

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE NICARAGUA, LEON
FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUIMICA



EVALUACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA MEDICION DE pH
EN MUESTRAS DE SUELO

TESIS PARA OPTAR AL TITULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA

PRESENTADA POR:

Lisette del Rosario Sarria Quezada

María José Varela Delgado

TUTORES:

MSc. Annabelle Martínez vado

Lic. Hayllei Emilio Escoto López

ASESOR:

Dr. Gustavo Delgado

León, Mayo de 2010

I. Introducción

La UNAN – León, preocupada por el desarrollo de la producción agrícola promueve el desarrollo sostenible de la agricultura y el manejo de bosques.

Esto significa que para la toma de decisiones adecuadas se requiere un buen conocimiento de los suelos desde el punto de vista físico – químico, microbiológico y fertilidad de los mismos, que permita el desarrollo de cultivos tradicionales y no tradicionales así como el desarrollo de nuevas tecnologías en la agricultura.

El Ministerio de Agricultura, Ganadería y Forestal (MAGFOR) promueve las Buenas Prácticas Agrícolas (BPA), en el sector agrícola, prácticas que exige se realicen análisis físico – químicos de suelo, y entre los parámetros que hay que analizar se encuentra el pH, como una medida de la acidez del suelo.

La acidez afecta de una manera muy particular y determinante algunas de las características químicas y biológicas del suelo, de modo que en general, reduce el crecimiento de las plantas, ocasiona la disminución de la disponibilidad de algunos nutrientes como calcio, magnesio, potasio y fósforo; y favorece la proliferación de elementos tóxicos para las plantas como el aluminio y el manganeso.

Se entiende por pH, el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno.

$$pH = -\log[H^+] \quad \text{Ecuación n}^\circ 1$$

Para medir el pH de soluciones originadas por diferentes tipos de muestras, incluyendo muestras de suelo, se utiliza el método potenciométrico.

La metrología química juega un papel muy importante en los cálculos de incertidumbre en las mediciones de pH, tal es el caso que por ello al realizarse

mediciones de pH en muestras de suelo se requiere conocer la incertidumbre que éste posee.

Existen trabajos de investigación relacionados con la evaluación de la incertidumbre en mediciones de pH de otras matrices, pero no aplicados a las mediciones de pH en muestras de suelo.

Debido a la importancia de la medición de pH en suelo, es necesario establecer un procedimiento normalizado para la calibración del pH-metro, al igual que un modelo matemático para la determinación de la incertidumbre. Para ello, identificamos componentes de la incertidumbre a través de un diagrama de causa-efecto (diagrama de pescado). Calculamos la incertidumbre de las soluciones buffer (estándares), aplicamos la ley de propagación del error, calculamos los grados de libertad efectivos, calculamos la incertidumbre expandida y por último calculamos el intervalo de confianza en las mediciones analíticas (de los buffers y la muestra).

Con el presente trabajo se ha establecido una metodología rigurosa para estimar la incertidumbre en la medición de pH en muestras de suelo, basada en la guía GUM ISO 1995 para su expresión cuantitativa, derivando un modelo matemático que toma en cuenta el potencial de asimetría experimental del electrodo de vidrio. De esta forma se satisface el requisito de la norma ISO/IEC 17025:2005 (**numeral 5.4.6**); beneficiándose así, los usuarios de los servicios analíticos que presta el Laboratorio de Suelos de la UNAN- León.

El valor de incertidumbre determinado es de $\pm 0,026$, valor que está dentro del rango aceptable de $\pm 1,0$.

Agradecemos al Laboratorio de Suelo de la UNAN - León, habernos permitido desarrollar este trabajo en sus instalaciones.

II. PROBLEMA DE INVESTIGACIÓN

4.1 Planteamiento del problema

El Laboratorio de Suelo de la UNAN-León, dentro de su proceso de acreditación requiere la determinación de los valores de incertidumbre de los parámetros que se analizan a las muestras de suelo, dentro de ellos está la medición de pH.

Esto le permitirá al laboratorio obtener resultados más precisos y exactos, ya que actualmente se refieren a la incertidumbre que traen establecidos los equipos de medición.

4.2 Formulación del problema

El Laboratorio de Suelos de la UNAN-León, no cuenta con una metodología para determinar los valores de incertidumbre en la medición de pH en muestras de suelo.

4.3 Sistematización del problema

¿El Laboratorio de suelo de la UNAN-León cuenta con una metodología para estimar la incertidumbre en la medición de pH en muestras de suelo?

¿El Laboratorio de suelo de la UNAN-León cuenta con un modelo matemático para la medición de pH en muestras de suelo?

III. OBJETIVOS

Objetivo General

Establecer un método para evaluar el grado de incertidumbre en las mediciones de pH en muestras de suelo.

Objetivos Específicos

- Realizar la calibración del pH-metro mediante el uso de soluciones buffer certificadas a dos diferentes valores de pH (4.00 y 7.00).
- Proponer el método de la Guía GUM ISO 1995 para evaluar el grado de incertidumbre presentado por el pH-metro en las mediciones de pH en muestras de suelo a partir del modelo matemático.

IV. Justificación

6.1 Teórica

Existen varias guías generales que establecen las diferentes etapas para estimar la incertidumbre en las mediciones analíticas. Los procedimientos contemplan la derivación del modelo matemático, la cuantificación de los diferentes componentes de la incertidumbre su combinación y la evaluación de la incertidumbre expandida.

El presente trabajo pretende establecer la metodología indicada en la guía GUM ISO 1995 para estimar la incertidumbre en la medición de pH en muestras de suelo.

6.2 Metodológica

En primer lugar se define el mesurando, se deriva el modelo matemático, se identifican las fuentes de incertidumbres (las de tipo A, obtenidas a partir de la desviación estándar de una serie de observaciones y las del tipo B, obtenidas a partir de las distribuciones normal, rectangular o triangular), se cuantifican las incertidumbres, se calculan los coeficientes de sensibilidad, se hace un balance o presupuesto de las incertidumbres, se combinan las incertidumbres a través de la ley de propagación de la incertidumbre, se revisa si no hay incongruencias para reevaluar los componentes de la incertidumbre, se selecciona el factor de cobertura, se calculan los grados de libertad efectivos, se evalúa la incertidumbre expandida y se reporta el intervalo de confianza con el número de cifras significativas correcto.

6.3 Práctica

Con el presente trabajo se beneficiaran todos los usuarios de los servicios analíticos que ofrece el Laboratorio de Suelo de la UNAN - León, incrementando la calidad del mismo.

V. MARCO DE REFERENCIA

7.1. Marco Teórico

7.1.1. Concepto

El pH se define como el logaritmo de la inversa de la concentración de iones hidrógeno. Una solución con pH menor que 7 será ácida. Si el pH es superior a 7 recibe el nombre de básica. Un pH =7 corresponde a la neutralidad.

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad \text{Ecuación n}^\circ 2$$

7.2. El pH y El Suelo

El pH es quizá la característica del suelo más comúnmente medida. La concentración de cationes hidrógeno en la solución del suelo es muy escasa. ^[1]

El pH influye mucho en la asimilación de los elementos nutritivos por las plantas. En términos generales, los valores de pH comprendidos entre 6 y 7 son los más adecuados para la asimilación. ^[1]

Cada cultivo vegeta mejor en un determinado intervalo de valores de pH, aunque hay una cierta capacidad de adaptación. ^[1]

La acidez del suelo se debe a la presencia de cationes hidrógenos contenidos en la solución del suelo y adsorbidos al complejo de cambio. Los contenidos en la solución del suelo determinan la acidez actual, y los contenidos en el complejo de cambio determinan la acidez cambiante o potencial. ^[1]

Cambiable o Potencial: La cual depende del porcentaje de saturación de bases del suelo y se mide con soluciones extractoras como el KCl 1N. Las características básicas de las soluciones ácidas se basan en la actividad del ión H^+ . Cuando se mezcla un ácido con agua se disocia en iones H^+ y aniones acompañantes (iones con carga negativa).^[1]

Activa o aparente: En la cual los H^+ actúan directamente sobre el sistema radicular y en la dinámica de los elementos nutritivos en los suelos. La acidez activa ó pH, es la concentración de H^+ (libres) que contiene el extracto de suelo. Se expresa como el logaritmo negativo de la concentración de los H^+ .^[1]

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

Ecuación n°3

Por ejemplo, si a la misma muestra se le trata con KNO_3 el líquido resultante puede ser más ácido que el obtenido con agua destilada. Por otro lado, cuando la solución del suelo contiene el mismo número de iones H^+ y OH^- se tendrá una reacción neutra. Al agregar $Ca(OH)_2$ al suelo neutro, habrá más OH^- que H^+ y el suelo se volverá de reacción alcalina. Inversamente, si se le agrega una sustancia ácida como HCl, el suelo contendrá más H^+ que OH^- y se convertirá en un suelo ácido.^[1]

En el punto de neutralidad la concentración de iones H^+ se ha encontrado que es:

0.0000001 g de H^+ /litro de solución

$$pH = \log 1 / 0.0000001 = \log 10000000 = 7$$

El grado de acidez o la alcalinidad del suelo expresado en términos de pH se denomina reacción del suelo.^[1]

Tabla#1 Los suelos, de acuerdo con la concentración de iones hidrógeno (pH), se consideran:

		pH
ACIDOS	Muy fuerte	4 - 4.7
	Fuerte	4.7 - 5.2
	Media	5.2 - 5.8
	Moderada	5.8 - 6.4
	Ligera	6.4 - 6.7
NEUTRO		7.0
BASICOS	Ligera	7.0 - 7.5
	Media	7.5 - 8.2
	Fuerte	8.2 - 8.5
	Muy fuerte	8.5

Los cationes hidrógeno contenidos en la solución del suelo están en equilibrio con los adsorbidos al complejo: a mayor concentración de los primeros (menor pH) corresponde mayor cantidad de los segundos. Cuando el pH baja hasta 5.5 hay una considerable cantidad de cationes hidrógenos adsorbidos, y cuando baja más aún (hasta 4.5-5) se presentan problemas de toxicidad en los cultivos. ^[1]

El pH en suelos ácidos comúnmente es de 4 a 6.5 unidades. Valores más bajo de 4 se obtienen solamente cuando los ácidos libres están presentes. Valores por arriba de 7 indican alcalinidad, aun así es posible que apreciables cantidades de acidez del suelo, refiriéndonos a términos de capacidad amortiguadora o carga dependiente del pH, puede existir en suelos alcalinos. ^[1]

La medida del pH de las muestras de suelo se realiza en las condiciones de humedad natural que se encuentran en el campo, debe ser considerada como la mejor en función del ambiente biológico existente en el suelo. ^[1]

Las medidas sobre muestras desecadas al aire son las más convenientes y las que más comúnmente se realizan, por lo que es considerado este procedimiento como normal. ^[1]

Cuanto más diluida sea la suspensión de un suelo tanto más alto será el valor del pH hallado, esto significa que se diluyen mas los iones hidrógeno. ^[1]

El pH en el suelo se mide en una suspensión de suelo y agua. Los factores que afectan al pH se dan entre la relación suelo-agua y el contenido de sales de la suspensión suelo-agua. ^[1]

Para darnos cuenta del efecto que ocasiona la suspensión dependerá de la naturaleza del suelo, si existe gran cantidad de humus, roca parental, mineralogía y otros factores que influyen en el suelo para determinar la cantidad de concentración de sales. El principal efecto de la concentración de sales sobre el pH es por el intercambio de cationes. ^[1]

Para medir la reacción o pH en el suelo es necesario determinar la concentración de iones H^+ . El potencial puede ser medido al ser balanceado contra la mitad de una celda de potencial conocido, al hacer uso del potenciómetro que se mencionó

anteriormente. Otro método también usado para medir el pH es el colorímetro donde se usan varios tintes que dan una coloración característica a diferentes valores de pH. [1]

El suelo se puede colocar ya sea sobre el papel parafinado plegado en forma de receptáculo o en el hueco de una placa de porcelana y luego se humedece con la solución del tinte. Después de que adquiera una coloración se compara con una carta de colores estándar. [1]

7.2.1 Fundamento Químico Eléctrico

El potencial de hidrógeno, o pH, en el suelo es el resultado de diversas reacciones químicas, donde suceden disociaciones iónicas provocadas por los componentes del suelo, que actuando en diferente forma dan como resultado el pH del suelo. [1]

Debido a que los suelos contienen diferentes elementos cuyas reacciones son diferentes y complejas, la reacción que se manifieste en un momento determinado será el resultado de la suma algebraica de ellas. [1]

El complejo adsorbente tiene carácter ácido por los cationes H^+ y básicos por los elementos que lo desplazan. [1]

7.2.2 Naturaleza de la Acidez del Suelo

La acidez tiene varias fuentes:

- El humus o materia orgánica
- Arcillas aluminosilicatadas
- Óxidos hidratados de Fe y Al
- Carbonatos de Ca y Mg
- Sales solubles
- Dióxido de carbono CO_2

Materia orgánica: esta contiene grupos reactivos del carbono, fenólico e imídicos que son capaces de ligar iones H^+ . Tales grupos saturados de H^+ se comportarán como ácidos débiles y el H^+ ligado directamente se disociará, dependiendo de la

constante que se pudiera obtener al hacer los cálculos de que tan rápido se disocia esa materia orgánica.^[3]

Minerales aluminosilicatadas de la arcilla: se ha mostrado que la carga total de los materiales coloides del suelo se pueden dividir en dos categorías: la carga permanente que es la que se encarga del ligamiento electrostático del H^+ y el Al^{3+} y otros iones que provienen de la sustitución isomórfica. La otra es la carga dependiente que resulta del ligamiento covalente del H^+ y otros iones. Se considera que en las arcillas aluminosilicatadas los grupos OH^- estructurales provienen de las esquinas y aristas de los cristales de arcilla y cuyos iones H^+ pueden disociarse a valores de pH ligeramente ácidos y/o alcalinos.^[3]

Tanto el Al^{3+} como H^+ así como la pérdida de cationes Ca^{2+} , Mg^{2+} y K^+ están involucrados en la acidez del suelo. En los suelos ácidos existe un equilibrio entre los iones H^+ y Al^{3+}

Si una base se agrega al suelo los iones H^+ son neutralizados. Al agregar más cantidad de la base los suelos se transforman en alcalinos porque el Al^{3+} se hidroliza con la cantidad de iones agregados al presente. A valores bajos de pH la mayor parte del aluminio esta como ion Al^{3+} hexahidratado.^[3]

A pH arriba de 5.0 los iones hidratados del Hidroxi-Al existen en forma intercambiable. Los iones de aluminio tienden a polimerizarse para producir sistemas más complejos y difíciles.^[3]

Óxidos hidratados: son principalmente los óxidos hidratados de Fe y Al que pueden ocurrir en formas con estructura no definida (amorfos) o coloidales cristalinas, recubriendo otras partículas o entre capas del retículo cristalino. Cuando el pH baja esos óxidos pueden solubilizarse y por una hidrólisis se liberan iones H^+ .^[3]

Sales solubles: su presencia se debe a la intemperización mineral, descomposición de la materia orgánica o a la adición de compuestos. Los cationes de estas sales se intercambiarán con el aluminio adsorbido y esto produce un aumento en la acidez del suelo.^[3]

Dióxido de carbono CO₂: en suelos muy próximos a la neutralidad o aquellos que contienen cantidades de CO₃ o HCO₃, el pH es influenciado en grado considerable por la presión parcial del CO₂ del suelo. [3]

7.2.3 Causas que Modifican la Reacción del Suelo

En las regiones áridas el pH del suelo es generalmente más elevado que en las húmedas por las razones siguientes:

- Aportaciones orgánicas siempre inferiores a las de los climas lluviosos
- Menor actividad bacteriana por escasear la humedad y las aportaciones vegetales.
- Menor percolación y drenaje que producen pequeñas pérdidas de Ca y Mg.
- Precipitaciones que no drenan sino que se secan antes de colarse por el suelo pero que son capaces de elevar por capilaridad las sales disueltas, haciéndolas pasar de los horizontes inferiores a los superiores.

Bajo cualquier condición de lluvia los suelos ácidos se forman más fácilmente de rocas ígneas ácidas que las rocas ígneas básicas. [1]

La acidez de un suelo se debe principalmente a los procesos de nutrición de las plantas, al lavado e intemperización del suelo. Los suelos turbosos y muck desarrollan acidez principalmente a los ácidos orgánicos, los que se forman por la descomposición de grandes cantidades de materia orgánica. En el caso de los suelos minerales, la acidez del suelo podría definirse simplemente como una condición de baja saturación de bases. [1]

La acidez y alcalinidad del suelo resultan de una deficiencia de Ca²⁺ en el complejo de intercambio y un aumento de la cantidad de Ca²⁺ en el complejo de adsorción ayudara a sobrepasar tal deficiencia. [1]

Así pues un correctivo del suelo puede actuar en la neutralización de la condición ácida como la caliza o caliza dolomítica. La cantidad aplicada dependerá de la

acidez total del suelo. Para lo anterior se necesita hacer un estudio de suelos para determinar la cantidad de Ca^{2+} necesaria para reducir la acidez y elevar el pH. ^[1]

7.2.4 Corrección de Suelos Ácidos y Básico

Corrección de Suelos Ácidos

La acidificación del suelo puede ser debida a causas naturales (material original pobre en cationes básicos, lavado de calcio en regiones de clima muy lluvioso, etc.) o provocada por el hombre (incorporación de residuos o de fertilizantes ácidos, lluvia ácida causada por ciertas industrias, etc.). ^[1]

La causa más frecuente de la acidificación del suelo es el lavado del calcio en regiones de mucha pluviometría. Los suelos ácidos no son favorables para el desarrollo de la mayoría de los cultivos, por lo que es preciso corregir la acidez, tratando de sustituir los cationes hidrógeno por cationes calcio. Esta operación se llama enmienda caliza o encalado. Los materiales empleados son: cal viva (óxido de calcio), cal apagada (hidróxido de calcio), caliza (carbonato cálcico), dolomita (carbonato de calcio y magnesio), margas calizas, silicato cálcico y residuos de ciertas industrias. El yeso (sulfato de calcio) no se utiliza, porque, aunque proporciona calcio, no neutraliza la acidez. ^[1]

Corrección de Suelos Básicos

La corrección de suelos básicos (pH elevado) es más difícil que la de suelos ácidos (pH bajo), y no es frecuente hacerla, salvo en casos de exceso de sodio. Se puede rebajar la basicidad del suelo con aportaciones de materia orgánica y, sobre todo, con aportaciones de azufre o yeso. ^[3]

Quizá la propiedad química más importante de un suelo, como medio destinado al cultivo de plantas, sea el valor de su pH o “actividad de los iones hidrógenos”. Tan familiar es esto para los químicos del suelo que el término “valor del pH del suelo” se suele interpretar como entidad, sin referencia a su definición fundamental, es decir, directamente como el potencial medido mediante un electrodo. ^[3]

7.3. Principio del Método

El pH es la concentración de iones hidrógeno, por razones de comodidad y según fue propuesto por Sørensen y Linderstrom-Lang en 1924, como el logaritmo negativo de la actividad del protón hidratado:

$$pH = -\text{Log}a_H \quad \text{Ecuación n}^\circ 4$$

El símbolo pH indica el potencial de iones hidrógeno o exponente de hidrógeno. Al ser una ecuación sencilla y fácil de aplicar se ha adoptado mundialmente para expresar la cantidad de iones hidrógeno sin necesidad de recurrir a métodos y formulas más complejas y complicadas. ^[4]

El electrodo primario para medir el pH, es el de hidrógeno, tomando como referencia un electrodo de plata-cloruro de plata. Este sistema sólo lo tienen los laboratorios de referencia nacionales, como el NIST en los Estados Unidos de América o el CENAM de México. Son los que fabrican soluciones de referencia primarias certificadas para pH con una incertidumbre de hasta 0.0005 unidades de pH. ^[4]

Los laboratorios de ensayos utilizan materiales de referencia terciarios certificados trazables con NIST para calibrar el sistema potenciométrico, disponiendo de electrodos de vidrio comerciales. Estos electrodos se caracterizan por tener membranas de vidrio con capacidad de realizar mediciones en una amplia gama de pH que puede oscilar entre 1 y 13. Fuera de este intervalo, los electrodos presentan respuestas erróneas. ^[4]

A pH menores que la unidad, la elevada concentración de protones hidratados bloquean los sitios activos y se tienen respuestas con errores negativos. Mientras que, a pH mayores que 13 los electrodos responden a iones alcalinos y se tienen errores positivos, debido a que el coeficiente de selectividad por el ion alcalino es grande. Electrodos con membranas de vidrio de mala calidad pueden responder a una estrecha gama de pH que puede oscilar entre 2 y 9. ^[4]

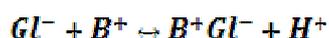
No obstante, dependiendo del alcance de las mediciones en el laboratorio, se podrá seleccionar el electrodo según se describe en el procedimiento del método normalizado. ^[4]

7.3.1. Errores en la Medición de pH

Error Alcalino

En soluciones que contienen concentraciones de hidrógeno muy bajas (pH > 9), algunas membranas de vidrio responden no sólo a cambios en la concentración de hidrógeno, sino también a la concentración de iones de metales alcalinos. Todos los cationes alcalinos de una sola carga causan errores alcalinos; sus magnitudes varían de conformidad con la clase de ion metálico y la composición del vidrio. [2]

El error alcalino puede explicarse satisfactoriamente suponiendo un equilibrio de intercambio entre los iones de hidrógeno de la superficie del vidrio y los cationes de la solución. Este proceso puede expresarse como:



Donde B^+ representa un catión de una sola carga, como el ion sodio.

Error Ácido

El electrodo de vidrio típico exhibe un error, de signo opuesto al error alcalino, en soluciones de pH menor de aproximadamente 0,5. Como consecuencia, las lecturas del pH tienden a ser demasiado elevadas en esta región. La magnitud del error depende de una variedad de factores y generalmente no es muy reproducible. [2]

En la siguiente figura se muestran los errores ácidos y alcalinos para distintos tipos de electrodos de vidrio a 25°C Curvas; A Electrodo Corning O15 en H₂SO₄, B Electrodo Corning O15 en HCl, C Electrodo Corning O15 en NaCl 1 M, D Electrodo Beckman-GP en NaCl 1 M, E Electrodo Beckman en NaCl 1 M, F Electrodo Beckman tipo E en NaCl 1 M.

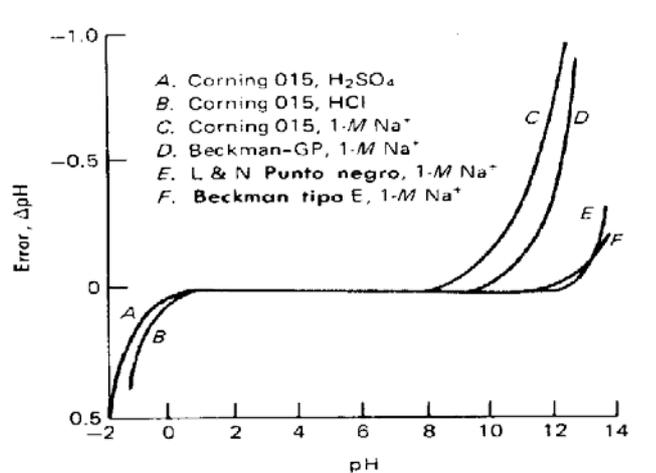


Figura 1: Curvas de errores ácidos y alcalinos para distintos tipos de electrodos de vidrio a 25°C.

7.3.2. Principios en la medición de pH.

Esta Técnica de Medición se fundamenta en la diferencia de potencial entre las dos caras de una membrana de vidrio, expuestas a disoluciones acuosas que difieren en su valor de pH. En primera aproximación, a temperatura constante, la magnitud de esta diferencia de potencial es directamente proporcional a la diferencia de pH entre dichas disoluciones. [5]

Dicha diferencia de potencial dependerá únicamente del electrodo que se utilice para la realización de la medición de pH, se utiliza un electrodo de membrana de vidrio y un electrodo de referencia, o bien un electrodo combinado. [5]

Debido a que los electrodos tienen un comportamiento imperfecto, es preciso calibrar el sistema de medición de pH con disoluciones patrón. Para ello, se sumergen los electrodos sucesivamente en disoluciones patrón de pH, generalmente dos, (P1 y P2), a la misma temperatura que la disolución problema y seleccionadas de forma que el pH esperado para la disolución problema, $pH_{(x)}$, satisfaga la relación:

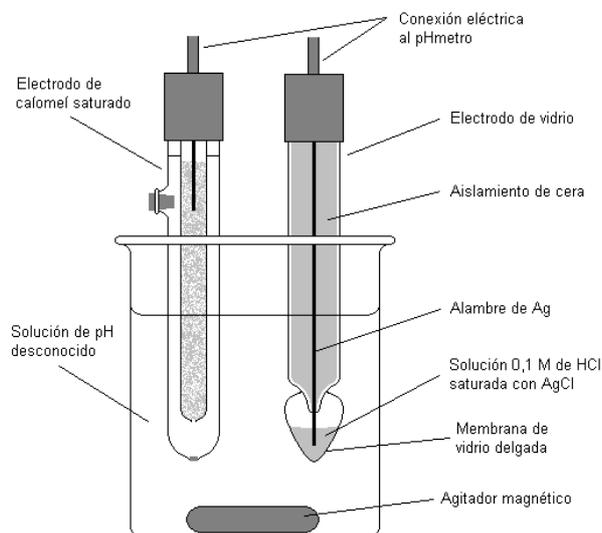
$$pH_{(p1)} < pH_{(x)} < pH_{(p2)} \quad \text{Ecuación n}^{\circ}5$$

La unidad en la que se mida el 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. [5]

La variable de interés en el presente caso es la medición de potencial, por lo que se debe de modificar el funcionamiento de electrodo para que esté presente las lecturas de medición en mv (mili volt). El par de electrodos de la celda que posee el pHmetro, consisten en un electrodo de referencia el cual mantiene un potencial constante y un electrodo indicador, cuyo potencial depende de la composición de la disolución objeto de análisis (muestra de suelo). [5]

Las condiciones en las que ambos electrodos poseen una alta eficiencia es cuando el potencial del electrodo indicador responde a los cambios en la variación de pH de las

del
de



soluciones de referencia, mientras que el potencial electrodo de referencia es constante. [5]

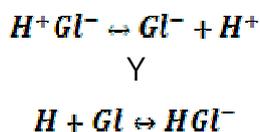
Figura 2: Sistema típico de electrodos para la medición potenciométrica del pH.

$$E = E_0 - 0,059 \cdot \log a_1 - E_0 - 0,059 \cdot \text{pH} \quad \text{Ecuación n}^\circ 7$$

Es importante destacar que en lo fundamental, los potenciales $E_{\text{AgCl/Ag}}$, E_{SCE} , E_j y E_0 permanecen constantes durante una medida de pH. En consecuencia, la causa de la variación de E con el pH, debe producirse a través de la membrana de vidrio. Esto es, cuando a_1 y a_2 son diferentes, las dos caras de la membrana presentan potenciales que difieren en cierta magnitud $V_1 - V_2$. La única función de los dos electrodos de referencia, es posibilitar la observación de esta diferencia. [2]

7.3.4. Resistencia Eléctrica de las Membranas de Vidrio

La membrana de un electrodo de vidrio comercial típico, tiene un espesor entre 0,03 y 0,1 mm y presenta una resistencia a la corriente eléctrica de 50 a 500 MΩ. La conducción de corriente a través de la membrana, comprende la migración de cationes con una sola carga. A través de cada interface con la solución, el pasaje de cargas comprende una transferencia de protones; la dirección de la migración es del vidrio a la solución en una interface, y de la solución al vidrio en la otra. Esto es:



La posición de estos dos equilibrios está determinada por la concentración de ion hidrógeno en ambas soluciones. Cuando estas posiciones difieren, la superficie en la cual ha ocurrido mayor disociación será negativa con respecto a la otra superficie. En consecuencia, se desarrolla un potencial cuya magnitud depende de la diferencia en la concentración de ion hidrógeno a ambos lados de la membrana. Este potencial es el que sirve como parámetro analítico para la medida potenciométrica del pH. [2]

La conducción dentro de las dos capas de gel de sílice se debe a la migración de los iones hidrógeno y sodio. [2]

Se debe tener presente que la concentración de iones hidrógeno es una función logarítmica, por lo que un valor de pH corresponde a una concentración de iones hidrógeno más grande que la que se continúa. Por ejemplo: una solución de pH = 4 contiene una concentración de cationes hidrógenos 10 veces más mayor que otra de pH = 5 y 100 veces mayor que una de pH = 6 y así sucesivamente. La solución que contenga un gramo de iones hidrógeno por litro será normal y tendrá un pH = 0. [2]

Con la definición de pH dada anteriormente, un ácido fuerte es el que tenga un pH de 1, por lo tanto la base mas fuerte tiene un pH de 14, el punto medio del pH es 7, que representa soluciones con un pH neutro, ni ácidas ni básicas. [2]

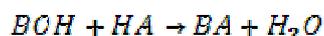
También el pH de una disolución puede medirse mediante una valoración, que consiste en la neutralización del ácido (o base) con una cantidad determinada de base (o ácido) de concentración conocida, en presencia de un indicador (un compuesto cuyo color varía con el valor de pH). [2]

Acido: sustancia que tiende a donar protones (H^+) a otra sustancia.

Base: cualquier sustancia que tiende a recibir o aceptar protones.

Neutralización:

Si una cantidad dada de ácido se equilibra con una base a esto se le llama neutralización. Cuando una base es neutralizada por un ácido hasta el punto de equivalencia, los productos de la reacción son una sal y agua, de acuerdo con la reacción de neutralización:



En la que B y A significan un catión y un anión respectivamente.

Hidrólisis: en los casos en los que a expensas del agua, la sal formada regenera hasta cierto grado el ácido y la base, se denomina hidrólisis. Este fenómeno es lo contrario a la neutralización. [2]

En general todas las sales formadas por ácidos y bases fuertes, tienen un grado de disociación elevado, por lo que no se hidrolizan; sus soluciones tendrán un pH igual a 7 así que serán neutras. [2]

7.3.5. Ley de Propagación de la Incertidumbre

Un proceso de medición puede representarse de acuerdo al “enfoque de proceso” establecido en la norma ISO 9000:2000. En la siguiente figura se presenta un esquema donde pueden identificarse tres partes: variables de entrada x_1, x_2, \dots, x_n ; relación funcional entre las variables de entrada; el mensurando y como variable de salida. [5]

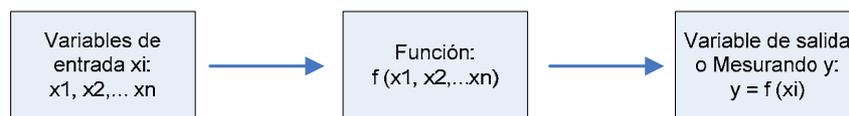


Figura 3: Proceso de medición de un mensurando

Las variables de entrada son aleatorias que tienen una distribución de probabilidad conocida y pueden ser independientes o estar correlacionadas entre sí. [5]

El proceso de medición puede así representarse por un modelo matemático que relaciona el mensurando y las variables de entradas a través de la función f , tal a como se muestra en la siguiente ecuación; se asume ausencia de errores sistemáticos. El segundo término representa la incertidumbre expandida del mensurando. [5]

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \pm U_y \quad \text{Ecuación n}^\circ 8$$

Donde $U_y = k u_y$; u_y es la incertidumbre combinada; k es el factor de cobertura, que depende de los grados de libertad y de las diferentes distribuciones de probabilidad de las variables de entradas implicadas en la incertidumbre combinada. Para evaluar la incertidumbre combinada u_y se aplica la ley de propagación de la incertidumbre a la función f . Esta ley se deduce aplicando la expansión de Taylor, tomando $u_y = \Delta y$ o diferencia entre la función $f(x_i)$ y f evaluada en los promedios de x_i . La expresión final que representa esta ley es la siguiente:

Si las variables (x_i) son independientes, el segundo término denominado covarianza es despreciable. [5]

$$U_{(y)}^2 = \sum \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 U_{x_i}^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left(\frac{\partial f}{\partial x_j} \right) U_{(x_i, x_j)} \quad \text{Ecuación n}^\circ 9$$

En los modelos lineales los coeficientes del modelo (b_i) están correlacionados y debe tomarse en cuenta en el cálculo de la incertidumbre combinada. [5]

Así por ejemplo, los coeficientes intercepto y pendiente del modelo de una línea recta (b_0 y b_1) tienen una correlación negativa y debe calcularse el coeficiente de correlación ($r(b_0, b_1)$) para ser introducido en el término covarianza. [5]

Las derivadas parciales se denominan coeficientes de sensibilidad (C_{x_i}); U_{x_i} son las incertidumbres de las variables x_i . [5]

Si en el modelo matemático intervienen los parámetros de regresión de un modelo de calibración lineal (intercepto y pendiente) la ecuación (2) se puede expresar de la siguiente manera:

$$U_y^2 = \sum (C_{x_i} U_{x_i})^2 + 2(C_{b_0})(C_{b_1})U_{b_0}U_{b_1}r_{(b_0, b_1)} \quad \text{Ecuación n}^\circ 10$$

Si se considera que no existen variables correlacionadas la incertidumbre u y se simplifica a la ecuación:

$$U_y = \sqrt{\sum (C_{x_i} U_{x_i})^2} \quad \text{Ecuación n}^\circ 11$$

Para evaluar la incertidumbre expandida, es necesario seleccionar el factor de cobertura k . Este factor puede tomar valores como los que se muestran en la siguiente tabla #2.

K	Nivel de Confianza	Tipo de Distribución
2	95.45%	Normal
1.96	95%	Normal

$t_{0.975, v}$	95%	Student, 2 colas
----------------	-----	------------------

Generalmente, cuando se reporta la incertidumbre se selecciona $k=2$ para 95.45 % de nivel de confianza. Pero si se quiere efectuar una selección rigurosa de k es necesario evaluar los grados de libertad efectivos (v_{ef}); si éste tiene un valor menor de 30, el factor k sigue una distribución t de Student. Los grados de libertad efectivos se calculan de acuerdo a la ecuación:

$$v_{ef} = \frac{U_{Uy}^+}{\sum \frac{C_{xi}^+ U_{xi}^+}{v_i}} \quad \text{Ecuación n}^\circ 12$$

C_{xi} son los coeficientes de sensibilidad; U_{xi} son las incertidumbres de la variable x_i y v_i son los grados de libertad para la incertidumbre de cada variable. La siguiente tabla#3 muestra los grados de libertad para cada tipo de distribución. ^[5]

Tipo de Distribución	v_i
Normal	50
Rectangular	SM
Triangular	SM
t-Student (univariante)	n_{i-1}
t-Student (bivariante)	n_{1-2}
t-Student (p variables)	n_{1-p}

Grados de libertad v_i en función del tipo de distribución.

7.3.6. Incertidumbre y su nivel de confianza

La palabra **incertidumbre** significa duda, y en su sentido más amplio, incertidumbre de medición significa duda acerca de la validez del resultado de una medición, así como de la exactitud del resultado. ^[5]

Cuanto menor sea la incertidumbre de la medida, mejor ésta. El valor de la incertidumbre es el primer índice de la calidad de una medida, que es tanto mayor cuanto menor es aquella. ^[5]

Intervalo de Tolerancia e Incertidumbre de Medida

Tolerancia de una magnitud es el intervalo de valores en el que debe encontrarse dicha magnitud para que se acepte como válida. ^[5]

Cada vez que hay que decidir si el valor concreto de una magnitud está dentro de tolerancia, es preciso medir, y si la medida de comprobación no se asegura con la calidad necesaria (**incertidumbre**) aquella decisión puede ser errónea. ^[5]

Cuando el intervalo de incertidumbre está contenido en el intervalo de tolerancia, se está en condiciones de afirmar, casi con seguridad, que el valor verdadero del mensurando es admisible, en caso contrario o divergente en alguno de los parámetros el mensurando se considera inadmisibile. ^[5]

En la práctica se opta por un criterio de seguridad que consiste en rechazar cualquier mensurando en situación dudosa, lo que resulta adecuado siempre que el intervalo de incertidumbre sea varias veces inferior al de tolerancia. ^[5]

7.3.7. Procedimiento para la Evaluación de la Incertidumbre

En cualquiera de los casos, se hace necesaria la evaluación de la incertidumbre en las mediciones de pH, previa calibración del sistema potenciométrico tal a como se estableció anteriormente. ^[4]

El procedimiento utilizado para estimar la incertidumbre se desarrolla de acuerdo a las directrices existentes para la estimación de la incertidumbre. ^[4]

En primer lugar se deriva el modelo matemático, se identifican las fuentes de incertidumbres (las de tipo A, obtenidas a partir de una serie de observaciones y las de tipo B, obtenidas a partir de las distribuciones normal, rectangular o triangular), se

cuantifican las incertidumbres, se hace un balance de las incertidumbres, se combinan las incertidumbres a través de la ley de la propagación de la incertidumbre, se revisa si no hay incongruencias para reevaluar los componentes de la incertidumbre, se calcula el intervalo de confianza especificando el factor de cobertura y finalmente se reportan los resultados con el número de cifras significativas correcto.^[4]

7.3.8 Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones de pH

La trazabilidad del resultado de una medición está relacionada con la diseminación de la unidad correspondiente a la magnitud que se mide (en este caso pH y mili voltios).

Aún cuando la definición de trazabilidad no impone limitaciones sobre la naturaleza de las referencias determinadas, es conveniente lograr la uniformidad universal de las mismas mediante el uso de las unidades del Sistema Internacional de Unidades, (SI).^[2]

Los elementos de la trazabilidad en este tipo de mediciones son:

- a. El resultado de la medición cuyo valor es trazable. (La trazabilidad es hacia el SI, mediante los valores de los MRC con su incertidumbre)
- b. Las referencias determinadas a patrones nacionales o internacionales. (Los valores de los patrones de trabajo deben ser trazables a valores de los MRC nacionales o internacionales)
- c. Cadena ininterrumpida de comparaciones. (Contar con una carta de trazabilidad o esquema en que se evidencie la utilización de MRC trazables al SI)
- d. El valor de la incertidumbre de las mediciones en cada comparación. (La carta de trazabilidad debe contar con los valores y las incertidumbres estimadas en cada comparación)

- e. La referencia al procedimiento de calibración o método de medición química en cada eslabón preferentemente.
- f. La referencia al organismo responsable de la calibración, de la certificación del material de referencia, de la realización del método de referencia, o del Sistema de medición de referencia, en cada eslabón.

En el caso de la medición de pH, cuando no se cumplen las condiciones enunciadas en el alcance de la técnica de medición (disolventes mixtos parcialmente acuosos, mediciones biológicas, solventes de agua pesada y mediciones a una temperatura mayor a 50 °C), el mensurando está definido por el método de medición, en tales casos se deben aplicar estrictamente estos métodos. La trazabilidad del valor de pH es establecida al método por medio del uso de MRC en el procedimiento de medición y el establecimiento de la trazabilidad al SI de cada una de sus magnitudes de influencia, por medio de los patrones correspondientes. ^[2]

Adicionalmente, se deberá asegurar que el método este bajo control mediante el uso de materiales de control de calidad, ya sean MRC o MR y la participación continua en pruebas interlaboratorio, si existen. ^[2]

El evaluador debe solicitar que los Materiales de Referencia Certificados utilizados para mediciones de pH proporcionen trazabilidad a patrones nacionales elaborados por el CENAM, siempre y cuando estén disponibles, o en su defecto a patrones extranjeros con la autorización respectiva de la Dirección General de Normas (DGN). ^[2]

7.4 Marco Conceptual

Acidez edáfica: Carácter químico de un suelo que pone de manifiesto la concentración de iones hidrógeno que posee.

Calibración: Conjunto de operaciones que permiten establecer, en condiciones específicas, la relación existente entre los valores indicados por un instrumento de medida o un sistema de medida, o los valores representados por una medida material o un material de referencia, y los valores correspondientes a una magnitud

obtenidos mediante un patrón de referencia. [UNE-EN 30012-1, 3.23: 94] [ISO/IEC GUIDE 25, 3.4:90]

Diagrama causa – efecto: Es una forma de organizar y representar las diferentes teorías propuestas sobre las causas de un problema.

Diagrama de Pareto: Se pueden detectar los problemas que tienen más relevancia mediante la aplicación del principio de Pareto (pocos vitales, muchos triviales) que dice que hay muchos problemas sin importancia frente a solo unos graves

Electrodos: Componente de un circuito eléctrico que conecta el cableado convencional del circuito a un medio conductor como un electrólito o un gas. El electrodo de carga positiva se denomina ánodo y el de carga negativa cátodo. La batería seca común utiliza un ánodo de carbono y un cátodo de cinc en contacto con una disolución electrolítica. Los electrodos de arco voltaico están fabricados con carbono y los electrodos empleados en la soldadura por arco están elaborados con un metal revestido de fundente. Los electrodos de los tubos de vacío están fabricados con carbono y diversos metales y aleaciones, según el uso al que estén destinados.

Electrodo de Referencia: Es un electrodo que tiene un potencial de equilibrio estable y conocido. Es utilizado para medir el potencial contra otros electrodos en una celda electroquímica.

Electrodo de Vidrio: Es la parte crítica en la medida del pH y exige un cierto cuidado.

Electrodo de Plata-cloruro de plata: Está diseñado para medidas de alta fiabilidad en potenciales superficiales y electrolitos acuosos.

Fuentes de Incertidumbre tipo A: Para una magnitud de entrada X_i determinada a partir de n observaciones repetidas e independientes.

Fuentes de Incertidumbre tipo B: Se establecen mediante decisión científica basada en toda la información disponible acerca de la variabilidad posible de X_i .

Incertidumbre: Significa duda, y en su sentido más amplio, incertidumbre de medición significa duda acerca de la validez del resultado de una medición, así como de la exactitud del resultado.

Incertidumbre expandida: Cantidad que define un intervalo en torno al resultado de una medición, en el que puede esperarse encontrar una fracción amplia de la distribución de valores que pueden ser razonablemente atribuidos al mensurando.

Intervalo de confianza: Se llama intervalo de confianza en estadística a un par de números entre los cuales se estima que estará cierto valor desconocido con una determinada probabilidad de acierto. Formalmente, estos números determinan un intervalo, que se calcula a partir de datos de una muestra, y el valor desconocido es un parámetro poblacional.

Modelo Matemático: Un modelo matemático se define como una descripción desde el punto de vista de las matemáticas de un hecho o fenómeno del mundo real, desde el tamaño de la población, hasta fenómenos físicos como la velocidad, aceleración o densidad.

Pendiente experimental: Se estudia la solubilidad de ciertos compuestos entre otras cosas, con el fin de establecer su nivel de solubilidad en un sistema con un solvente o tal vez dos, si fuera así, ambos solventes deben ser insolubles entre sí, pero deben de solubilizar al soluto.

pH: Término que indica la concentración de iones hidrógeno en una disolución. Se trata de una medida de la acidez de la disolución. El término (del francés *pouvoir hydrogène*, 'poder del hidrógeno') se define como el logaritmo de la concentración de iones hidrógeno, H^+ , cambiado de signo: $pH = -\log [H^+]$ donde $[H^+]$ es la concentración de iones hidrógeno en moles por litro. Debido a que los iones H^+ se asocian con las moléculas de agua para formar iones hidronio, H_3O^+ , el pH también se expresa a menudo en términos de concentración de iones hidronio.

pH-metro: Es un sensor utilizado en el método electroquímico para medir el pH de una disolución.

Solución de referencia certificada trazable con NIST: El Aseguramiento de la Calidad de los resultados analíticos, queda garantizada, entre otros métodos, con la utilización de **Materiales de Referencia** en la validación de métodos analíticos y para la calibración de equipos de medida.

7.5 Marco Espacial

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio de Suelos de la UNAN - León, ubicado en el Campus Agropecuario a 1 ½ Km al Este de la entrada a La Ceiba, León, Nicaragua.

7.4 Marco Temporal

Este trabajo se realizó en el periodo comprendido entre Abril-Diciembre de 2009.

VI. Metodología

8.1 Tipo de estudio

Es un estudio experimental, porque se realiza en el laboratorio y se pueden establecer las condiciones.

8.2 Método de Investigación

Método de investigación es cuantitativo, el resultado final es un dato numérico

8.3 Métodos y técnicas de recolección de información

8.3.1 Métodos

El procedimiento utilizado para estimar la incertidumbre se presenta en la figura 3, de acuerdo a las directrices existentes para la estimación de la incertidumbre.^[4]

En primer lugar se deriva el modelo matemático, se identifican las fuentes de incertidumbres (las de tipo A, obtenidas a partir de una serie de observaciones y las de tipo B, obtenidas a partir de las distribuciones normal, rectangular o triangular), se cuantifican las incertidumbres, se hace un balance de las incertidumbres, se combinan las incertidumbres a través de la ley de la propagación de la incertidumbre, se revisa si no hay incongruencias para reevaluar los componentes de la incertidumbre, se calcula el intervalo de confianza especificando el factor de cobertura y finalmente se reportan los resultados con el número de cifras significativas correcto.^[4]

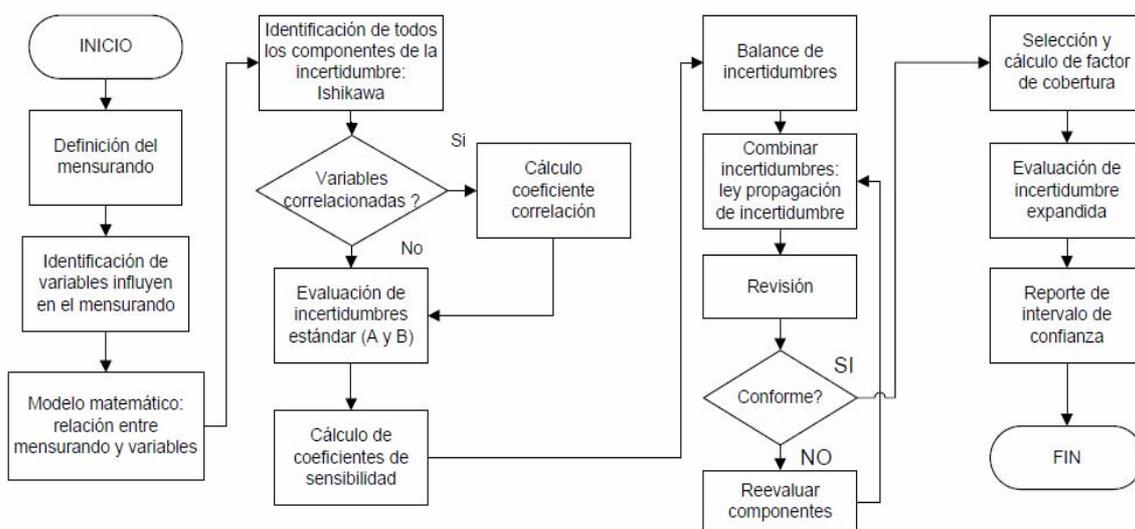


Figura 4. Diagrama de flujo representando el procedimiento para la estimación de la incertidumbre en el proceso de medición.

8.3.2 Materiales y equipos

Durante el proceso de calibración a 25 y 40 °C, se utilizaron soluciones de referencia de pH 4.00, 7.00, 9.00 y 10.00 certificadas trazables con NIST, un pH-metro CRISON GLP 22 (resolución 1 mV, precisión - 0.1mV, drift < 3mV/12h, ajuste de temperatura con resolución de 0.1 °C), un baño termostático JP Selecta, una unidad refrigerante marca CETRON, un termómetro JP Selecta con resolución de 0.1 °C y precisión - 0.1 °C, un electrodo de vidrio 52-01 combinado con el de referencia plata-cloruro de plata marca CRISON (- 0.01 pH).

8.3.3 Obtención de datos

Calibraciones a 25 y 40 °C y Lectura del Potencial de la Muestra de suelo

El instrumental potenciométrico se calibró, de acuerdo, al procedimiento establecido en el laboratorio de suelos. Se sumergió el electrodo de vidrio combinado en la solución de referencia de pH 7.00 termostaticada a 25°C con una precisión de - 0.1°C, y se realizó la lectura en mV.^[4]

Luego, se introdujo el electrodo en las soluciones de referencias de pH 4.00 y 10.00 y se realizaron las lecturas correspondientes en mV. Se hicieron 5 lecturas en milivoltios para cada valor de pH. Este mismo procedimiento se utilizó para el proceso de calibración a 35°C. Se midió la temperatura a la muestra con una precisión de - 0.1°C y se introdujo el electrodo de vidrio, efectuándose 10 lecturas de potencial en milivoltios.^[4]

VII. RESULTADOS

9.1 Calibración del sistema potenciométrico (pH metro + electrodos)

El proceso de calibración del sistema, utilizando un electrodo combinado de vidrio, se efectuó a través de 4 soluciones de referencia certificadas (pH 4.00, 7.00, 9.00 y 10.00). Los resultados se presentan en la tabla #4.

TABLA # 4 Valores de potencial registrados para soluciones de referencia de pH 4.00, 7.00 ,9.00y 10.0.

pH	E1	E2	E3	E4	E5	Eprom	S ²
4.00	189	189	191	190	189	189.6	0.8
7.00	15	15	14	14	14	14.4	0.3
9.00	-102	-102	-102	-102	-101	-101.8	0.2
10.00	-159	-159	-160	-160	-159	-159.4	0.3

El análisis de regresión lineal por el método de los mínimos cuadrados arroja los resultados que se muestran en la Tabla#5.

TABLA#5: Resultados del análisis de regresión lineal a 25°C.

Pendiente(b ₁)	Sb ₁	Intercepto(b ₀)	Sb ₀	Var. Residual(S ² _{X/Y})	r
-58.19047619	0.01	422.1285714	0.95	0.20	0.999994402

Se puede observar una buena linealidad, 99.99 % en el coeficiente de determinación r². Sin embargo, la pendiente aparentemente difiere del valor teórico (-59.16 obtenido de la ecuación $EV = -RT/F (1000) \ln(10) (pH-7)$). Si se asume la hipótesis de que la pendiente experimental debe ser igual a la teórica, es necesario verificar esta hipótesis aplicando la prueba Z:

Donde $b_f = -58.19047619$, $Sb_f = 0.01$ y $\beta_f = -59.16$

El valor de Z_c es de 6.286, está fuera del intervalo. Por lo que se puede afirmar que existe una diferencia significativa entre la pendiente teórica y la experimental. Esto significa que la eficiencia del electrodo no es 100% y se puede calcular de acuerdo a la siguiente expresión a 25 °C:

La eficiencia del electrodo es 98.39 %. Si tomamos en cuenta que la corrección de la pendiente que se puede efectuar en los pH - metros oscila entre el 80 al 105%, dependiendo del fabricante, podemos afirmar que el electrodo tiene muy buena respuesta, casi el 100% de eficiencia.

9.2 Definición del mensurando

El pH (definido como el logaritmo negativo de base 10 de la actividad del ión hidronio) de una disolución acuosa.

9.3 Deducción del modelo Matemático

Para medir el pH de una solución muestra con un electrodo de vidrio combinado con uno de plata-cloruro de plata como referencia, utilizando una solución de referencia certificada trazable con NIST (pH_B, 7.00), se miden los potenciales de celda respectivos (E_x y E_B) a una temperatura dada y se calcula su pH_x según el modelo de la ecuación (13) denominado pH operacional.

$$pH_{X=pH_B} + \frac{(E_B - E_X)F}{2.303RT} \quad (2) \quad \text{Ecuación n}^\circ 13$$

Donde R y F son las constantes de los gases y de Faraday con valores correspondientes a 8.31441 Jmol⁻¹K⁻¹ y 96484.56 Cmol⁻¹. T es la temperatura termodinámica. El potencial E_B es diferente de 0.000 V, debido a la existencia del potencial de asimetría provocado por las imperfecciones en la fabricación de las membranas de vidrio.

En la ecuación (13) se definió el pH operacional como modelo básico para medir el pH de una solución problema (pH_x). Si E_B y E_x se miden en mV, se puede designar la constante $A=2303$ (R/F). En estas condiciones la ecuación (13) se puede escribir como:

$$pH_X = pH_B + \frac{(E_B - E_X)}{AT} \quad (3) \quad \text{Ecuación n}^\circ 14$$

El pH_B (7.00) debe corresponder teóricamente al pH donde el potencial E_B es 0.000 mV y no depende de la temperatura. No obstante, ningún electrodo cumple con estas condiciones debido a las imperfecciones de la membrana de vidrio durante su fabricación, estableciéndose un potencial de asimetría que equivale a la diferencia de potencial entre el pH a 0.000 V (pH_0 a la temperatura de calibración, 25°C) y el pH en el punto donde el potencial es independiente de la temperatura denominado isopotencial (pH_{iso}). En estas condiciones, la ecuación (14) se puede expresar como:

$$pH_X = pH_{iso} + \frac{AT_{25}(pH_0 - pH_{iso}) - E_X}{AT_{25}} \quad \text{Ecuación n}^\circ 15$$

Es un requisito para la medición de pH, que tanto la muestra como las soluciones patrón utilizados para la calibración, deben estar a la misma temperatura; sin embargo, en la práctica esto no siempre es posible, por tanto se incluye un factor de corrección que relaciona la calibración experimental con la calibración teórica que se realizaría a 25°C. Al considerar la corrección de la pendiente, P_{25} (relación entre la pendiente práctica con respecto a la teórica a 25°C) y el factor de corrección de la temperatura debido a la diferencia de temperatura entre la solución de referencia (T_{25}) y la muestra (T_x), se tiene el modelo matemático buscado para la calibración por regresión lineal, considerando la corrección del defecto en la desviación de la curva, pH isopotencial:

$$pH_X = pH_{iso} + \frac{P_{25} AT_{25} (pH_0 - pH_{iso}) - E_X}{P_{25} AT_X} \quad \text{Ecuación n}^\circ 16$$

Tabla #6 Los valores de E se obtienen experimentalmente en cuatro niveles de pH a dos temperaturas.

T° (°C)	pH	Potenciales (mV)				
		E ₁	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅
25	4	189	189	191	190	189
	7	15	15	14	14	14

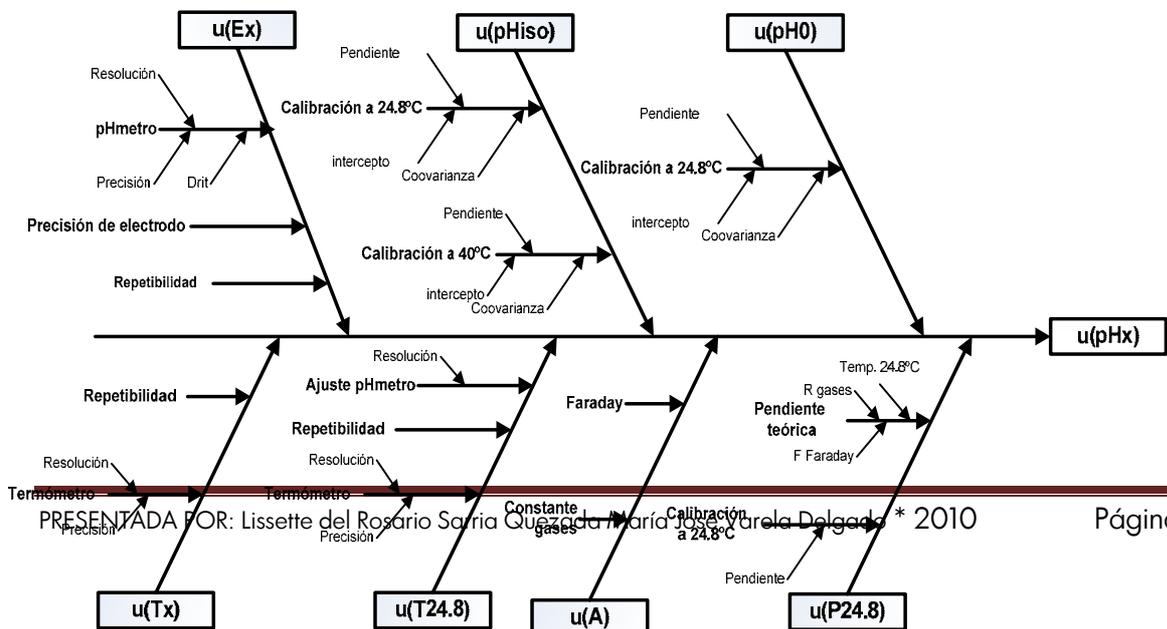
	9	-102	-102	-102	-102	-101
	10	-159	-159	-160	-160	-159
40	4	197	197	196	197	196
	7	16	17	17	16	16
	9	-101	-100	-100	-100	-100
	10	-157	-157	-156	-156	-157

9.4 Identificación de los componentes de las fuentes de incertidumbre de la medición

Por desglose del modelo matemático, se identifican como fuentes de incertidumbre:

- 1) pH_{iso} : pH isotérmico, donde la medición es independiente de la temperatura
- 2) P_{25} : factor de corrección de la pendiente a 25°C
- 3) A: Constante termodinámica, obtenida de la ecuación $A = 2303R/F$, donde R y F son constantes
- 4) T_{25} : temperatura de calibración a 25°C
- 5) pH_0 : valor de pH a la temperatura de calibración (25°C), obtenida de la ecuación b_0/b_1 , donde $pH_0 = b_0$ y b_1 son el intercepto y la pendiente respectivamente de la curva de calibración a temperatura estándar.
- 6) E_x : es el valor resultante de la medición del potencial de la muestra de agua.
- 7) T_x : temperatura experimental de la muestra al momento de la medición.

A su vez, se identifican varias fuentes de incertidumbre para estos componentes.



Estos elementos se exponen en el siguiente diagrama de causa - efecto.

9.5 Cuantificación de la variabilidad y definición de la distribución de cada fuente de incertidumbre

9.5.1 pH isotencial (pH_{iso})

Modelo matemático

El pH isotencial se calcula de la siguiente manera:

$$pH_{iso} = \left({}^{24.77}b_o - {}^{40}b_o \right) / \left({}^{40}b_1 - {}^{24.77}b_1 \right) \quad \text{Ecuación n}^\circ 17$$

Los valores de ${}^{24.77}b_1$, ${}^{24.77}b_o$, ${}^{40}b_1$ y ${}^{40}b_o$ se obtienen por regresión lineal simple. Siendo los coeficientes para la curva de calibración obtenida a 24.77°C y 40°C respectivamente. (Ver anexos 1)

Fuentes de incertidumbre y distribución

El modelo matemático está construido por variables cuyas incertidumbres son de tipo A, por consecuencia su distribución es normal y son influidos por la repetibilidad. También se considera que ${}^{24.77}b_o$ y ${}^{24.77}b_1$, así como ${}^{40}b_o$ y ${}^{40}b_1$, están correlacionadas respectivamente.

Cálculo de incertidumbre y grados de libertad efectivos

La incertidumbre estándar combinada para pH_{iso} se obtiene por:

$$\begin{aligned} f_{pH_{iso}} = & \left[c^{24.77}b_1^2 f_{24.77}b_1^2 + c^{24.77}b_o^2 f_{24.77}b_o^2 + c^{40}b_1^2 f_{40}b_1^2 \right. \\ & + c^{40}b_o^2 f_{40}b_o^2 + 2 * \left[c^{24.77}b_1 f_{24.77}b_1 c^{24.77}b_o f_{24.77}b_o * r \left({}^{24.77}b_1, {}^{24.77}b_o \right) \right. \\ & \left. \left. + c^{40}b_1 f_{40}b_1 c^{40}b_o f_{40}b_o * r \left({}^{40}b_1, {}^{40}b_o \right) \right] \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación n}^\circ 18 \end{aligned}$$

Los valores f_i se calculan por: $f_i = S_i / (n)^{1/2}$ Ecuación n^o19

Donde $n = 10$ (total de experimentos para cada curva).

Resultados

Tabla#7. Cálculo de incertidumbre y grados de libertad efectivos.

Parámetro	Valor	S _i	f _i	C _i	(f _i C _i) ²	v _i
^{24.77} b ₀	422.128571	0.95	0.300416	-	0.153544	13
			4	1.3043478	4	
^{24.77} b ₁	- 58.1904762	0.01	0.003162	-15.48204	0.002396	9
⁴⁰ b ₀	431.228571	14.16	4.477785	1.3043478	34.112481	13
			2			
⁴⁰ b ₁	- 58.9571429	0.23	0.072732	15.48204	1.267978	9
r(^{24.77} b ₀ , ^{24.77} b ₁)	- 0.6055652 3	Cov(²⁵ b ₀ , ²⁵ b ₁)		0.038368533		Vef
r(⁴⁰ b ₀ , ⁴⁰ b ₁)	- 0.6065197 5	Cov(³⁵ b ₀ , ³⁵ b ₁)		13.15354082		26

$$pH_{iso} = 11.87$$

$$fipH_{iso} = 6.98$$

9.5.2 Constante termodinámica (A)

Modelo matemático

La constante A es obtenida de la ecuación: $A = \frac{2303R}{F}$ Ecuación n°20

(Ver anexos 2)

Donde R = 8,31441 J*^{mol}⁻¹*K⁻¹ y F = 96484,56 C*^{mol}⁻¹

9.5.3 Fuentes de incertidumbre y distribución

La constante A es resultado de R y F. En el artículo del que se basa este trabajo, se hace referencia a 10 mediciones para, R y F y se tratan como resultados experimentales con distribución normal.

9.5.4 Cálculo de incertidumbre y grados de libertad efectivos

La incertidumbre estándar combinada para A se obtiene por:

$$ft_A = [c_R^2 ft_R^2 + c_F^2 ft_F^2]^{1/2} \quad \text{Ecuación n}^\circ 21$$

Los valores ft se calculan por: $ft_i = S_i/(n)^{1/2}$ Ecuación n^o22

Donde n = 10 (total de experimentos para cada curva)

Tabla #8 Constante termodinámica (A)

Parámetro	Valor	S _i	ft _i	C _i	(ft _i C _i) ²	v _i
R	8,31441	0,00026	8,2219E-5	0,0238691	3,851E-12	9
F	96484,56	0,52	0,16443844	-2,0569E-6	1,144E-13	9
					Vef	18

$$A = 0,20$$

$$ft_A = 1,99E-6$$

9.5.5 Temperatura de calibración a 25°C (T₂₅)

9.5.6 Fuentes de incertidumbre y distribución

La temperatura es una medición directa, obtenida por lecturas repetidas del termómetro y expresadas en grados Kelvin.

La incertidumbre de la medición y el ajuste de la T_{25} dependen de la incertidumbre del termómetro y del ajuste de temperatura en el pH metro. A su vez, estos factores son influidos por la resolución y precisión de los equipos, estas son incertidumbres de tipo B y tienen distribución rectangular y normal respectivamente. En el caso del termómetro se evalúa la receptibilidad experimentalmente con 10 réplicas, proporcionando un valor de incertidumbre de tipo A y de distribución normal.

9.5.7 Cálculo de incertidumbre y grados de libertad efectivos

La incertidumbre estándar combinada de T_{25} se obtiene por adición de las fuentes de incertidumbre.

Tabla #9 Temperatura de calibración a 25°C (T_{25})

Parámetro	Valor	f_i	C_i	$(f_i C_i)^2$	ν_i
Resolución(termómetro)	0,1°C	0,0288675	1	0.0008333	SM
f_f (termómetro)	-0,1°C	0,0510204	1	0,0026031	50
S_r (termómetro)	0,048304589°C	0,0152753	1	0.0002333	9
Resolución(pH metro)	0,1°C	0,0288675	1	0.0008333	SM
				Vef	143

$$T_{25}=297.92K$$

$$\mu T_{25}=0.07K$$

9.5.8PH a temperatura de calibración (pH₀)

9.5.8.1Modelo matemático

El pH_0 se calcula de la siguiente manera:

$$pH_0 = \frac{{}^{24.77}b_0}{{}^{24.77}b_1} \quad \text{Ecuación n}^\circ 23$$

Los valores de ${}^{24.77}b_1$ y ${}^{24.77}b_0$ se obtuvieron por regresión lineal simple. Siendo los coeficientes para la curva de calibración obtenida a 24.77°C. (Ver anexos 3)

9.5.8.2 Fuentes de incertidumbre y distribución

El modelo matemático está construido por variables cuyas incertidumbres son de tipo A y su distribución es normal y que son influidas por la repetitividad. También se considera que ${}^{24.77}b_0$ y ${}^{24.77}b_1$ están correlacionadas respectivamente. (Ver anexos)

9.5.8.3 Cálculo de incertidumbre y grados de libertad efectivos

La incertidumbre estándar combinada para pH_0 se obtiene por:

$$ft_{pH_0} = [c^{24.77}b_1^2 ft^{24.77}b_1^2 + c^{24.77}b_0^2 ft^{24.77}b_0^2 + 2 * c^{24.77}b_1 ft^{24.77}b_1 c^{24.77}b_0 ft^{24.77}b_0 * r^{(24.77}b_1, {}^{24.77}b_0)]^{1/2} \quad \text{Ecuación n}^\circ 24$$

Los valores ft se calculan por: $ft_i = S_i / (n)^{1/2}$ Ecuación n°25

$n = 10$ (total de experimentos para cada curva)

Tabla#10 pH a la temperatura de calibración (pH_0)

Parámetro	Valor	S_i	ft_i	C_i	$(ft_i C_i)^2$	v_i
${}^{24.77}b_0$	422.128571	0.95	0.3007192	- 0.01718494	2.67066E- 05	13
${}^{24.77}b_1$	- 58.190476	0.01	0.0031623	- 0.12466396	1.55411E- 07	
$r^{(24.77}b_0, {}^{24.77}b_1)}$	-0.605565227		Cov(${}^{25}b_0, {}^{25}b_1$)		4.07455E- 06	
					Vef	13

$$pH_0 = 7,254$$

$$f_{pH_0} = 0,005$$

9.5.9 Factor de corrección de la pendiente a 25°C (P₂₅)

9.5.9.1 Modelo matemático

El valor de P₂₅ se calcula por la ecuación:

$$P_{25} = \frac{b1^{25}}{(A * T_{25})} \quad \text{Ecuación 26}$$

(Ver anexos 4)

9.5.9.2 Fuentes de incertidumbre y distribución

En la estimación del valor P₂₅, influye la pendiente obtenida en la curva de calibración efectuada a 25°C, la constante termodinámica A y T₂₅. Las incertidumbres para estos elementos han sido calculadas en 10.5.1, 10.5.2 y 10.5.3.

9.5.9.3 Cálculo de incertidumbre y grados de libertad efectivos

La incertidumbre estándar combinada para P₂₅ se obtiene por:

$$\mu P_{25} = \left[C_{25b1}^2 \mu_{25b1}^2 + C_A^2 \mu_A^2 + C_{T25}^2 \mu_{T25}^2 \right]^{1/2} \quad \text{Ecuación 27}$$

Tabla#11 Factor de corrección de la pendiente a 25°C (P₂₅)

Parámetro	Valor	f _i	C _i	v _i
^{24.77} b ₁	- 58,1904762	0,003162278	0.016913473	13
A	0,198457517	1.99143E-06	4,959263054	18
T _{24.77}	297,92°K	0.067105008	0.003303582	143
			V _{ef}	155

$$P_{24.77} = -0.9842$$

$$f_{P_{24.77}} = 0.0002$$

9.5.10 Potencial de la muestra de Suelo (E_x)

9.5.10.1 Fuentes de incertidumbre y distribución

El valor E_x se obtiene por medición potencio métrica con el pH metro. Se identifican como fuentes de incertidumbre el pH metro propiamente y el electrodo. Para estos equipos de medición, se consideran su resolución y precisión. En el caso del pH metro, también se toma en cuenta la deriva en función de tiempo.

9.5.10.2 Cálculo de incertidumbre y grados de libertad

Se calcula la incertidumbre estándar combinada, por adición de cada una de las fuentes identificadas.

Tabla #12 Potencial de la muestra de Suelo (E_x)

Parámetro	Valor	f_i	C_i	$(f_i C_i)^2$	v_i
Resolución(pH metro)	1 mV	0,288675135	1	0,8333333333	SM
Precisión(pH metro)	- 1 mV	0,510204082	1	0,2603082	50
Deriva(pH metro)	< 3 mV	0,866025404	1	0.75	SM
Incertidumbre(electrodo)	- 1 mV	0,510204082	1	0,2603082	50
Repetibilidad(electrodo)	1,33749351 mV	0,422952585	1	0,1788889	9
				Vef	375

$$E_x = 82.7 \text{ mV}$$

$$fE_x = 1.2 \text{ mV}$$

9.5.11 Temperatura experimental de la muestra al momento de la medición (T_x)

9.5.11.1 Fuentes de incertidumbre y distribución

La temperatura es una medición directa, obtenida por lecturas repetidas del termómetro y expresadas en grados Kelvin.

La incertidumbre de la medición depende de la incertidumbre del termómetro y del electrodo. A su vez, estos factores son influidos por la resolución y precisión del equipo, estas son incertidumbres de tipo B y tienen distribución rectangular y normal respectivamente. La repetibilidad del termómetro se evalúa experimentalmente con

10 réplicas, proporcionando un valor de incertidumbre de tipo A y de distribución normal.

Tabla#13 Temperatura experimental de la muestra al momento de la medición (T_x)

Parámetro	Valor	f_i	v_i
Resolución	0,1°C	0,02886751	SM
Precisión	-0,1°C	0,05102041	50
Repetibilidad	3.74489E-15°C	1.1842E-15	9
		V_{ef}	87

$$T_x = 298.55 \text{ K}$$

$$f_{T_x} = 0,06 \text{ K}$$

9.5.11.3 Coeficientes de sensibilidad para pH_x

$$pH_x = pH_{iso} + \frac{(p_{25} \times A \times T_{25} (pH_0 - pH_{iso}) - E_x)}{p_{25} \times A \times T_x}$$

(Ver anexos 5)

Tabla #14 Cálculo de incertidumbre estándar combinada, f_c , de pH_x y grados de libertad efectivos, V_{ef} Balance de incertidumbres.

Parámetro	Valor	f_i	C_i	$(f_i C_i)^2$	Ind %	V_{ef}
pH_{iso}	11.8695647	6.9805666	0,002110199	0.0000216984	31.3	26
A	0,19845752	1,99E-6	7.146092404	2.0252E-10	2.92E-05	18
$T_{24.77}$	297.92	0.067105	0.015459084	1.07616E-06	0.155	143
pH_0	7.25425532	0,0049391	0,997889801	2.42917E-05	3.50	13
P_{25}	0,9842	0.0002283	1.440958533	1.08185E07	0.016	155

EVALUACION DE LA INCERTIDUMBRE EN LA MEDICION DE pH EN MUESTRAS DE SUELO

Ex	82.7	1.2380786	0,01714867 9	0.000450773	65.0	37 5
T _x	298.55	0.058620 9	0.01067618 3	3.91686E-07	0.056	87
					100	

$$pH_x = pH_{ISO} + \frac{p_{25} * A * T_{25} (pH_0 - pH_{iso}) - Ex}{p_{25} * A * T_x} \quad \text{Ecuación n}^\circ 28$$

pH_x = 8.675

f_pH_x = - 0,026

Tabla#15 Cálculo de incertidumbre expandida U

Parámetro	V _{efi}	f _i C _i	(f _i C _i) ⁴	(f _i C _i) ⁴ / V _{efi}
pH _{iso}	26	0.014730387	4.70822e-08	181085e09
A	18	-1.42E-05	4.10144E-20	2.27858E-21
T ₂₅	143	0.001037382	1.15812E-12	8.09876E-15
pH ₀	13	0.004928666	5.90089e-10	4.5391E-11
P ₂₅	155	0.000328915	1.1704E-14	7.55099E-17
Ex	375	0.021231413	2.03196E-07	5.41857E-10
T _x	87	0.000625848	1.53418E-07	1.76342E-

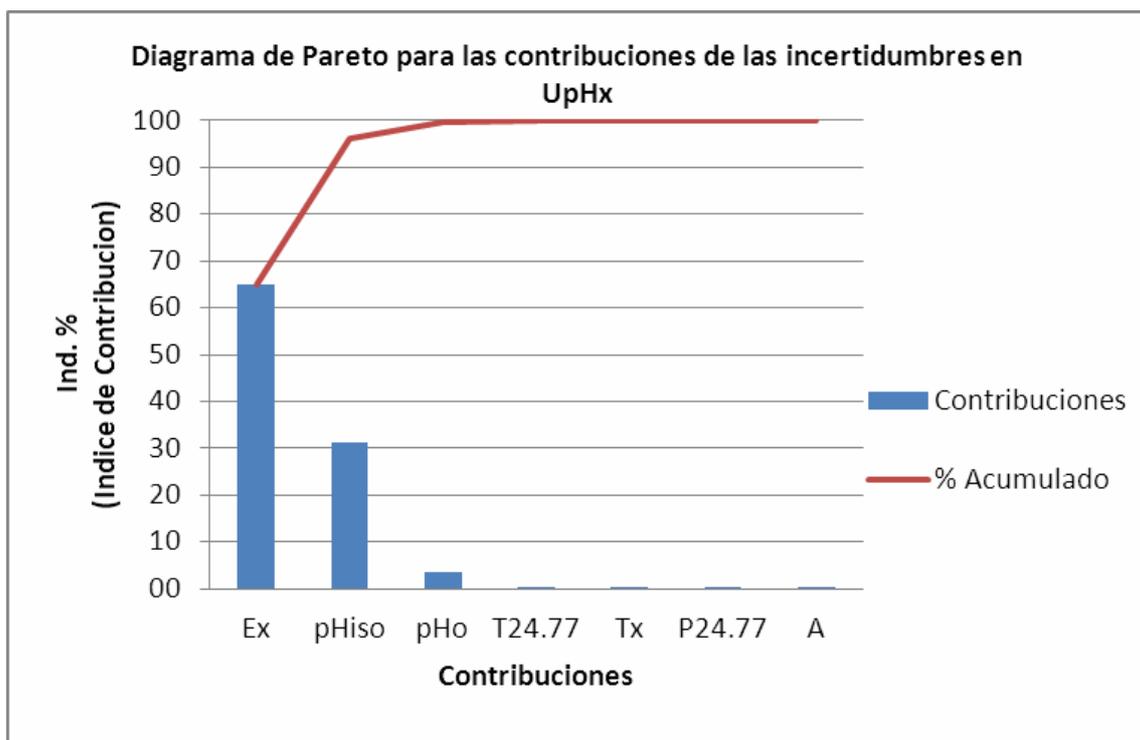
				10
			TOTAL	2.39811E-09

$$V_{ef} = \frac{f_{pHx}^4}{\sum(f_i C_i)^4} / V_{efi} = 0,026336764 / 2.39811E-09 = 200 \quad \text{Ecuación n}^\circ 29$$

K = 2 Puesto que los $V_{ef} \cdot (200) > 30, K=2$

$$U = (f_{pHx}) \cdot K = 0.026336764 \cdot 2 = 0.052673529$$

EXPRESION: $pH_x = 8,67 - 0,026$



En el diagrama de Pareto se puede ver que las variables que contribuyen significativamente en la incertidumbre del pH_x son las siguientes: Ex, pH_{iso} y pH_0 . La

incertidumbre en la medición de pH en la muestra de suelo (Ex) tiene una contribución del 65%, seguido de las variables pH_{iso} y pH_0 con 31.3 y 3.5 por ciento cada una, las que representan las incertidumbres cuando la medición es independiente de la temperatura (pH_{iso}) y el valor de pH a la temperatura de calibración (pH_0).

X.- ANALISIS DE LOS RESULTADOS

Siguiendo la guía para la estimación de la incertidumbre establecida en GUM ISO 1995, se aplicó el procedimiento para evaluar la incertidumbre en la medición del pH en una muestra de suelo, realizando un total de 10 mediciones.

En el cálculo de los coeficientes de sensibilidad se utilizó el programa de cálculo simbólico MAPLE 12, como una aplicación de las derivadas parciales de la función área con respecto a cada una de las variables o factores que contribuyen a la incertidumbre de la medición.

Para evaluar la incertidumbre combinada en el proceso de medición, se aplicó la ecuación simplificada de la ley de propagación de la incertidumbre, considerando que las variables son independientes.

El intervalo de confianza del valor de pH, se determinó evaluando la incertidumbre expandida utilizando el factor de cobertura $k = 2$, puesto que los grados de libertad efectivos v_{ef} . (200) es mayor que 30. El valor encontrado del intervalo de confianza

fue de $8.67 - 0,026$, confirmándose la hipótesis planteada para el valor de incertidumbre.

Para ello fue necesario utilizar soluciones de referencia con valores de pH 4 y 7 en la calibración a 25°C . Aunque en el presente estudio se utilizaron cuatro soluciones de referencia certificadas (pH 4.00, 7.00, 9.00 y 10.00) trazables a los estándares primarios del instituto Nacional de Normalización y Tecnología de los Estados Unidos (NIST).

XI- CONCLUSIONES

Al finalizar con este trabajo podemos concluir que al implementar la directriz general de la guía GUM ISO 1995, se pudo evaluar la incertidumbre en la medición de pH en muestras de suelo.

Se hizo un estudio de la contribución de los componentes de la incertidumbre a través del diagrama de Pareto, encontrándose que los tres componentes a tomar en cuenta para el cálculo son la incertidumbre del potencial de la muestra (Ex), el valor

de pH donde la medición es independiente de la temperatura (pH_{iso}) y el valor de pH a la temperatura de calibración (pH_0).

El intervalo de confianza encontrado fue de $8.67 - 0.03$ unidades de pH con un nivel de confianza del 95.45%.

La parte más importante en este tipo de ensayos es la homogeneidad de la muestra, por lo que se hace necesario asegurar que el muestreo se lleve a cabo tomando en cuenta todas las condiciones del área.

Esto tiene un impacto positivo en los servicios que el laboratorio presta, los estudios de investigación que realizan a través de las tesis de grado y el contenido de las actividades académicas que convergen en él, puesto que la medida del pH es una de las acciones de mayor frecuencia en el laboratorio.

XII. BIBLIOGRAFÍA

1. Ing. Eloy Molina. Acidez de Suelo y Encalado. Centro de Investigaciones Agronómicas. UCR. 2009.
2. Tesis de *Estimación de la Incertidumbre en la Medición de pH en Aguas*.
3. Gambaudo, Sebastián. Acidez Edáfica. INTA – Estación Experimental Agropecuaria Rafaela. Información Técnica Cultivos de Verano Campaña 2007. Publicación Miscelánea No. 108. Argentina.
4. *Universitas, Volumen 1, Número 2, 2008, 2008 UNAN-León, Editorial Universitaria.*
5. *Universitas, Volumen 1, Numero 1, 2007, 2007 UNAN-León, Editorial Universitaria.*

XIII. ANEXOS

Los coeficientes de sensibilidad se calculan derivando parcialmente cada elemento de la ecuación descrita en el modelo matemático. Las derivadas parciales resultantes son las siguientes:

$$\frac{\partial}{\partial b_{0_{24.8}}} pH_{iso} = \frac{1}{b_{1_{40}} - b_{1_{24.8}}} \qquad \frac{\partial}{\partial b_{1_{24.8}}} pH_{iso} = \frac{b_{0_{24.8}} - b_{0_{40}}}{(b_{1_{24.8}} - b_{1_{24.8}})^2}$$

$$\frac{\partial}{\partial b_{0_{40}}} pH_{iso} = -\frac{b_{0_{24.8}} - b_{0_{40}}}{(b_{1_{40}} - b_{1_{24.8}})^2} \qquad \frac{\partial}{\partial b_{1_{40}}} pH_{iso} = -\frac{b_{0_{24.8}} - b_{0_{40}}}{(b_{1_{40}} - b_{1_{24.8}})^2}$$

Los coeficientes de sensibilidad se calculan derivando parcialmente cada elemento de la ecuación descrita en la fuente de incertidumbre y distribución. Las derivadas parciales resultantes son las siguientes:

$$\frac{\partial}{\partial R} A = \frac{2303}{F}$$

$$\frac{\partial}{\partial F} A = -\frac{2303}{F^2}$$

Los coeficientes de sensibilidad se calculan derivando parcialmente cada elemento de la ecuación descrita en el modelo matemático de la pendiente de 25°C. Las derivadas parciales resultantes son las siguientes:

$$\frac{\partial}{\partial b_0} pH_0 = \frac{1}{b_1}$$

$$\frac{\partial}{\partial b_1} pH_0 = -\frac{b_0}{b_1^2}$$

Los coeficientes de sensibilidad se calculan derivando parcialmente cada elemento de la ecuación descrita en el modelo matemático de pH isopotencial. Las derivadas parciales resultantes son las siguientes:

$$\frac{\partial}{\partial b} p_{25} = \frac{1}{A * T}$$

$$\frac{\partial}{\partial A} p_{25} = -\frac{b}{A^2 * T}$$

$$\frac{\partial}{\partial T} p_{25} = -\frac{b}{A * T^2}$$

Coeficientes de sensibilidad para pH_x

$$\frac{\partial}{\partial pH_{iso}} pH_x = 1 - \frac{T_{25}}{T_x}$$

$$\frac{\partial}{\partial p_{25}} pH_x = \frac{T_{25}(pH_o - pH_{iso})}{p_{25} T_x} - \frac{p_{25} * A * T_{25}(pH_o - pH_{iso}) - Ex}{p_{25}^2 * A * T_x}$$

$$\frac{\partial}{\partial A} pH_x = \frac{T_{25}(pH_o - pH_{iso})}{A * T_x} - \frac{p_{25} A * T_{25}(pH_o - pH_{iso}) - Ex}{p_{25} * A^2 * T_x}$$

$$\frac{\partial}{\partial T_{25}} pH_x = \frac{pH_o - pH_{iso}}{T_x}$$

$$\frac{\partial}{\partial pH_o} pH_x = \frac{T_{25}}{T_x}$$

$$\frac{\partial}{\partial Ex} pH_x = \frac{1}{p_{25} * A * T_x}$$

