a) incertidumbre del pHiso

La incertidumbre del pHiso tiene tres componentes, la del Buffer, la resolución del instrumento (pHmetro y electrodo) y la repetibilidad. A continuación se evalúa la incertidumbre estándar de cada componente.

- Estimación de la incertidumbre estándar de pH del Buffer (u_{Buffer})

Los certificados del Buffer pH 7.00 declara una incertidumbre expandida de +/- 0.02.

En este certificado se define el factor de cobertura $K=2$, por tanto

$$u_{\text{Buffer}} = \frac{0.02}{2} = 0.01$$

- Cálculo de la incertidumbre debida a la lectura del Instrumento (u_{Inst}):

Aquí existen 4 fuentes de incertidumbre, la resolución, la incertidumbre del fabricante y el Drift o deriva del pH en función del tiempo e incertidumbre especificado para el electrodo.

Las especificaciones del catalogo del pHmetro^[31], indican una resolución de 0.01pH. Se admite que la distribución es rectangular, por tanto la incertidumbre estándar es:

$$u_R = \frac{0.01}{2\sqrt{3}} = 0.003$$

El fabricante establece en las especificaciones del catalogo una "exactitud"(incertidumbre expandida) de +/- 0.01pH.

Asumimos que esta incertidumbre es producto de infinitas observaciones y por tanto se asume una distribución normal. La incertidumbre estándar se calcula dividiendo la incertidumbre expandida del fabricante entre el valor de Z característico para el 95% de confianza. Esto es:

$$u_F = \frac{0.01}{1.96} = 0.005$$



Por otro lado, la incertidumbre debido al Drift o variación de la lectura del pH en función del tiempo, generalmente en 12h. Para los pHmetros digitales^[1] con dos decimales de lectura, el Drift es $\Delta < 3\text{mv}/12\text{h}$ esto representa $< 0.05\text{pH}/12\text{h}$. Esta variación sigue una distribución rectangular y su incertidumbre estándar se expresa a continuación:

$$u_D = \frac{0.05}{2\sqrt{3}} = 0.015$$

Las especificaciones del fabricante para el electrodo establece una incertidumbre de +/- 0.02 pH, asumiendo una distribución normal se tiene

$$u_{el} = \frac{0.02}{1.96} = 0.010$$

La incertidumbre a la lectura del instrumento será la combinación de todas las anteriores:

$$u_{inst} = \sqrt{u_R^2 + u_F^2 + u_o^2} = 0.016$$

- Cálculo de la repetibilidad(S_r):

Para los casos anteriores las incertidumbres son del tipo B y para el siguiente caso se dice que es de tipo A^[22,23]. Si se toma como referencia la incertidumbre de la serie de mediciones efectuadas a pH 7.00 se tienen los siguientes resultados que se muestran en la Tabla No 16.

Tabla No 16, mediciones efectuadas a pH 7.00 a 25°C

No	pH
1	7.02
2	7.01
3	7.00
4	7.00
5	7.00
6	6.98
Media	7.006
Desviación estándar	0.013



La incertidumbre de repetibilidad es $u_r = \frac{S_r}{\sqrt{6}} = 0.005$

Si se combinan las incertidumbres se obtiene la incertidumbre estándar del pHiso

$$u_{pHiso} = \sqrt{u_{buffer}^2 + u_{inst}^2 + u_{Sr}^2 + u_{el}^2} = 0.022$$

Otra forma de evaluar la incertidumbre de pHiso es aplicando la ley de propagación de la incertidumbre a la función de intersección de las rectas de calibración a 25 y 35°C. Como estas rectas están basadas en tres puntos existe poca precisión en la evaluación de pHiso (ver anexos). Además, existe un rango o zona de potencial de poca precisión donde se intersectan las rectas a diferentes temperaturas debido al potencial de asimetría^[1].

b) Cálculo de la incertidumbre de pH₀ a 25°C

La incertidumbre de pH₀ se obtiene del modelo de calibración a 25°C. Como el potencial debe ser E₂₅= 0.000 voltios, se tiene la expresión siguiente, aplicando la ley de propagación de la incertidumbre^[23]:

$$pH_0 = \frac{b_0}{b_1}$$

$$u_{pH_0} = \sqrt{\left(\frac{\partial pH_0}{\partial b_0}\right)^2 u_{b_0}^2 + \left(\frac{\partial pH_0}{\partial b_1}\right)^2 u_{b_1}^2 + 2\left(\frac{\partial pH_0}{\partial b_0}\right)\left(\frac{\partial pH_0}{\partial b_1}\right) u_{b_0}^2 u_{b_1}^2 r_{(b_0,b_1)}} = 0.024$$

Donde, $u_{b_1} = \frac{S_{b_1}}{\sqrt{3}}$ y $u_{b_0} = \frac{S_{b_0}}{\sqrt{3}}$

Los valores de S_{b₀}, S_{b₁}, b₀ y b₁ se tomaron de la tabla No 2 para la recta de calibración con soluciones buffers y el índice de correlación entre las variables b₀ y b₁ r_(b₀,b₁)= - 0.9736.

c) Incertidumbre en la medición de potencial (u_{EX}) en una muestra de agua

La incertidumbre en la medición del potencial de la muestra E_X, tiene dos componentes, la instrumento (u_{inst}) y la de repetibilidad (u_r).



Cálculo de u_{inst}

Existen tres componentes en la incertidumbre de medición de E_X debido al instrumento: la resolución, la precisión o incertidumbre expandida ("exactitud", según el catalogo) y el Drift y la incertidumbre especificada para el electrodo de vidrio.

Para el pHmetro, la resolución es de 1 mv y la incertidumbre expandida reportada por el fabricante^[31] es de 1 mv y +/- 1mv respectivamente. El Drift o variación del potencial en 12h es < 3 mv^[1]. El electrodo presenta una incertidumbre de +/- 1mv. El cálculo de las incertidumbres estándares para cada uno se detalla en la siguiente Tabla No 17.

Tabla No 17, Datos y cálculos para la evaluación de u_{inst} .

Parámetro	Especificaciones	Distribución	Fórmula	Valor de incertidumbre	u_i^2
Resolución	1 mv	Rectangular	$u_R = \frac{a}{2\sqrt{3}}$	0.289	0.0835
Precisión	+/- 1mv	Normal	$u_{pr} = \frac{a}{1.96}$	0.510	0.2601
Drift en 12h	< 3mv	Rectangular	$u_D = \frac{a}{2\sqrt{3}}$	0.866	0.7499
Incertidumbre del electrodo	+/- 1mv	Normal $\gamma = 50$	$u_{el} = \frac{a}{1.96}$	0.510	0.2601

La fórmula para el cálculo de u_{inst} se presenta a continuación:

$$u_{inst} = \sqrt{u_R^2 + u_{pr}^2 + u_D^2 + u_{el}^2} \tag{31}$$

Sumando la ultima columna y extrayendo la raíz cuadrada se tiene:

$$u_{inst} = 1.16$$

Se observa que todos los componentes de la incertidumbre son de tipo B.



4 Incertidumbre debido a la Repetibilidad(u_r)

Esta incertidumbre está clasificada como de tipo A, pues resulta de una serie de observaciones. Los resultados de las mediciones del potencial de la solución muestra se presentan en la Tabla No 18.

Tabla No. 18: Medidas del pH de una muestra a 28 °C

Replicas(solución muestra)		
Mediciones	pH	mv
1	7.79	-46
2	7.71	-41
3	7.71	-42
4	7.72	-42
5	7.68	-40
6	7.73	-43
7	7.71	-41
8	7.66	-39
9	7.71	-42
media	7.71	-41.77
S_r	0.03	1.98
S^2	0.001	3.94

El valor de S_r es 1.98 y la incertidumbre estándar se calcula según:

$$u_r = \frac{S_r}{\sqrt{n_d}} = 0.66 \quad (32)$$

donde n_d (9) es número de réplicas.

5 Evaluación de uE_X

La combinación de las incertidumbres, da el valor de la incertidumbre en la medición del potencial E_X .

$$uE_X = \sqrt{u_{inst}^2 + u_r^2} = 1.33 \quad (33)$$

El valor de uE_X es 1.33.



d) Incertidumbre en la medición de temperatura de calibración a 25°C (uT25)

La medición de la temperatura se realiza en la solución muestra utilizando un termómetro calibrado, luego se ajusta la temperatura con el compensador automático del pHmetro, el cual también tiene una incertidumbre. Por tanto, se pueden distinguir dos fuentes de incertidumbre, la del termómetro y la del ajuste del pHmetro. La evaluación de estas incertidumbres se detallan a continuación.

6 Incertidumbre en la medición con el termómetro(uT1)

El termómetro utilizado (digital) tiene a su vez tres fuentes de incertidumbre: resolución, precisión y la repetibilidad. Los datos y cálculos se resumen en la Tabla No 19.

Tabla No 19, Datos para el cálculo de la incertidumbre del termómetro

	Especificaciones a	Distribución	Formula	u _i	u _i ²
Resolución	0.1°C	Rectangular	$u_R = \frac{a}{2\sqrt{3}}$ $\nu = \infty$	u _r =0.0288	8.33E-4
Precisión	± 0.1°C	Normal	$u_{pr} = \frac{a}{1.96}$ $\nu = 50$	u _{pr} =0.051	0.0026
Repetibilidad	S _r = 0.070	T-student	$u_r = \frac{S_r}{\sqrt{n}}$ $\nu = 9$	u _r =0.02134	0.000456

Obtenidos por repetición de la medición de la temperatura: 24.8, 24.8, 24.9, 24.8, 24.9, 25.0, 24.9, 24.8, 24.9, 24.9. El promedio en °K es 298.02 y la desviación estándar es 0.0675

La incertidumbre uT₁ se expresa como:

$$uT_1 = \sqrt{u_R^2 + u_{pr}^2 + u_r^2} = 0.0627 \tag{34}$$

Este valor se da en grados Kelvin (K).



- *incertidumbre en el ajuste de temperatura del pHmetro (u_{T_2})*

Las especificaciones del pHmetro establecidas por el fabricante ^[31], declara un valor de resolución igual a 1°C. Esto significa que la incertidumbre estándar sigue una distribución rectangular. Por tanto:

$$u_{T_1} = \frac{1}{2\sqrt{3}} = 0.029$$

- *Estimación de u_{T_25}*

La incertidumbre combinada en la medición de la temperatura de los dos equipos es la siguiente:

$$u_{T_{25}} = \sqrt{u_{T_1}^2 + u_{T_2}^2} = 0.2621 \quad (35)$$

e) Incertidumbre en la corrección de la pendiente a 25°C ($u_{P_{25}}$)

La eficiencia del electrodo o "spam", debe introducirse en el modelo, denominado corrección de la pendiente la cual se simboliza por P_{25} . Este factor de corrección se calcula dividiendo el valor de la pendiente experimental (b_1) entre el valor teórico a la calibración de 25°C (298.02°K).

$$P_{25} = \frac{b_1}{\left(\frac{RT}{F}\right) * \ln 10 * 100} = \frac{b_1}{b_{1T}} \quad (36)$$

Donde R es la constante de los gases ^[38] 8.31441 J/mol k; T es en grados kelvin y F es la constante de Faraday ^[38] 96484.56 C/mol. Los valores entre paréntesis indican la desviación estándar. Las incertidumbres de las mediciones de temperatura de calibración tomadas por el termómetro digital, ya fueron calculadas anteriormente. El promedio es 298.02 °K. Con una incertidumbre estándar $u_{T_{25}} = 0.2621$.



- **Cálculo de la incertidumbre en la pendiente experimental ub_1 .**

La incertidumbre experimental, se obtiene a partir de la desviación estándar de la recta de regresión para la calibración con soluciones buffers (ver Tabla No 3).

$$ub_1 = \frac{S_{b1}}{\sqrt{n}} = 0.08512 \quad (37)$$

Donde n es el número de puntos de la recta de calibración.

9 Cálculo de la incertidumbre de la pendiente teórica (ub_{1t})

La función es la siguiente:

$$b_1 = \frac{RT * \ln 10}{F} * 1000 \quad (38)$$

Aplicando la ley de la propagación de la incertidumbre:

$$ub_1^2 = \left(\frac{\partial u_{b1t}}{\partial R} \right)^2 u_R^2 + \left(\frac{\partial u_{b1t}}{\partial T_{25}} \right)^2 u_T^2 + \left(\frac{\partial u_{b1t}}{\partial F} \right)^2 u_F^2 \quad (39)$$

Resolviendo se llega a la siguiente expresión^[17]

$$u_{b1t} = b_{1t} \sqrt{\left(\frac{u_R}{R} \right)^2 + \left(\frac{u_T}{T_{25}} \right)^2 + \left(\frac{u_F}{F} \right)^2} \quad (40)$$

La incertidumbre de cada componente se detalla a continuación:

Tabla No 20, Resultados de las varianzas de los valores de R y F.

Parámetro	Valor [38]	S ²
R	8.31441	6.76 10 ⁻⁸
F	96484.56	0.27

La incertidumbre en R es:

$$u_R = \frac{S}{\sqrt{10}} = \frac{(0.00026)}{\sqrt{10}} = 8.2210^{-5} J / mol^{\circ}K \quad (41)$$



Se toma el valor de 10 mediciones experimentales.

La incertidumbre de T_{25} medida anteriormente digital es:

$$u_{T_{25}} = 0.06236 \text{ } ^\circ\text{K}$$

La incertidumbre en F es:

$$u_F = \frac{2.7 * 10^{-6}}{\sqrt{10}} = 9 * 10^{-7} \text{ C / mol}$$

La incertidumbre en la pendiente teórica es:

$$u_{b_{it}} = (59.144) (0.00021) = 0.012$$

El valor de $u_{P_{25}}$ calcula usando la siguiente ecuación, despues de calcular el valor de P_{25} .

$$u_{P_{25}} = P_{25} \sqrt{\left(\frac{u_{b1}}{b1}\right)^2 + \left(\frac{u_{b_{it}}}{b_{it}}\right)^2} \quad (42)$$

El valor de P_{25} calcula usando la ecuación(36).

$$P_{25} = \frac{58.208}{59.144} = 0.9842$$

Por lo tanto, sustituyendo ste valor de P_{25} y el valor de b_1 (tabla N°3), se obtiene:

$$u_{P_{25}} = 0.9842 \sqrt{\left(\frac{0.08512}{58.208}\right)^2 + \left(\frac{0.012}{59.144}\right)^2}$$

$$u_{P_{25}} = 0.00145$$

F) Incertidumbre en la medición de la temperatura (u_{TX}) de la muestra de agua.

Las fuentes que afectan la incertidumbre en la medición de la temperatura son las especificadas en el termómetro y la repetibilidad. Por tanto, la expresión de la incertidumbre T_X es:

$$u_{Tx} = \sqrt{u_T^2 + u_r^2}$$

u_T^2 se calcula con la resolución y la precisión de la tabla No 19:

$$u_T^2 = 8.33E-4 + 2.6E-3 = 0.0043$$



Los resultados de 10 mediciones de la temperatura de la muestra de agua son:

T°C: 28.1, 27.8, 27.9, 27.8, 27.9, 28.0, 28.0, 27.9, 27.8, 28.0.

El promedio y la desviación estándar en °K son 301.07 y 0.103 respectivamente.

La incertidumbre estándar de repetibilidad es:

$$u_r = \frac{0.103}{\sqrt{10}} = 0.0596$$

Sustituyendo en la expresión de u_{TX} , se tiene un valor de:

$$u_{TX} = 0.081$$

5. Combinación de las Incertidumbres

a) *Aplicación de la ley de la propagación de la incertidumbre.*

El modelo matemático deducido anteriormente se puede escribir como.

$$pH_X = pH_{iso} + \frac{[P_{25} * b_{1t} * (pHo - pH_{iso}) - E_X] * T_{25}}{P_{25} * b_{1t} * T_X} \quad (43)$$

Las variables ya han sido definidas anteriormente.

La ley de la propagación de la incertidumbre se expresa en función de los coeficientes de sensibilidad^[20-22] (ver derivación en anexo 3), según la siguiente ecuación:

$$upH_X = \sum c_i^2 u_{xi}^2 + 2 \sum \sum c_i c_k u_{(xi,xk)} \quad (44)$$

Asumiendo que no existe correlación entre las variables del modelo, el segundo término llamado covarianza desaparece, y la ecuación se simplifica a:



$$u_{pHx}^2 = \sum c_i^2 u_{xi}^2 \quad (45)$$

Donde c_i son las derivadas parciales para cada variable:

$$c_i = \left(\frac{\partial pH_x}{\partial x_i} \right) \quad (46)$$

u_{xi} es la incertidumbre estándar de cada variable.

Por tanto:

$$u_{pH_x}^2 = \left(\frac{\partial pH_x}{\partial pH_{iso}} \right)^2 u_{pH_{iso}}^2 + \left(\frac{\partial pH_x}{\partial pH_{bt}} \right)^2 u_{pH_{bt}}^2 + \left(\frac{\partial pH_x}{\partial pH_{p25}} \right)^2 u_{pH_{p25}}^2 + \left(\frac{\partial pH_x}{\partial pH_{pH_0}} \right)^2 u_{pH_0}^2 + \left(\frac{\partial pH_x}{\partial E_x} \right)^2 u_{E_x}^2 + \left(\frac{\partial pH_x}{\partial T_{25}} \right)^2 u_{T_{25}}^2 + \left(\frac{\partial pH_x}{\partial T_x} \right)^2 u_{T_x}^2 \quad (47)$$

b) *Cálculo de los coeficiente de sensibilidad*

Los coeficientes de sensibilidad se evaluaron con el programa de cálculo formal MAPLE.

$$c_{pH_{iso}} = 1 - \frac{T_{25}}{T_x} \quad (48)$$

$$c_{pH_0} = \frac{T_{25}}{T_x} \quad (49)$$

$$c_{E_x} = -\frac{T_{25}}{b_{lt} * P_{25} * T_x} \quad (50)$$

$$c_T = -\frac{[P_{25} b_{lt} (pH_0 - pH_{iso}) - E] T_{25}}{b_{lt} * P_{25} * T_x} \quad (51)$$

$$c_{P_{25}} = \frac{(pH_0 - pH_{iso}) T_{25}}{P_{25} T_x} - \frac{[P_{25} b_{lt} (pH_0 - pH_{iso})] T_{25}}{P_{25}^2 * b_{lt}^1 * T_x} \quad (52)$$



$$cT_{25} = \frac{P_{25}b_{1t}(pH_0 - pH_{iso}) - E_X}{P_{25} * b_{1t} * T_X} \quad (53)$$

$$cb_1 = \frac{(pH_0 - pH_{iso})T_{25}}{b_1 * T_X} - \frac{T_{25}[P_{25}b_{1t}(pH_0 - pH_{iso}) - E_X]}{P_{25} * b_{1t}^2 * T_X} \quad (54)$$

Los valores numéricos de estos coeficientes se presentan más adelante tabla No 11

c. Presupuesto de la incertidumbre

La siguiente tabla resume todos los parámetros, su incertidumbre estándares, los coeficientes de sensibilidad y el índice de contribución de cada componente de la incertidumbre.

Tabla No 21: Presupuesto de la incertidumbre en la medición del pH.

Parámetro	Valor x _i	u _{xi}	c _{Xi}	cx _i u _{xi}	cx _i ² u _{xi} ²	Ind %
pH _{iso}	8.54	0.022	0.016922	0.00022	4.97E-08	0.43858775
pH _o	6.87	0.0240	0.983077	0.02376	1.92E-04	47.3674767
P ₂₅	0.9842	0.0014	0.718075	-0.00104	1.10E-06	2.0733239
T ₂₅ /°K	298.02	0.2621	-0.00319	-0.00083	6.88E-07	1.65467196
T _X /°K	301.07	0.0810	0.003145	0.000254	6.43E-08	0.50636949
b _{1t}	-0.059144	0.00012	-11.9711	-0.001441	2.08E-06	2.87274975
E _X /V	-0.04177	0.00133	-16.8577	-0.022616	5.12E-04	45.0868204
			∑ →	0.050161	0.00108	100

El índice de contribución se calcula por la siguiente expresión:



$$Ind\% = \frac{\sum |c x_i u_{x_i}|}{\sum c x_i u_{x_i}} * 100 \quad (55)$$

Si se realiza un diagrama de barra para Ind% en función de los parámetros y las sumas acumuladas se obtiene el Diagrama de Pareto. La figura 5 representa este diagrama, donde se puede observar que los parámetros pH0 y Ex son los que más contribuyen (más de 90%) a la incertidumbre en la medición de pH en la muestra de agua. Si se asume que la influencia es considerable tomando como referencia el 80%, se puede ver que basta tomar en cuenta solamente los componentes de las incertidumbres del pH0 y Ex para estimar la incertidumbre total de pHx.

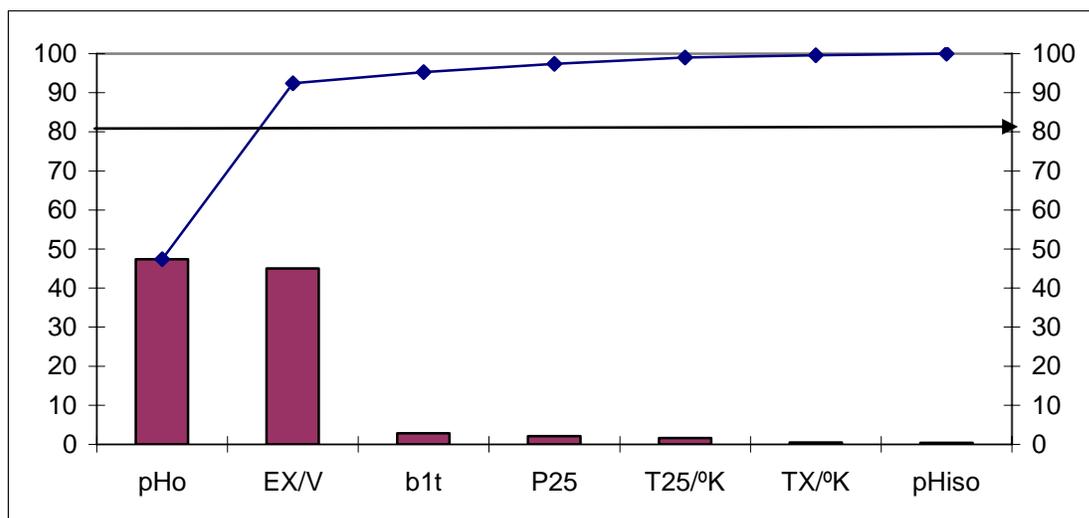


Figura 5, Diagrama de Pareto de las contribuciones de las incertidumbres.

d. Cálculo de la incertidumbre combinada upH_x .

Ya se ha visto que la expresión de la propagación de la incertidumbre es:

$$upH_x = \sqrt{\sum c_i^2 u_{x_i}^2} \quad (56)$$

Si se suma la sexta columna de la tabla No 21 y se extrae la raíz cuadrada se obtiene la estimación de la incertidumbre en la medición de pH_x:



$$u_{pH_x} = 0.033$$

6. Evaluación de la incertidumbre expandida U_{pH} .

Para evaluar la incertidumbre expandida es necesario seleccionar el factor de cobertura k .

De acuerdo a la guía de la expresión de la incertidumbre de la Nist^[22], el valor de k puede seleccionarse según a las siguientes distribuciones.

k	Tipo de distribución
2	Distribución normal al 95% de nivel de confianza
$t_{p,\gamma}$	Distribución t al 95% de nivel de confianza
$\frac{t_{p,\gamma}}{\sqrt{n}}$	Distribución t al 95% de nivel de confianza

Generalmente se selecciona el factor $k=2$. No obstante, para una serie de resultados cuyo

tamaño es $n < 30$, se selecciona el test de student, ya sea $t_{p,\gamma}$ o $\frac{t_{p,\gamma}}{\sqrt{n}}$.

Cuando se reporta la incertidumbre de una medición se debe especificar el factor K .

Para encontrar el valor de t en las tablas estadísticas se necesita el valor de los grados de libertad^[8]. Para estimar este valor son necesarios los diferentes grados de libertad para cada componente de la incertidumbre.

De acuerdo a la guía de la expresión de la incertidumbre^[20] (Gum) ISO 1995, se debe calcular los grados de libertad efectivos según la siguiente fórmula:

$$v_{ef} = \frac{u_{pH_x}^4}{\sum \frac{c_i^4 u_{xi}^4}{v_i}} \tag{57}$$

Los datos necesarios para calcular v_{ef} se encuentran en la tabla No 22 (ver detalle en anexo5).

En esta tabla se encuentran los grados de libertad intermediarios γ_i para cada uno de los componentes de la incertidumbre. Cada valor de v_i fue obtenido aplicando la fórmula anterior.



Tabla No 22, Datos para el cálculo de v_{ef} .

X_i	u_{xi}	v_i	$cx_i^4 u_{xi}^4$	$cx_i^4 u_{xi}^4 / v_i$
pH_{iso}	0.022	402	2.467E-15	6.138E-18
pH_0	0.0242	1	3.185E-7	3.185E-7
T_x	0.081	32	4.139E-15	4.042E-18
P_{25}	0.00145	1	1.199 E-12	1.199E-12
E_X	1.33	118	2.617E-7	8.076E-10
T_{25}	0.0687	204	4.726E-13	1.136E-17
b_{1t}	0.012	9	4.314E-12	5.325E--14
				$\sum \frac{cx_i^4 u_i^4}{v_i} = 3.1934 E-7$

Al dividir la incertidumbre de pHx elevada a la 4 (upH_x^4) entre la suma de la última columna se obtienen los grados efectivos de libertad (v_{ef}). El valor calculado de esta manera es el siguiente:

$$v_{ef} \approx 4$$

Para evaluar la incertidumbre expandida el factor k es el valor de t de las tablas de distribución t al 95% de nivel de confianza. Este valor es 2.776

La incertidumbre expandida es: $U = t_{0.975,4} u_{pHX} = 2.776 \times 0.033 = 0.09$

El intervalo de confianza del pH medido en la muestra de agua es:

$$pH_X \pm U = 7.60 \pm 0.09$$



Si se mide directamente el pHx de la muestra cuya temperatura es de 28 °C se tiene un valor de 7.71 con una desviación estándar de 0.03 (ver tabla N0 9). Si evaluamos el intervalo de confianza en forma aproximada se tiene:

$$pHx \pm t_{0.975, 8} S_x = 7.71 \pm (2.31)(0.03) = 7.71 \pm 0.07$$

Al comparar los dos intervalos se observa que los dos se intersectan, lo que confirma la excelente exactitud y precisión en las mediciones del pH en la muestra de agua.



VI. Conclusión

El desarrollo de la presente metodología nos ha permitido establecer una serie de pasos los cuales deben cumplirse rigurosamente para llevar a cabo la calibración correcta del equipo potenciométrico, siendo uno de estos pasos la caracterización del electrodo de vidrio utilizado y la evaluación de su comportamiento en medio ácido, básico y neutro, utilizando diferentes soluciones buffer certificadas (Trazables con NIST). Durante este proceso de calibración se pudo constatar que tanto el electrodo de vidrio como el potenciómetro (pHmetro) cumplen con los requerimientos mínimos necesarios de calibración descritos en el Manual de instrucciones del equipo. La calibración también se verificó utilizando un instrumento de calibración de pHmetros y se evaluó la eficiencia del electrodo encontrándose un valor de 98.4% el cual es excelente.

También se determinó el modelo de calibración entre la respuesta de pH del instrumento y los valores de pH reportados por el fabricante para las soluciones Buffer las cuales tienen trazabilidad al NIST, encontrándose un valor de la pendiente igual a 1 y un intercepto igual a 0 lo que indica el buen funcionamiento del electrodo.

Además se evaluó la repetibilidad de las lecturas mediante el uso de soluciones buffer de pH 4.00, 7.00 y 10.0, durante cinco días consecutivos utilizándose el test de Bartlett para la comparación de las precisiones de cada serie de resultados y el ANOVA de un factor para la comparación entre las medias de cada día, al mismo tiempo se elaboraron las cartas de control para las lecturas realizadas a las soluciones buffers anteriormente mencionadas. A través de estas herramientas estadísticas se pudo comprobar que existe muy buena precisión en los resultados obtenidos con el sistema potenciométrico.

Finalmente se estimó la incertidumbre asociada a la medición del pH de una muestra de agua, siguiendo las diferentes etapas establecidas en la "Guía para la Expresión de la incertidumbre"(GUM) ISO 1995, por lo que primeramente se derivó el modelo matemático



Para la medición de una muestra, partiendo de la ecuación de general de Nerts.

Posteriormente se calcularon los valores de pH correspondiente a cero milivoltios el cual se denomina pH_0 y el valor del pH en el punto isopotencial denominado pH_{iso} . Seguidamente aplicando la ley de propagación del error al modelo matemático se encontró la expresión final para la incertidumbre de la medición y se identificaron todas las fuentes de incertidumbre determinándose la contribución de cada una de ellas en la incertidumbre.

Finalmente tomando en cuenta todo esto se encontró la incertidumbre combinada y la incertidumbre expandida asociada a la medición del pH de una muestra de agua tomando en cuenta los grados de libertad efectivos ($\nu_{ef} = 4$), obteniendo el valor de pH de la muestra de 7.71 ± 0.09 unidades de pH.



VII. Recomendaciones

- 1) Utilizar un termómetro digital previamente calibrado por algún laboratorio de metrología cuyo certificado de calibración sea trazable con laboratorios internacionales acreditados.
- 2) Aplicar la metodología desarrollada para la estimación de la incertidumbre total utilizando mayor número de soluciones buffer, con el fin de aumentar la precisión en la medición del pH en las soluciones acuosas.



VIII. Bibliografía

1. Westcott, C., pH Measurements, Academic Press, N.Y. (1978)
2. Lenore, C., Greenberg A. y Eaton A., Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 20th edition, American Publishing Health Association, USA (1998).
3. Midgley D. and Torrance K., Potentiometric Water Analysis, John Wiley, NY (1978).
4. Importancia de la medición de pH en suelo, [En Línea]; [Fecha de acceso 29 de marzo del 2007]; URL disponible en:
<http://mujer.terra.es/muj/articulo/html/mu24700.htm>
5. Medición de pH en productos alimenticios, [En Línea]; [Fecha de acceso 29 de marzo del 2007]; URL disponible en:
<http://www.fuchsiarama.com/index.htm?http://www.fuchsiarama.com/ph.htm&1>.
6. Medición de pH en fluidos biológicos, [En Línea]; [Fecha de acceso 29 de marzo del 2007]; URL disponible en:
<http://209.85.135.104/search?q=cache:nzQEjQM0OPUJ:www.revistainvestigacion.pfiz.es/pages/conten/artics/pdfs/icf33-2.pdf+medicion+de+pH+en+fluidos+bio%C3%B3gicos&hl=es&ct=clnk&cd=5&gl=ni&ie=UTF-8>
7. Edmondson R. (UNESCO), Directrices para la salvaguardia del patrimonio documental, División de la sociedad de la información, Febrero 2002, Edición Revisada.
8. Determinación potenciométrica del pH, [En Línea]; [Fecha de acceso 29 de marzo del 2007]; URL disponible en:
<http://www.determinacionpotenciometrica.deph/articulo/html/mu24700.htm>
9. Radio meter analytical, Teoría y practica del pH, USA, 17 nov 2006.
10. Obstáculos técnicos para el comercio, [En Línea]; [Fecha de acceso 17 de Abril del 2007]; URL disponible en:
http://209.85.135.104/search?q=cache:-7oKVwsMG3EJ:www.seic.gov.do/come xt/TLC_EEUU_DRCAFTA_Capitulo_7_OTC.pdf+obtaculos+tecnicos+para+el



[+comercio&hl=es&ct=clnk&cd=3&gl=ni](#)

11. Obstáculos técnicos para el comercio, [En Línea]; [Fecha de acceso 17 de Abril del 2007]; URL disponible en:

http://209.85.135.104/search?q=cache:6biQNuE4OjsJ:www.sice.oas.org/TPD/PAN_USA/Draft_Text190107_s/cap7.pdf+obtaculos+tecnicos+para+el+comercio&hl=es&ct=clnk&cd=4&gl=ni

12. Cammann K., Working with Ion-Selective Electrodes, Springer-Verlag, Berlin (1979).

13. Bard A. and Faulkner L., Electrochemical Methods, 2th edition, John Wiley, N.Y. (2001).

14. Plan de Desarrollo Nacional, Secretaría de la Presidencia, 2005.

15. Estudio de Oferta Exportable Actual y Potencial de Nicaragua. Elaborado por la Secretaría Técnica de la Comisión Nacional de Promoción de Exportación. 2004. Comercio. Edición 19, 2004.

16. ISO/IEC 17025:2005, Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y de Calibración, ISO, Ginebra (2005).

17. Kimothi, S.K., The Uncertainty of Measurements, ASQ Quality Press, Wisconsin (2000).

18. Leito, L., et al. *Accred. Qual. Assur.* 7 (2000) 242-249.

19. Aguiar R. et al., Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que Emplean la Técnica de Medición de pH, CENAM/ema, México (2004).

20. BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, OIML, Guide for to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), ISO, Ginebra, 1993.

21. CENAM, 2007, Publicaciones gratuitas.

22. Nist Guía de la expresión de la incertidumbre(2000)

23. William.A.,Ellison.S.,Berglund.M.,Haesselbarth.K.,kaarls.,R.,EURCHEM/CITAC Guide*CG4, Quantifying Uncertainty in Analitical Measurement second edition, 1995.



24. Ellison S., L. R. y Barwick V., J., *Analyst*, 123 (1998) 1387-1392).
25. koort, E., Estimación de la incertidumbre de evaluaciones potenciométricas de pH y pKa, Tartu university, estonia 2006.
26. Arvizú J., Ortiz O., Figueroa A., *Análisis químico cuantitativo*, segunda edición, Ediciones castillo, año 1970.
27. Fernández C., Santos S., *Química Analítica moderna*. Traducido de la primera edición en ingles, año 2002.
28. Skoog A., Holler F.J. y Nieman, T, *Análisis instrumental*, Quinta edición, Mc Graw Hill, España año 2001.
29. Aguilar M., *introducción a los equilibrios iónicos*, segunda edición, editorial reverté, España 1994.
30. Hein M., *Química Analítica*, Editorial iberoamericana S.A. año 1990.
31. *Manual de instrucciones del instrumento pHmetro tacussel modelo LPH230T*.
32. Linore S. Clesceri, A. Greenberg, R, Rhodes Trussell, *Métodos Normalizados para el Análisis de las aguas potables y residuales electrométricos*, Ediciones Días Santos S.A., año 1989.
33. Delgado G., *Documento sobre validación de Métodos Analíticos*. Año 2003.
34. Radio Meter, *Mediciones exactas y Rastreables de pH*, [En Línea]; [Fecha de acceso 02 de diciembre del 2006]; URL disponible en:
<http://trazabilidad.de.las.mediciones.de.pH/pHMetro/historial.htm>.
35. *Diseño del Metro*, Universidad de ingeniería de Antioquia, [En Línea]; [Fecha de acceso 26 de enero del 2007]; URL disponible en:
<http://electronica.eia.edu.co/Proyectos/Proyecto2002/pHMetro/Cxto.htm>.
36. Kimoti, S.K. , *The uncertainty of Measurements*, ASQ Quality Press, Wistconsin, USA(2002).
37. Dean J, *Lange's Handbook of chemistry*.
38. Eurachen Uncertainty



39. Maple V lenguaje Reference Manual, Springer-Verla, Berlin (2000).
40. Otto M, Chemometrics, Wiley-VCH, Alemania(1999).
41. Neuvily M, Modelisation et Estimation des erreus de mesure, 2^{da} edición, Technique y Documentation, Paris (1998).
42. Feinberg M, La validation des Methodos d'Analysis, Editorial Masson, Paris (1996).



Anexos

Anexo I

Limpieza del electrodo de referencia

1. se verifico que el electrodo de referencia tuviera solución de llenado adecuada y que el electrolito no drenara totalmente en la muestra que es medida.
2. se retiró la solución de llenado y se rellenó el electrodo con una solución de cloruro de potasio (3.5 M) saturado con AgCl.
3. Dado no mejoró el funcionamiento del sistema de pH, se asumió que podría tener una obstrucción en la junta de referencia.
4. se realizo una inmersión de 10 minutos en una solución de hidróxido de amonio al 10% para quitar el cloruro de plata precipitado en la junta.
5. se verificó por medio de lecturas si la solución de llenado se encontraba contaminada, para descartar esto se relleno el electrodo con solución fresca de KCl 3M sat. Con AgCl y se volvió a realizar la lectura y se inspeccionó el sistema.
6. se comprobaron posibles falsos contactos. para saber si había flujo se presionó suavemente la extremidad del electrodo de vidrio combinado contra un papel toalla varias veces.
7. se observó si en el papel toalla aparecía un punto mojado, (si no está hay problemas en la ensambladura y electrodo ya no podría usarse nuevamente).
8. si el paso 7 es comprobado entonces deberá cambiarse el electrodo por uno nuevo.



Anexo II

Cálculo de la incertidumbre del pH_{iso} por la ley de la propagación de la incertidumbre.

La incertidumbre del pH_{iso} se evalúa a partir del modelo para evaluar la intersección.

$$pH_{iso} = \frac{{}^{35}b_0 - {}^{25}b_0}{{}^{35}b_1 - {}^{25}b_1}$$

Aplicando la ley de la propagación de la incertidumbre y tomando en cuenta que los interceptos y las pendientes están correlacionadas se tiene:

$$u_{pH_{iso}} = \sqrt{\sum c_{bi}^2 u_{bi}^2 + 2 \sum \sum \left(\frac{\partial pH_{iso}}{\partial b_{0i}} \right) \left(\frac{\partial pH_{iso}}{\partial b_{1i}} \right) u_{b_{0i}} u_{b_{1i}} r(b_0, b_{1i})}$$

Para evaluar la incertidumbre de cada parámetro de regresión, se divide la desviación estándar entre la raíz cuadrada del número de puntos de las rectas de calibración. Esto es:

$$u_{bi} = \frac{S_{bi}}{\sqrt{ni}}$$

Tomando los datos de las tablas 2 y 5 y sustituyendo en ec. Del cálculo de la incertidumbre para el pH_{iso} se tiene:

$$u_{pH_{iso}} = 1.16$$



Anexos III

CALCULOS DE INCERTIDUMBRE EN LA MEDICION DEL pH USANDO EL PROGRAMA MAPLE

Modelo matemático:

$$pH := pHiso + \frac{(P25 \ b1 \ (pH0 - pHiso) - E) \ T25}{P25 \ b1 \ T}$$

Fórmulas derivadas para los coeficientes de sensibilidad:

$$cpHiso := 1 - \frac{T25}{T}$$

$$cpH0 := \frac{T25}{T}$$

$$cE := -\frac{T25}{P25 \ b1 \ T}$$

$$cT := -\frac{(P25 \ b1 \ (pH0 - pHiso) - E) \ T25}{P25 \ b1 \ T^2}$$

$$cP25 := \frac{(pH0 - pHiso) \ T25}{P25 \ T} - \frac{(P25 \ b1 \ (pH0 - pHiso) - E) \ T25}{P25^2 \ b1 \ T}$$

$$cT25 := \frac{P25 \ b1 \ (pH0 - pHiso) - E}{P25 \ b1 \ T}$$

$$cb1 := \frac{(pH0 - pHiso) \ T25}{b1 \ T} - \frac{(P25 \ b1 \ (pH0 - pHiso) - E) \ T25}{P25 \ b1^2 \ T}$$

Datos para el cálculo de los coeficientes de sensibilidad:

$$pHiso := 8.54$$

$$P25 := .9842$$

$$pH0 := 6.87$$

$$E := -.04177$$

$$T25 := 298.02$$

$$b1 := .05914430931$$

$$T := 301.07$$



Valores numéricos de los coeficientes de sensibilidad

$$cpHiso := .0101305344$$

$$cP25 := -.7217099910$$

$$cpH0 := .9898694656$$

$$cE := -17.00519446$$

$$cT25 := -.003163462300$$

$$cbI := -12.00972640$$

$$cT := .003131414736$$

Incertidumbres de los componentes de las variables del modelo:

$$upHiso := .022$$

$$upH0 := .014$$

$$uE := .00133$$

$$uT := .081$$

$$uP25 := .00145$$

$$ubI := .00012$$

$$uT25 := .2621$$

Producto de $c_i \cdot u_{x_i}$

$$a1 := .0002228717568$$

$$a2 := .01385817252$$

$$a3 := -.02261690863$$

$$a4 := -.001046479487$$

$$a5 := .0002536445936$$

$$a6 := -.001441167168$$

$$a7 := -.0008291434688$$



Producto de $(c_i \cdot u_{xi})^2$:

$$cu1 := .4967181998 \cdot 10^{-7}$$

$$cu2 := .0001920489456$$

$$cu3 := .0005115245560$$

$$cu4 := .1095119317 \cdot 10^{-5}$$

$$cu := .6433557986 \cdot 10^{-7}$$

$$cu6 := .2076962806 \cdot 10^{-5}$$

$$cu7 := .6874788919 \cdot 10^{-6}$$

La suma de todos los productos $(c_i \cdot u_{xi})^2$ y extrayendo la raíz cuadrada se obtiene la incertidumbre en la medición del pH de la muestra de agua a una temperatura (28 °C) diferente de la temperatura de calibración (25°C).

$$upH = .02659975$$

Midiendo el potencial de la muestra de agua (-0.004177 V) a 27.92 °C se tiene el valor corregido del pH:

$$pH = 7.5972249$$



Anexos IV

Derivación de la ley de propagación de la incertidumbre

Sea la función

$$Y = f(x)$$

Expansión de Taylor:

$$Y = \frac{f(x')(x-x')}{0!} + \frac{f'(x')(x-x')}{1!} + \dots$$

Si hay más de una variable:

$$Y = f(x', z') + f'(x')(x-x') + f'(z')(z-z')$$

La esperanza estadística es:

$$E(y - f(x', z'))^2 = E(f'(x')(x-x') + f'(z')(z-z'))^2$$

$$E(y - f(x', z'))^2 = E(f'^2(x')(x-x')^2 + 2f'(x')f'(z')(x-x')(z-z') + f'^2(z')(z-z')^2)$$

$$E(y - f(x', z'))^2 = E\left[f'^2(x')(x-x')^2 + f'^2(z')(z-z')^2 + 2f'(x')f'(z')(x-x')(z-z') \right]$$

Sustituyendo los términos de la esperanza matemática por la incertidumbre (u_i^2) al cuadrado o varianza, $(x-x')^2$ y $(z-z')^2$ se tiene:

$$u_{(y)}^2 = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)^2 u_x^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)^2 u_z^2 + 2\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right) u_{(x,z)}$$

La anterior ecuación se puede generalizar de acuerdo a la siguiente expresión:

$$u_{(y)}^2 = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 u_{x_i}^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)\left(\frac{\partial f}{\partial x_j}\right) u_{(x_i, x_j)}$$



Anexos V

Tabla No 1, Índice de contribución de la incertidumbre y factor de cobertura.

X_i	u_{xi}	u_r	v_1	u_{inst}	v_2	u_{buff}	v_3	v_i	$cx_i^4 u_{xi}^4$	$cx_i^4 u_{xi}^4 / v_i$
pH_{iso}	0.022	0.0054	5	0.01893	∞ ∞ 50 50	0.01	50	4.02	2.467E-15	6.138E-18
pH_0	0.0242	0.0866	1					1	3.185E-7	3.185E-7
T_x	0.081	0.0596	9	0.0586	∞ ∞ 50 50			32	4.139E-15	4.042E-18
P_{25}	0.00145	0.0851	1	0.012	9			1	1.199 E-12	1.199E-12
E_X	1.33	0.6600	8	1.16	∞ ∞ 50 50			118	2.617E-7	8.076E-10
T_{25}	0.0687	0.02135	9	0.02886	∞ ∞ 50 50			204	4.726E-13	1.136E-17
b_{1t}	0.012			0.06236	9			9	4.314E-12	5.325E--14
Sumatoria									$\sum \frac{cx_i^4 u_i^4}{v_i}$	3.1934 E-7



Anexos VI

Tabla # 2, Resultados obtenidos de la lectura del Buffer pH 7.00, Test de Bartlett

Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
7.02	7.02	7.00	7.01	7.00
7.02	7.02	7.00	7.00	7.00
7.02	7.01	6.97	7.00	7.01
7.02	7.01	7.00	7.00	6.98
6.97	7.01	7.00	7.05	7.00
Parámetro de Bartlett		Chi-cuadrado		
M.cálculado 8.857		Valor de tabla (X ²)9.490		

Ho Las varianzas son iguales

H1 Las varianzas son diferentes

Tabla # 3, Resultados obtenidos de la lectura del Buffer pH 4.01, Test de Bartlett

Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
4.11	4.02	4.00	4.00	4.00
4.00	4.02	4.00	4.01	4.00
3.98	3.98	3.97	4.00	3.98
4.01	3.99	3.98	4.00	3.98
4.01	4.02	4.00	3.96	4.00
Parámetro de Bartlett		Chi-cuadrado		
M.cálculado 9.1936		Valor de tabla (X ²)9.490		

Ho Las varianzas son iguales

H1 Las varianzas son diferentes



Tabla # 4, Resultados obtenidos de la lectura del Buffer pH 10.0, Test de Bartlett

Día 1	Día 2	Día 3	Día 4	Día 5
10.1	10.1	10.08	10.03	10.03
10.1	10.1	10.08	10.00	10.03
10.1	10.1	10.06	10.00	10.03
10.1	10.1	10.05	10.05	10.03
10.2	10.06	10.05	10.00	10.05

Parámetro de Bartlett	Chi-cuadrado
M.cálculado 5.807	Valor de tabla(X ²) 9.490

- Ho Las varianzas son iguales
H1 Las varianzas son diferentes