

SERIE AUTODIDÁCTICA EN MATERIA DE NORMAS TÉCNICAS RELACIONADAS CON LA INSPECCIÓN Y VERIFICACIÓN

UNIDAD DIDÁCTICA PARA LA APLICACIÓN DE LA NMX-AA-008- SCFI-2000, ANÁLISIS DE AGUA-DETERMINACIÓN DE pH-MÉTODO DE PRUEBA

12

Autores: Rafael Gómez Mendoza

Ana Cecilia Tomasini Ortiz

Revisores CNA: Miriam Beth Arreortúa Cosmes

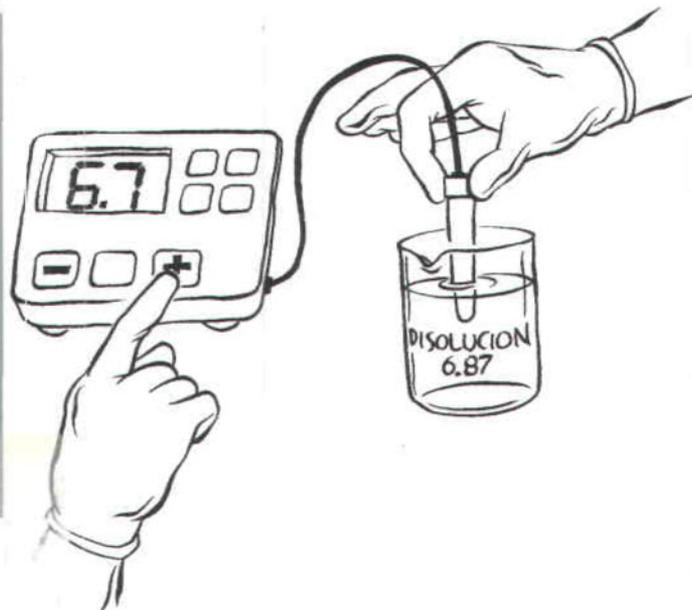
Luis Miguel Rivera Chávez

Revisores IMTA: Marco A. Toledo Gutiérrez

Ana María Sandoval Villasana

Clara Levi Levi

Editor: Dalmey Villegas Sosa



- © Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, SEMARNAT.
- © Comisión Nacional del Agua, CNA.
- © Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA.

Edita:

Comisión Nacional del Agua.
Subdirección General de
Administración del Agua.
Gerencia de Inspección y
Medición.

Instituto Mexicano de Tecnología
del Agua.
Coordinación de Tecnología
Hidráulica.
Subcoordinación de Calidad e
Hidráulica Industrial.

Imprime:

Comisión Nacional del Agua

ISBN

968-817-620-6

Participantes:

En la realización de este documento colaboraron especialistas del Instituto Mexicano de Tecnología del Agua, IMTA, y de la Subdirección General de Administración del Agua, CNA.

Autores:

Rafael Gómez Mendoza.
Ana Cecilia Tomasini Ortiz.

Revisores CNA:

Miriam Beth Arreortúa Cosmes.
Luis Miguel Rivera Chávez.

Revisores IMTA:

Marco A. Toledo Gutiérrez.
Ana María Sandoval Villasana.
Clara Levi Levi.

Editor:

Dalmey Villegas Sosa.

Corrector de estilo:

Antonio Requejo del Blanco.

Diseño de presentación:

Clara Levi Levi.

Ilustraciones:

Eduardo Rodríguez Martínez.

Formación:

Gema Alín Martínez Ocampo

Portada:

Oscar Alonso Barrón

Para mayores informes dirigirse a:

COMISIÓN NACIONAL DEL AGUA.
GERENCIA DE INSPECCIÓN Y
MEDICIÓN

Ing. Roberto Merino Carrión.

roberto.merino@cna.gob.mx

Insurgentes Sur 1228, 5° piso,
Tlacoquemecat del Valle, 03200,
México D. F., Tel. 01 (55) 55-75-87-45
y 55-75-84-20, ext. 14

INSTITUTO MEXICANO DE
TECNOLOGÍA DEL AGUA.
SUBCOORDINACIÓN DE CALIDAD
E HIDRÁULICA INDUSTRIAL

M. I. Marco Antonio Toledo Gutiérrez.

mtoledo@tlaloc.imta.mx

Paseo Cuauhnáhuac 8532, Progreso,
62550, Jiutepec, Mor. Tel. y Fax: 01
(777) 3-29-36-80.

Derechos reservados por Comisión
Nacional del Agua, Insurgentes Sur
2140, Ermita San Ángel, 01070,
México, D. F. e Instituto Mexicano
de Tecnología del Agua, Paseo
Cuauhnáhuac 8532, colonia Progreso,
62550, Jiutepec, Morelos.

Esta edición y sus características son
propiedad de la Comisión Nacional
del Agua y del Instituto Mexicano de
Tecnología del Agua.

D.R. © Comisión Nacional del Agua

Primera edición: 2004

CONTENIDO

PREFACIO	5
¿PARA QUIÉN? ¿PARA QUÉ? Y EVALÚA SI SABES	6
INTRODUCCIÓN	7
1 ANTECEDENTES	9
1.1 <i>Reglamentación existente con anterioridad sobre el procedimiento de determinación de pH en aguas residuales</i>	9
AUTOEVALUACIÓN 1	11
2 APLICACIÓN	12
2.1 <i>Programa de calidad para el desarrollo de este método de prueba</i>	13
AUTOEVALUACIÓN 2	21
3 ANÁLISIS ESPECÍFICO	22
3.1 <i>Aplicación de la norma en usuarios que descargan de aguas residuales a cuerpos receptores de propiedad nacional</i>	22
AUTOEVALUACIÓN 3	32
RESUMEN	33
BIBLIOGRAFÍA	34
GLOSARIO	36
RESPUESTAS A LAS AUTOEVALUACIONES	42

PREFACIO

La Comisión Nacional del Agua (CNA), órgano desconcentrado de la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat), tiene la atribución de administrar y custodiar las aguas nacionales y sus bienes públicos inherentes. Como parte de la estrategia de la CNA para preservar la calidad de las aguas nacionales, la Subdirección General de Administración del Agua, en colaboración con el Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA), edita la segunda parte del “Paquete Autodidáctico en Materia de Normas Técnicas Relacionadas con la Inspección y Verificación” (Serie Naranja).

Esta segunda parte consta de ocho unidades didácticas que se elaboraron con la finalidad de presentar, de una forma sencilla y agradable para el lector, cada una de las normas relacionadas con la inspección y verificación. Al igual que dar a conocer las bases legales en las que se sustentan las Normas Oficiales Mexicanas (NOM) y las Normas Mexicanas (NMX) relacionadas con el sector hidráulico, su origen, fundamento y aplicación dentro de los procedimientos que implican una visita de inspección.

El cumplimiento de la NOM es fundamental, ya que su propósito radica en establecer las especificaciones que deben cumplir los productos y procesos que puedan constituir un riesgo para la integridad y la salud humana, también un riesgo para las diferentes especies animales, vegetales y para el medio ambiente en general, así como para la preservación de los recursos naturales.

En las ocho unidades didácticas se desarrollaron tres puntos específicamente, que son: antecedentes, aplicación y análisis específico.

La unidad didáctica 9 corresponde a una norma relacionada con el muestreo de aguas residuales.

Las unidades didácticas 10, 11 y 12 están relacionadas con normas referentes a las determinaciones de los parámetros de campo (pH, temperatura y materia flotante, respectivamente).

La unidad didáctica 13 está relacionada con el muestreo en cuerpos receptores.

En las unidades didácticas 14, 15 y 16 se habla de los requisitos sanitarios, muestreo, vigilancia y evaluación de los sistemas de abastecimiento de agua públicos y privados.

Cada unidad didáctica cuenta con una presentación en disco compacto para PC (CD ROM), que resalta los aspectos más importantes señalados en el texto, y se apoya en fotografías e ilustraciones adicionales que refuerzan los conceptos planteados.

UNIDAD DIDÁCTICA PARA LA APLICACIÓN DE LA NMX-AA-008-SCFI-2000, ANÁLISIS DE AGUA–DETERMINACIÓN DE pH-MÉTODO DE PRUEBA

12

¿PARA QUIÉN?

Esta unidad didáctica se dirige al personal que forma parte de las brigadas de inspección y verificación, quienes se encargan del muestreo de las descargas de los responsables en aguas nacionales propiedad nacional y/o de bienes públicos inherentes.

¿PARA QUÉ?

Esta unidad didáctica se elaboró para proporcionar al inspector el ¿cómo?, ¿cuándo? y ¿por qué? se creó esta norma y dar a conocer quién la aplica y a quién aplica.

EVALÚA SI SABES

¿Para qué tipo de aguas se aplica el método de determinación de pH de esta norma?

¿Cuántas disoluciones patrón deben emplearse para calibrar un sistema de medición del pH?

Si el pH esperado en un agua residual es de 8, y se tienen disponibles disoluciones patrón de pH 7 y pH 4 únicamente. ¿Puede procederse a calibrar el sistema con apego a la norma?

¿Por qué no debe limpiarse el electrodo de vidrio con papel?
¿Cómo debe limpiarse el electrodo entre cada determinación?

INTRODUCCIÓN

El pH es un parámetro elemental de disoluciones con una gran variedad de aplicaciones; es un indicador global de la calidad del agua, ya sea natural, potable, residual o como grado reactivo.

El pH es un parámetro para la caracterización fundamental de una disolución que permite determinar tendencia de acidez o alcalinidad y requiere determinarse en casi cualquier laboratorio, industria, hospital, centro de control de agua, etcétera; e incluso, puede ser un parámetro crítico que ayude a controlar un proceso en la industria alimenticia del que depende la calidad de un producto, o el parámetro que proporcione bases para establecer un tratamiento en cosmetología. Asimismo, se considera un parámetro importante para determinar el nivel de corrosión de las aguas residuales. En la antigüedad se manejaba que la acidez se impartía por el vinagre, o jugo de cítricos como el limón, mientras que la alcalinidad caracterizaba a la lejía.

Qué quiere decir pH ?

La **p** minúscula en pH, es un operador que significa el logaritmo negativo, base 10; o sea $-\log_{10}$ de H.

Y la **H** mayúscula, significa la concentración del ion hidrógeno o $[H^+]$. Considerando que en el agua se presenta disociación existiendo iones $[H^+]$ y $[OH^-]$: $p = -\log_{10}$

¿Por qué es requerido expresar $[H^+]$ como el logaritmo negativo?

El valor numérico de la concentración de ion hidrógeno $[H^+]$ requiere expresarse, en términos químicos, en fracciones muy pequeñas, por ejemplo: 1/10 000 000, por lo que resulta más práctico manejar expresiones en una escala diferente (logarítmica).

Es decir, el **pH** es un indicador de la población de iones $[H^+]$ en una disolución acuosa. O en forma más simple, es el **grado de acidez o alcalinidad relativa a la ionización del agua**.

$$pH = -\log_{10} \alpha$$

Donde α es la actividad de las especies. (ver glosario)

Los logaritmos son números, que se descubrieron para facilitar la solución de los problemas aritméticos y geométricos, a través de esto se evitan todas las complejas multiplicaciones y divisiones transformándolo a algo completamente simple a través de la substitución de la multiplicación por la adición y la división por la substracción" Henry Briggs.

- Ejemplo de cálculo del pH

- a) ¿Cuál es el pH de una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 0,004 molar? (ver glosario)

Es decir: $4,0 \times 10^{-3,0}$ M (en donde M = molar, cantidad de moles por litro de disolución)

Considerando que la concentración de $[H^+]$ es $4,0 \times 10^{-3,0}$ $[H^+] = [4,0 \times 10^{-3,0}]$

Para expresar todos los dígitos en términos de exponentes de 10, por medio de una calculadora, puede obtenerse que: 0,60 es el logaritmo de 4,0 ó sea el exponente al que se requiere elevar el número 10, la base, para que resulte 4,0. Así: $4,0 = 10^{0,6}$, y al substituir en la fórmula de definición del pH se tiene:

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log [10^{0,6} \times 10^{-3}] = -\log [10^{-2,4}]$$

o sea que el $\text{pH} = 2,4$

b) ¿Cuál es la concentración del ion hidrógeno de una disolución a $\text{pH } 6,7$?

Con base en la definición: $\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = 6,7$ ó $\log [\text{H}^+] = -6,7$

o sea $[\text{H}^+] = 10^{-6,7} = 10^{0,3} \times 10^{-7,0}$ porque $[-7,0 + 0,3] = [-6,7]$

Si $10^{0,3} = 2,0$, entonces: $[\text{H}^+] = 2,0 \times 10^{-7,0} = 0,0000002 \text{ M}$

c) Considerando que el agua pura se disocia @ 298 K (25 °C), para proporcionar una disolución con concentración del ion hidrógeno $[\text{H}^+]$ de 10^{-7} M ; así como una concentración de 10^{-7} M del ion hidroxilo $[\text{OH}^-]$.

$$\text{pH agua pura} = -\log [\text{H}^+] = \log 10^{-7} = 7$$

$$\text{ó } [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

- **Representación numérica del pH**

El pH del agua pura es 7; o la neutralidad. Valores diferentes de 7 para una disolución dada, establece si es alcalina cuando el pH es mayor a 7 o ácida cuando es menor a 7.

Debe tenerse en cuenta que otros factores característicos de la disolución afectan la determinación del pH, al afectar al coeficiente de actividad del hidrógeno (γ_{H^+}), entre ellos:

• Temperatura (t)

- Fuerza iónica (I)
- densidad del disolvente (δ)

Por lo que destaca el hecho de que el valor del pH de una disolución, es válido sólo a una temperatura particular, una fuerza iónica y un disolvente dado. No es posible extrapolar un valor de pH a una temperatura y dilución a cualquier otra temperatura y dilución.

Efectos debido a estos factores, influyen en la actividad, es decir en la acidez de una disolución basada en su concentración y valencias.

En una disolución ideal, no hay interacción entre las moléculas en disolución y la concentración real, existe una cierta interacción entre las moléculas resultando en una disminución activa de las moléculas y la disolución se comporta como si la concentración de las especies disueltas fuera menor de lo que en realidad es. Por ello, la medición del pH de aguas muy diluidas, muy concentradas o con presencia significativa de disolventes orgánicos puede pre-

sentar inestabilidad; agua pluvial, salmueras.

Literatura adicional:

Fundamentos de Físicoquímica, S.H. Prutton, C. F. Maron, Limusa.

Físicoquímica, Gilbert W. Castelan, Adison Wesley Iberoamericana 3ª Edición.

American Society for testing and Materials. Annual book of Standards 1994. Determinación de pH en el agua. Método ASTM D 1293-84, 1990.

1. ANTECEDENTES

1.1 *Reglamentación existente con anterioridad sobre el procedimiento de determinación de materia pH en aguas residuales*

En 1973, la entonces Secretaría de Recursos Hidráulicos (SRH) instauró, por primera vez, un programa de prevención y control de la contaminación de los cuerpos receptores generada por las descargas de aguas residuales municipales e industriales. Donde

es considerado el potencial hidrógeno (pH) como un parámetro de control, este programa consistió en tres etapas:

- 1 Registro obligatorio ante las autoridades por parte de los responsables de la emisión de aguas residuales municipales e industriales.
- 2 Presentación, ante la SRH, de un informe preliminar de ingeniería cuando el agua residual

no cumpliera con los valores indicados en la tabla 1. El informe debía contener los planes y acciones para el tratamiento del agua.

Por lo que se hace necesario normar cada uno de estos parámetros para su validación, y hacer referencia de éstos en las consecuentes normas emitidas, en relación con el control de calidad del agua.

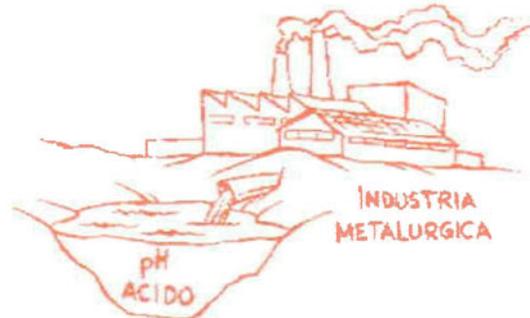


Tabla 1. Parámetros y sus valores máximos permisibles.

Parámetros	Concentración máxima
Sólidos sedimentables	1.0 mL/L
Grasas y aceites	70 mg/L
Materia flotante	Ninguna que pueda ser retenida por una malla de 3 mm de claro libre cuadrado
Temperatura	35°C
Potencial de pH	4.5 – 10.0

3. Elaboración, por parte de la SRH, de los estudios de clasificación de los cuerpos de agua del país y el establecimiento de los criterios de calidad de los mismos, sobre los cuales las autoridades deberían fijar las condiciones particulares de descarga.

El método de determinación de pH, se establece como Norma Oficial Mexicana el 25 de septiembre de 1973, publicándose en el *Diario Oficial de la Federación* (DOF) el 3 de octubre de ese mismo año, como *Determinación del valor del pH en las aguas residuales*, DGN-AA-8-1973.

Posteriormente, el 3 de marzo de 1980, se aprueba una modificación de esta norma y a su nomenclatura, publicándose en el DOF, el 25 de marzo de 1980, como: NMX-AA-8-1980, *Aguas – Determinación del pH*.

Esta norma fue revisada en el 2000, y el 18 de diciembre de ese mismo año, en el DOF se da a conocer por la Dirección General de Normas, como: NMX-AA-008-SCFI-2000, *Análisis de agua–De-*

terminación de pH –Método de prueba.

La diferencia entre la norma publicada en 1973 y las de 1980 y

2000, es básicamente de contenido, siendo más completa la del 2000, como se puede ver en la tabla 2.

Tabla 2. Comparación del contenido entre la Norma Mexicana de determinación de pH de 1973, 1980 y 2000.

1973	1980	2000
<ol style="list-style-type: none"> 1. Alcance 2. Fundamento 3. Definiciones 4. Aparatos y equipos 5. Preparación de soluciones patrón 6. Procedimiento 7. Interpretación 8. Apéndice 	<ol style="list-style-type: none"> 1. Objetivo y campo de aplicación 2. Referencia 3. Fundamento 4. Definiciones 5. Preparación de soluciones patrón para la calibración 6. Aparatos y equipo 7. Muestreo y almacenamiento 8. Interferencias 9. Procedimiento 10. Cálculos y resultados 11. Precisión del método 12. Observaciones 13. Bibliografía 14. Apéndice 15. Concordancia con normas internacionales 	<ol style="list-style-type: none"> 0. Introducción 1. Objetivo y campo de aplicación 2. Referencias 3. Principio 4. Definiciones 5. Reactivos y patrones 6. Materiales 7. Equipo 8. Recolección, preservación y almacenamiento de muestras 9. Control de calidad 10. Calibración 11. Procedimiento 12. Cálculos 13. Interferencia 14. Seguridad 15. Manejo de residuos 16. Bibliografía 17. Concordancia con normas internacionales
<p>Tabla 1. Preparación de disoluciones patrón</p>	<p>Tabla 1. Preparación de disoluciones patrón</p> <p>Tabla 2. Valores de pH</p>	<p>Tabla 1. Valores de pH de disoluciones patrón operacionales.</p> <p>Tabla 2. Valores de $\ln(10)RT/F$ en función de la temperatura.</p> <p>Apéndice informativo</p>

AUTOEVALUACIÓN 1

1. El método de determinación de pH se establece como Norma Oficial Mexicana el:
 - a) 31 de enero de 1973.
 - b) 25 de septiembre de 1973.
 - c) 25 de septiembre de 1980.

2. En 1980, se aprueba una modificación a su nomenclatura y se publica en el Diario Oficial de la Federación como:
 - a) DGN-AA.-8.
 - b) NMX-AA-8.
 - c) NMX-AA-008-SCFI.

3. Las diferencias entre la norma de 1973, y las de 1980 y 2000, es básicamente de contenido.
 - a) Verdadero.
 - b) Falso.

2 APLICACIÓN

El objetivo y campo de aplicación de esta norma, es establecer el método de prueba para determinar el pH en aguas naturales residuales y tratadas.

Entendiéndose como agua natural: el agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta y superficial, y como aguas residuales aquellas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

La aplicación de la norma NMX-AA-008-SCFI, motivo de esta unidad, implica observar la conformidad de los parámetros establecidos en los siguientes incisos:

3 Principio

4 Definiciones

5 Reactivos y patrones

6 Materiales

7 Equipo

8 Recolección, preservación y almacenamiento de muestras

9 Control de calidad

10 Calibración

La tabla 3 comprende el resumen de los parámetros y aspectos

específicos que deben aplicarse para la conformidad de la norma.

Tabla 3. Conceptos, condiciones y especificaciones para aplicación de la norma: NMX-AA-008-SCFI-2000.

Núm.	Concepto (Inciso NMX)	Especificación, condición
1	Disoluciones patrón (3)	Emplear al menos dos disoluciones de pH amortiguadores o "buffers", uno mayor y otro menor de pH esperado del agua problema.
2	Reactivos y patrones (5)	Todo reactivo grado analítico y disoluciones amortiguadoras comerciales $\pm 0,01$ unidades de pH. Agua para preparar disoluciones y enjuague con: Conductividad $< 5,0 \mu\text{S}/\text{cm}^{**}$ @ 25°C y pH entre 5,0 y 8,0.*
3	Materiales (6)	Recomendable eficiencia electromotriz del electrodo de vidrio $\beta > 95\%$ (3). Capacidad para medir en un intervalo de pH entre 2 – 12. Electrodo de referencia externo: Calomel KCl 3,5 M o saturado o Ag/AgCl / disolución de KCl $> 1,0 \text{ M}$. Material volumétrico clase "A" con certificado o calibrado. Termómetro con apego a especificaciones según NMX-AA-007-SCFI. Conductímetro $\pm 1 \mu\text{S}/\text{cm}$ o error $< 1\%$.
4	Equipo (7)	Potenciómetro de laboratorio o portátil con: Error y resolución $\leq 0,02$ unidades de pH. Compensación temperatura, manual o automática, dentro del intervalo útil. Corrección de la pendiente de la curva. Agitador electromagnético, para determinaciones en laboratorio.
5	Recolección: (8) Preservación y almacenamiento (para determinaciones de pH en laboratorio distante):	Tomar volumen $> 100,0 \text{ mL}$ en recipiente limpio de polietileno o de vidrio; Registrar la temperatura del agua en el punto de muestreo; Usar recipiente de vidrio borosilicato limpio, con protección a la luz; Tomar un volumen mínimo de $100,0 \text{ mL}$; Llenar completamente el recipiente con la muestra de agua, libre de aire; No añadir aditivo alguno; Trasladar @ 277 K ($4,0^\circ\text{C}$) en un lapso menor a dos horas; Determinar el pH en laboratorio a la temperatura del punto de muestreo.

6	Control de calidad (9.1) Registros	Control de calidad (CC) formal. Nombre y título de cada analista Nombre y título de responsable de CC, quien verificó los análisis Bitácoras manuscritas del analista y equipo, conteniendo: <ul style="list-style-type: none"> • Identificación de la muestra • Fecha del análisis • Procedimiento cronológico utilizado • Cantidad de muestra utilizada • Número de muestras de CC analizadas • Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición • Evidencia de la aceptación o rechazo de resultados • Información original generada por los equipos Material volumétrico (9.3) - Verificar calibración
7	Calibración (10)	Utilizar dos disoluciones patrón (P_1) y (P_2) tales que una sea menor y otra mayor que el valor del pH esperado; entre pH 2,0 y 12,0, que la diferencia entre las disoluciones patrón esté entre 2 y 3 unidades de pH La temperatura de los patrones (P_1) y (P_2) no varíe ± 2 °C de la temperatura del agua problema

* disoluciones amortiguadoras o "buffer" (ver glosario)

* μS = micro Siemen, unidad de conductancia eléctrica; NOM-008-SCFI-2002

2.1 Programa de calidad para el desarrollo de este método de prueba

El sistema de control de calidad (CC) que se implante, debe ser tal que permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación mediante el seguimiento de la información, desde la toma de la muestra, hasta el resultado final.

Por lo que es importante observar los siguientes aspectos que indica la norma:

- La determinación de conductividad electrolítica debe apegarse a la norma mexicana NMX-AA-093-SCFI, que indica de se debe operar un programa de control de calidad formal para esta determinación, si se lleva a cabo.

- Certificado de las disoluciones patrón, comprendiendo la vigencia, expedido por un ente de certificación reconocido nacionalmente.
- Certificados de competencia y capacitación de los analistas.
- Especificaciones de los electrodos.
- Certificado de calibración de termómetro o medidor de temperatura integrado.
- Certificado de la calidad del agua destilada o deionizada que se utilice.
- Certificado de calibración de balanzas y masas empleadas en determinaciones gravimétricas asociadas.
- Certificado de calibración de disoluciones patrón para determinación de la conductividad eléctrica.
- Registros de calibración o verificación del material volumétrico.
- Información técnica y manuales del fabricante de electrodos, potenciómetro y disoluciones.

- Las lecturas de la balanza analítica utilizada para efectuar las pesadas de los reactivos deben ser trazables a los patrones del Centro Nacional de Metrología.
- La aplicación estricta de la norma implica que al incorporar material volumétrico nuevo debe verificarse la calibración, tomando una muestra representativa del lote.

Es necesario documentar el procedimiento, revisado y autorizado, manteniendo versiones vigentes. El establecer un CC formal implica crear y mantener los siguientes puntos:

• Registros

- Documentación del material y equipo utilizado:

- Bitácoras y formatos del muestreo, análisis y equipo, conteniendo al menos:

- Identificación de la muestra.
- Fecha del análisis.
- Número de acta.
- Nombre y dirección del usuario visitado.
- Procedimiento cronológico utilizado.
- Cantidad de muestra utilizada.
- Número de muestras de CC analizadas.
- Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición.
- Evidencia de la aceptación o rechazo de resultados.
- Información original generada por los equipos.
- Nombre y título de cada analista.
- Nombre y título de responsable de CC, quien verificó los análisis.
- Número de acta en caso de que la determinación corresponda a una inspección; así como nombre y domicilio del usuario.

- **Especificaciones**

Integrar la especificación técnica del sistema, con lo que es factible validar las determinaciones realizadas, ejemplo: cuando se emplea la compensación de temperatura. Con base en ello es recomendable recopilar y mantener un registro con las especificaciones siguientes:

Potenciómetro

Exactitud, e.g. $\pm 0,02$ unidades de pH
 Resolución, > 0,02 unidades de pH
 Intervalo de medición, e.g. -1,00-15,00 ó 0,00-14,00

Exactitud de la temperatura, e.g. $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$
 Compensación de temperatura, automática o manual, intervalo de compensación
 Reconocimiento de patrones, e.g. 3
 Puntos de calibración, e.g. 5
 Tipo: laboratorio o portátil
 Capacidad de almacenamiento de datos
 Alimentación a línea de energía eléctrica:
 e.g. 115 V, A, Hz
 Alimentación por baterías,
 Duración de la batería
 Tipo de batería
 Marca
 Modelo

- **Almacenamiento.**

- **Disoluciones:** Con respecto a las disoluciones patrón el procedimiento de control de calidad debe comprender el almacenamiento adecuado de patrones para mantener su integridad. Mantener cerrados los recipientes, libres de contaminación, almacenados verticalmente, a una temperatura inferior a 298 K (25 °C) y preferentemente al abrigo de la luz. Considerando que típicamente las disoluciones comerciales poseen una vida útil de un año y las condiciones del sitio de almacenamiento pueden provocar deterioro. Una práctica simple es recubrir los recipientes con película de PVC o encerada, como barrera protectora de contaminación.

- **Electrodos:** El electrodo se debe almacenar previa limpieza

luego de su uso en disolución de llenado para su óptima conservación, empleando su capuchón. Esta práctica mantendrá listo el electrodo y su respuesta será rápida, prolongando la vida útil. Almacenar el electrodo inmerso en agua destilada no es recomendable, debido a que provoca que la disolución de llenado se diluya y la respuesta sea lenta. La conservación de los electrodos cuando no estén en uso debe ser conforme a las indicaciones del fabricante, o dentro de una disolución de ácido clorhídrico 0,0001 M, o en una disolución de 1,0 mL de disolución de biftalato de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) en 100,0 mL agua. Los electrodos de vidrio combinados deben conservarse en una disolución de cloruro de potasio (KCl) mayor o igual a 3,5 M y 5% de disolución amortiguadora o "buffer" de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$.

* PVC: Policloruro de vinilo (Vitafilm®) como barrera a la humedad y gases. Parafilm M® película termoplástica flexible para uso de laboratorio, resistente a permeación de O_2 , CO_2 , humedad y químicos.

- **Definir procedimientos**

El control de calidad para la determinación de pH involucra implantar procedimientos y bue-

nas prácticas de laboratorio para lograr determinaciones confiables, en los siguientes aspectos:

- **La integridad del equipo es la práctica más importante para contar con infraestructura confiable, e.g.: evitar el uso de pipetas despuntadas.**
- **Los electrodos son los componentes más delicados por lo que requiere de un cuidado adecuado, lo que redundará en una vida útil más larga con funcionamiento óptimo, e.g.: evitar golpear el potenciómetro o los electrodos.**

• Inspección de electrodos

La verificación de estado implica inspeccionar el electrodo semanalmente, si se emplea rutinariamente. Localizar fisuras, ralladuras o depósitos salinos. Si la respuesta es lenta o presenta cierta tendencia requiere limpieza conforme a las recomendaciones del fabricante.

En electrodos rellenables, debe verificarse que se mantenga lleno; llenar al menos 3 cm del nivel

de la muestra y asegurar que el tapón del orificio de llenado este colocado correctamente durante el almacenamiento.

• Limpieza de electrodos

Aunque la limpieza es elemental, cabe mencionar que el exceso de limpieza acorta la vida del electrodo. El bulbo de vidrio no debe limpiarse mecánicamente, e.g.: con papel o toalla desechables. Ya que debe evitarse que se transfiera carga estática, lo que afecta la respuesta y el desplazamiento de la señal; estabilización lenta. Los electrodos deben enjuagarse entre cada determinación para evitar contaminación.

Una limpieza general puede consistir de remojo en ácido clorhídrico (HCl) o ácido nítrico (HNO₃) 0,1M, por espacio de media hora. Una segunda alternativa de procedimiento de limpieza es remojar en una disolución caliente de blanqueador doméstico en una concentración de 1:10, en 0,1-0,5% de detergente líquido, agitando por un lapso de 15 minutos.

Para remoción de depósitos inorgánicos y de proteína, remojar en

una disolución de ácido etilendiamino tetracético (EDTA)* 0,1 M o una enzima como pepsina al 1,0 % en ácido clorhídrico (HCl) 0,1 M, respectivamente, por un lapso de 15 min. Para remoción de grasa y aceite, enjuagar con detergente líquido o metanol (CH₃OH).

Posterior a una limpieza general, comprendiendo el vaciado de la disolución de llenado, es recomendable remojar en disolución de almacenamiento por un lapso de una hora.

Se debe mantener limpio el potenciómetro, evitar salpicaduras o exposición innecesaria al polvo o radiación solar; cubrir con película de PVC si no se utilizará por varios días.

Se debe contar con un procedimiento para limpieza de material volumétrico y recipientes para muestreo o almacenamiento de muestras, que asegure nula interferencia con las determinaciones de pH. La limpieza del material es muy importante especialmente en la calibración.

*EDTA: ácido etilendiamino tetracético (HOCOCH₂)₂NCH₂CH₂N(CH₂COOH)₂. CAS: 60-00-4

• Procedimiento para determinación de pH

- Consideraciones importantes

Efecto de la temperatura: La norma enfatiza un estricto **control en la temperatura**, ya que ésta presenta un impacto sobre la exactitud de la medición del pH. Un efecto sobre el electrodo afecta el potencial del electrodo y puede cambiar la actividad del ion H^+ de una muestra. El problema del potencial del electrodo se resuelve si la temperatura de la muestra es igual a la del electrodo. Aspecto que se corrige automáticamente por un sistema compensador o manualmente, ajustando el control correspondiente.

La magnitud del error es del orden de $-0,003 \text{ pH}/^\circ\text{C}/\text{unidad de pH del pH } 7,0$

Un ejemplo del uso de esta corrección podría ser el siguiente:

Si el electrodo se calibra @ $25,0^\circ\text{C}$ y @ $\text{pH} = 7,0$ y al determinar el pH de la muestra, la cual se encuentra dos grados más fría que la temperatura a la que se realizó la

calibración, se obtiene una lectura de $\text{pH} = 4,0 @ 23,0^\circ\text{C}$, el error por el cambio de la temperatura puede determinarse considerando:

El factor de corrección $[-0,003] \text{ pH}/^\circ\text{C}/\text{unidad de pH del pH } 7,0$
Diferencia de temperatura: $[25^\circ\text{C} - 23^\circ\text{C}] = 2,0^\circ\text{C}$
Diferencia de unidades del pH $7,0 = [7,0 - 4,0] = 3,0 \text{ unidades de pH}$

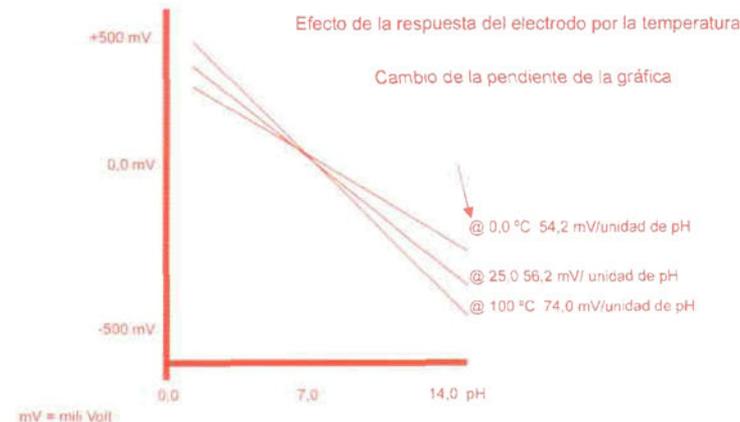
Error por temperatura = $-0,003 \times 2,0 \times 3,0 = -0,018 \text{ unidades de pH}$

Un segundo efecto es sobre la disolución patrón, para la calibración, ya que las muestras no cam-

bian en la misma proporción. Por ello, la variación del pH contra la temperatura debe ser determinada experimentalmente. Es común que las disoluciones patrón tengan tablas de la variación del pH en función de la temperatura.

Con base en lo anterior, es recomendable realizar las determinaciones en sitios con temperatura estable, dentro de lo posible. Emplear la compensación automática de temperatura en el potenciómetro.

Los potenciómetros comerciales cuentan con un elemento para medir la temperatura el cual debe



contar con certificado de calibración. Este tipo de dispositivos generalmente posee una precisión de $\pm 0,5^\circ\text{C}$ o hasta $0,1^\circ\text{C}$, superior a la requerida para la determinación. Es importante que la temperatura del agua en donde se realice la determinación esté dentro del intervalo útil de la compensación automática del instrumento. Los instrumentos comerciales cuentan con intervalos variados como por ejemplo: $[0,0 - 50,0^\circ\text{C}]$, $[-5,0 - 99,9^\circ\text{C}]$, $[20,0 - 25,0^\circ\text{C}]$, $[-5,0 - 75,0^\circ\text{C}]$, $[0,0 - 100,0^\circ\text{C}]$, $[-5,0 - 105^\circ\text{C}]$, $[-20 - 120^\circ\text{C}]$, etcétera o en porcentajes por grado, e.g. $[0,0 - 100^\circ\text{C}]$ ó $[0,0 - 0,0\% \text{ por } ^\circ\text{C}]$ ó $[0,0 - 40,0\% \text{ por centígrados}]$.

Exactitud de la medición: Otro problema se presenta al intentar definir exactitud de una determinación de pH. Cambios de fuerza iónica cambian la constante de disociación para el agua y ácidos o bases empleados como disoluciones amortiguadoras. El punto neutral del agua cambia en fuerza iónica; en una disolución 0,1 molar de cloruro de sodio (NaCl), el punto neutral del agua no es pH 7,0 es pH 6,86. La disociación de las disoluciones patrón, cambia con

la fuerza iónica y la presencia de sustancias orgánicas.

Cualquier aspecto que cambie la constante dieléctrica del agua, afectará tanto el punto neutral y la disociación de las disoluciones patrón o de otras sustancias en la muestra a medir.

Cuando se presentan muestras más complejas, como las semi-sólidas, no está bien definido el concepto de fuerza iónica debido a diferencias entre los estratos de la suspensión, existiendo una gran dificultad para encontrar el valor del pH real, verdadero, de una muestra semi-sólida. Efectos como la viscosidad, heterogeneidad, cargas coloidales que pudieran estar presentes,

De ahí que si se define el término exactitud con orientación científica como: "cercanía al valor verdadero", no es posible en estos casos establecer el "pH verdadero" de una muestra semi-sólida ya que no existe una alternativa para verificarlo, no se cuenta con método más exacto que otro.

En un caso similar, una exactitud de 0,1 es más que adecuada, para un sistema dado. De ahí que, para

una muestra compleja, exactitudes de 0,01 a 0,0001 pH unidades, carecen de sentido.

- Preparación

Para efectuar la determinación del pH, con apego a la norma se requiere seleccionar y posteriormente preparar el potenciómetro y electrodo, las disoluciones patrón de calibración y operar la determinación con base a una técnica que considere los aspectos intrínsecos en la norma con el objeto de obtener mediciones confiables.

De la aplicación de la norma puede apreciarse que el **electrodo de vidrio** es el primer elemento que interviene en la determinación, es el elemento que está directamente en contacto con la muestra de agua, y todos los aspectos involucrados en la determinación tienen por objeto transformar la señal proveniente de este electrodo a un resultado de medición confiable.

- Calibración

El potenciómetro en conjunto con el o los electrodos deben calibrarse **con disoluciones patrón exacto**, seleccionando patrones con valores cercanos al del pH es-

perado. Por medio del control de pendiente del equipo, se corrige el



funcionamiento del electrodo debido a su envejecimiento.

Cuando un electrodo de pH se calibra con patrones provenientes de un ente de certificación reconocido nacionalmente o del NIST (Por sus siglas en inglés: National Institute of Standards and Technology), y se leen valores de pH de otras disoluciones, se introducen fuentes de error o de incertidumbre.

Entre estas fuentes figura el potencial de la membrana en el electrodo de referencia de KCl y la disolución a medir: la desconocida.

En la tabla 4, se presentan materiales patrón de referencia, *Standard Reference Materials (SMR)* del NIST, en polvo, para preparar disoluciones conocidas de actividad del ion hidrógeno, pH.

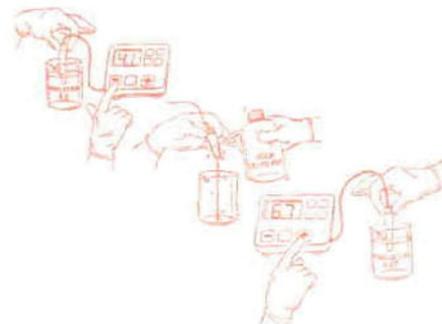


Tabla 4. Materiales Patrón de Referencia, *Standard Reference Materials (SMR)* del NIST.

Núm. SMR NIST	Material patrón de referencia	Valor de pH @ 25,0°C	Peso molecular	Núm. CAS*
185g	Biftalato de potasio, (KHC ₈ H ₄ O ₄)	4,006	204,22	877-24-7
	Disoluciones amortiguadoras de fosfatos			
186g	Fosfato de potasio monobásico, (KH ₂ PO ₄) Fosfato de sodio bibásico, (Na ₂ HPO ₄)	9,182	136,09 141,96	7778-77-0 7558-79-4
187d	Borato de sodio decahidratado o borax (Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O)	9,182	381,37	1303-96-4
188	Tartrato de potasio monobásico (KHC ₄ H ₄ O ₆)	3,557	188,20	57341-16-9
189b	Tetraoxalato de potasio (KH ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O)	1,719	254,20	6100-20-5
	Disoluciones amortiguadoras de carbonatos			
191c	Bicarbonato de sodio (NaHCO ₃) Carbonato de sodio (Na ₂ CO ₃)	10,011	84,01 105,99	144-55-8 497-19-8
2193a	Carbonato de calcio (CaCO ₃)	12,469	100,09	431-34-1

* Núm. CAS: Número del Chemical Abstracts Service, American Chemical Society. Este número es un identificador que designa a una sustancia y permite su plena identificación, independiente de cualquier sistema de nomenclatura, evitando confusión por sinónimos o nombres incorrectos.

Las disoluciones patrón o amortiguadoras deben almacenarse en las botellas originales o herméticas, correctamente tapadas, libre de contaminación, polvo y no exponerse a radiación solar.

No se debe regresar la disolución utilizada. Para una aplicación, utilizar siempre una porción de la botella transfiriéndola a un vaso.

Cuando sea factible disponer de varios patrones, utilizar disoluciones patrón cercanas a una unidad de pH del intervalo esperado en la medición y no mayor de tres unidades. Desechar las disoluciones una vez vencida la fecha de caducidad.

• Operación

Con base en las consideraciones mencionadas, observar los siguientes pasos:

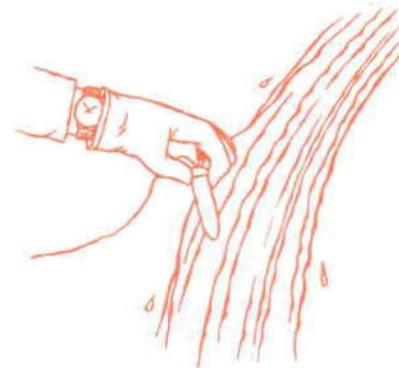


a) Preparación. El sistema seleccionado para determinación del pH, se debe preparar interconectando el electrodo al potenciómetro, por medio del conector apropiado ya sea coaxial BNC (Bayoneta Neill-Concelman, conector coaxial tipo bayoneta), US standard, o emplear el adaptador necesario. Energizar el sistema y conforme al manual del fabricante proceder a calibrar.

b) Enjuague. El electrodo debe enjuagarse con agua deionizada para eliminar contaminantes sobre el mismo. El agua remanente debe eliminarse, e.g.: al sacudir el electrodo. Si se dispone de muestra suficiente, debe enjuagarse con la muestra a medir.

c) Agitación. La agitación de la disolución patrón o de la muestra coadyuva a obtener una medición representativa, al reemplazar la disolución en contacto con el bulbo de vidrio continuamente contando con una disolución homogénea. Mejora el tiempo de respuesta del electrodo.

La velocidad de agitación debe ser moderada; si la determinación requiere del uso prolongado del agitador electromagnético, es conveniente aislar la superficie del mismo para evitar transferencia de calor; emplear una lámina de material polimérico. Puede observarse en muestras susceptibles a interferencia, e.g.: alta resistencia en la membrana del electrodo de referencia.



Los potenciómetros comerciales cuentan con la función de autolectura, que opera con base en un circuito que congela la salida del electrodo; cuando ésta es estable, permite repetibilidad y facilita la tarea al analista.

d) Estabilización. Una lectura estable depende de la naturaleza de la muestra, un minuto puede bastar para obtener una lectura estable. Pero disoluciones con fuerza iónica baja, no-acuosas, o de salinidad elevada pueden requerir más tiempo, e incluso se requiere de una gráfica pH vs. tiempo. Generalmente, un electrodo puede responder en un lapso menor a un minuto.

AUTOEVALUACIÓN 2

- El agua cruda, subterránea de lluvia, de tormenta y superficiales se entiende como:
 - Agua residual.
 - Agua natural.
 - Agua tratada.
- Para la aplicación del método de determinación electrométrica, se requiere del empleo de:
 - Un electrodo de vidrio y de un electrodo de referencia.
 - Un Termómetro.
 - Una sonda multiparámetros.
- Cuando los electrodos presentan un comportamiento no ideal o imperfecto, es preciso:
 - Desechar los electrodos.
 - Calibrar los electrodos.
 - Reemplazar los electrodos.
- ¿Cómo debe ser el material volumétrico utilizado en el procedimiento de elaboración de las diluciones patrón?
 - Clase AA.
 - Clase B.
 - Clase A.
- Es el instrumento principal, ya sea digital o análogo, para la medición del pH en el laboratorio o campo:
 - El electrodo.
 - El potenciómetro.
 - Sonda multiparámetros.
- En la norma se indica operar un control de calidad formal, lo que a su vez implica llevar registros tales como:
 - Formatos.
 - Bitácora y formatos.
 - Bitácora.
- Con respecto a la calibración de los electrodos, la norma establece emplear:
 - Calibradores.
 - Dos soluciones patrón.
 - Cuatro soluciones patrón.
- La norma establece que todos los reactivos y patrones deben ser:
 - Comerciales.
 - Grado analítico.
 - Grado reactivo analítico.
- El electrodo debe almacenarse previa limpieza luego de su uso en diluciones de llenado para su óptima conservación.
 - Falso.
 - Verdadero.

3 ANÁLISIS ESPECÍFICO

3.1 Aplicación de la norma en usuarios que descargan aguas residuales

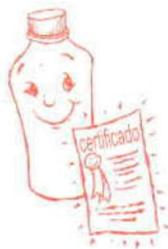
Conforme al objetivo y campo de aplicación de esta norma, los usuarios que descargan aguas residuales están obligados a aplicarla para la determinación de pH.

• Procedimiento

- Conforme a la norma la determinación del pH debe efectuarse empleando un potenciómetro que permita error y resolución menor o igual a 0,02 unidades de pH, en combinación con un electrodo combinado o pareja de electrodos de vidrio y referencia para medir en el intervalo de pH 2-12 unidades, electrodo de referencia externo de calomel KCl 3,5 M, o saturado, o Ag/AgCl / disolución de KCl > 1,0 M

- Preferentemente la determinación debe realizarse directo en el punto de muestreo, de no ser factible, se tomarán muestras para analizar en el laboratorio dentro de un lapso no mayor a 2 h y preser-

vando a 4 °C, en un recipiente con capacidad de 100 mL, a 250 mL, provisto con tapa de cierre hermético, completamente lleno sin presencia de aire y efectuando la determinación del pH a la temperatura del punto de muestreo.



- En cualquiera de los casos el potenciómetro en combinación del

o los electrodos deberá calibrarse justo antes de realizarse la determinación, empleando disoluciones patrón con certificación vigente.

Como se ha mencionado, el electrodo constituye el elemento principal de medición, es el detector que está en contacto directo con el agua y, para la correcta determinación del pH, debe ser del tipo adecuado para el agua a medir. A continuación se presenta una guía básica para la selección del electrodo de vidrio apropiado (tabla 5).

Tabla 5. Guía para la selección del electrodo de vidrio apropiado.

Tipo de agua	Tipo de electrodo
Agua residual Presencia de metales pesados, sulfuros, compuestos orgánicos	Doble membrana de cerámica. Electrodo de alambre de platino para prevenir contaminación con plata y metales y mercurio
Material biológico, agua con sangre en rastros Alto contenido de desechos farmacéuticos	Calomel (Hg/Hg ₂ Cl ₂) o doble membrana
Aguas con alta viscosidad, lodos, emulsiones, aceite	Electrodos con camisa para prevenir oclusión y permitir limpieza, alta capacidad de flujo. Electrodo de alambre de platino para prevenir contaminación con plata y metales y mercurio
Baja fuerza iónica, agua pluvial, de caldera o destilada. Alta fuerza iónica, alta concentración de ácido, salmueras	Sin membrana de cerámica o fibra, o estado sólido, <i>ion-sensitive field effect transistor (ISFET)</i>
Alta concentración de cloro	Electrodo con puente salino
Agua con pH alcalino > 9 o alta concentración de sodio	Bulbo ámbar Ag/AgCl, doble membrana

Para la determinación pueden emplearse potenciómetros portátiles de campo e, incluso, de mano, siempre que estén calibrados. Existe una gama de instrumentos ex profeso para determinación de pH en aguas residuales, incluso, de instalación permanente o en muestreadores automáticos.

Para este tipo de sistemas debe verificarse que sea factible la calibración, cuenten con sistemas de autolimpieza, o el electrodo sea accesible a calibración confiable y mantenimiento.

- La determinación debe realizarse por inmersión del electrodo combinado o pareja de electrodos, de vidrio y referencia, en el cuerpo de agua, registrando las lecturas de pH y temperatura en el potenciómetro, previamente calibrado en el sitio.

- Una vez realizada la determinación, el o los electrodos deberán enjuagarse con agua destilada abundantemente para eliminar vestigios del agua residual y material incorporado en la misma con ayuda de una pizeta* conteniendo agua destilada o deionizada.



- En el caso de la determinación en laboratorio, la disolución de muestra deberá someterse a agitación por medio de un agitador electromagnético en combinación con barra magnética del tamaño adecuado para agitación del volumen de la muestra colocando el electrodo fuera del alcance de la misma.

- Es importante que durante la determinación, tanto el electrodo y el dispositivo para determinación de temperatura, o el termómetro, estén inmersos en el mismo cuerpo de agua, preferentemente al mismo tiempo en un lapso no mayor de 1 min; se debe registrar la temperatura del cuerpo y la correspondiente a la determinación en laboratorio.

* Pizeta de vidrio borosilicato o material polimérico, e.g. polietileno baja densidad

(LDPE), polietileno fluorado alta densidad (FLPE) polifluorotetraetileno (PFTE), copolímero de polipropileno (PPCO), etcétera.

• Principio

El concepto teórico de la norma puede explicarse considerando que el electrodo selectivo del ion hidrógeno es un dispositivo que inmerso en una disolución dada genera potencial, el cual varía linealmente con el pH de la misma. Su comportamiento es el de una celda de concentración "nernstiana" controlada por las actividades del ion hidrógeno en cada lado de la membrana de vidrio. Este concepto se apega en la definición del Anexo C de la norma NOM-008-SCFI-2002 sistema General de Unidades de medida, en que establece que el pH no tiene un significado fundamental; su definición es una definición práctica.

Cuando el electrodo de pH se sumerge en la disolución dada, a la que se desea medir el pH, se crea un potencial en la superficie de la membrana de vidrio según su naturaleza, ácida o alcalina. Y la suma de los potenciales al exterior de la membrana y el interno cam-

biará de acuerdo con la concentración de ion hidrógeno $[H^+]$ y el potenciómetro detectará el cambio en el potencial y determinará esa

concentración de ion hidrógeno $[H^+]$ de la disolución dada con base en la ecuación de Nernst**.

batería 1,5, shampoo 6, agua destilada 7, agua de la llave 8, leche de magnesia 9, destapacaños o removedor de pintura 12.

$$\varepsilon = \varepsilon^{\circ} + 2.3 \frac{RT}{nF} \times \log \frac{[H^+]_{\text{desconocido}}}{[H^+]_{\text{interno}}}$$

En donde:

ε = diferencia de potencial total (mV)

R = constante de los gases

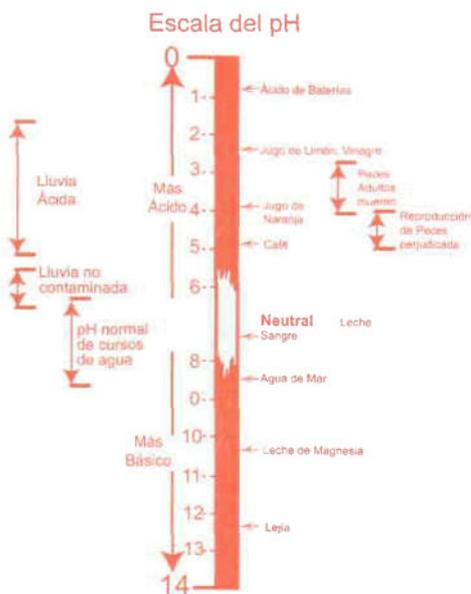
n = número de electrones

$[H^+]$ = concentración de ión hidrógeno

ε° = potencial de referencia

T = temperatura (K)

F = constante de Faraday



Un **electrodo de vidrio** requiere de otro electrodo para comparar la relación de voltaje, o sea el potencial de la disolución dada contra un potencial de referencia. En la sección de materiales de esta unidad didáctica, se describe el tipo de electrodos requeridos para la determinación electrométrica.

Para una disolución dada, el valor desconocido del pH puede obtenerse por medio del gusto, aunque no es lo recomendable y, en caso de disoluciones acuosas diluidas, no se tendría la resolución para inferir si es básico o ácido; esta práctica sería riesgosa y no recomendable: e.g. electrolito de

• Determinación del pH

La forma más simple de determinar el pH fue por medio una tira de papel tornasol, la cual cambia de rojo a azul indicando el intervalo alcalino o ácido; una alternativa más sofisticada la constituye el indicador, ya sea papel o tira que al contacto con un líquido se torna en colores específicos dentro de una gama de referencia, correspondientes a un valor del pH con mayor resolución.

La forma ortodoxa para la determinación del pH, en una muestra de agua, en campo, es por medio de un **electrodo de vidrio**, como **detector** y un **potenciómetro**, como **dispositivo de medición** del potencial entre las caras del electrodo de vidrio.

La determinación del pH por medio de un potenciómetro se caracteriza porque presenta un intervalo lineal amplio, buena precisión, es independiente del color o turbie-

**Nernst: Walter Hermann Nernst, (1864-1941), descubridor de la 3ª ley de la Termodinámica y su ecuación que describe la dependencia de la concentración de la fuerza electromotriz de una celda electroquímica.

dad de la disolución a medir; actualmente de bajo costo, permite mediciones rápidas, incluso en tiempo real.

Comercialmente, se dispone de una pareja de electrodos en combinación con un potenciómetro.

En los últimos años, los electrodos ex profeso integran ambas medias celdas en uno solo: el electrodo *combinado*. Las *celdas de detección* o de medición están construidas en material no conductor, como vidrio o resina epóxica sellada con una membrana conductora de vidrio. Como la media celda de referencia, la media celda de detección también contienen un conductor inmerso en una disolución electrolítica amortiguada, proporcionando un voltaje constante de la superficie interna de la membrana de vidrio y el conductor de detección.

Para la aplicación de la norma NMX-AA-008-SCFI, es importante identificar aspectos trascendentes en el principio del método.

La norma establece que para la aplicación del método de determi-

nación electrométrica se requiere del empleo de un **electrodo de vidrio y de un electrodo de referencia** comerciales. Sin embargo, es importante tener en cuenta que ambos electrodos tienen un comportamiento no ideal o imperfecto, es preciso calibrar el sistema de medición con dos disoluciones patrón, denominadas "amortiguadoras" o "buffer".

Conforme a la norma, estas disoluciones deben cumplir la condición: $\text{pH}(P_1) < \text{pH}(X) < \text{pH}(P_2)$, en donde $\text{pH}(X)$ es el valor del pH del agua natural, residual o tratada problema y $\text{pH}(P_1)$ y $\text{pH}(P_2)$ son los valores de pH de las disoluciones patrón 1 y 2.

Es decir, emplear dos "buffers", uno con un valor de pH menor a la del agua natural, residual o tratada problema y un segundo con un valor de pH mayor. No obstante, la curva de respuesta es lineal una vez calibrado, porque en la práctica es difícil encontrar patrones comerciales menores a 4 ó mayores a 10.

La norma establece que no se requiere que el electrodo de vi-

drio obedezca la ley de Nernst, no obstante se recomienda que la eficiencia electromotriz (β_e) no sea menor que el 95 %, aunque este valor es difícil de obtener en la práctica y los fabricantes no lo proporcionan.

$$\beta_e = \frac{E_X - E_S}{E_X' - E_S'}$$

* $E_X - E_S$ son los valores de la fuerza electromotriz del montaje electrodo de vidrio-electrodo de calomel sumergido en las disoluciones X y S, respectivamente, y $E_X' - E_S'$ son los valores de fuerza electromotriz observados cuando se sustituye el electrodo de vidrio por el de hidrógeno.

• Equipo y materiales

- *Electrodo para pH*

Para un intervalo de trabajo de pH entre 2,0 y 12,0, debe emplearse, ya sea **electrodo de vidrio o combinado** y es recomendable una eficiencia electromotriz β_e mayor al 95 % para uso general.

Se recomienda emplear un tipo de electrodo de vidrio que imparta bajo error por el ion sodio, para la determinación del pH de aguas con

pH superior a pH 10,0. También se recomienda usar un electrodo de vidrio con elemento de referencia interno tipo plata-cloruro de plata para determinaciones a una temperatura apreciablemente superior a la temperatura ambiente, y no se recomienda el uso de un electrodo de calomel, que es cloruro mercurioso, Hg_2Cl_2 .

Cuando no se emplea un electrodo combinado, se requiere emplear un **electrodo de referencia** externo de:

- **Calomel con cloruro de potasio (KCl), 3,5 M o saturado**
- **Plata/cloruro de plata conteniendo disolución de KCl no menor que 1,0 M.**

Es recomendable utilizar un electrodo de referencia externo del mismo tipo que el elemento de referencia interno del electrodo de vidrio o de cualquier tipo, siempre que se compruebe el correcto funcionamiento.

La **conservación de los electrodos**, cuando no estén en uso, debe ser conforme a las indicaciones del fabricante, o dentro de

una disolución de ácido clorhídrico (HCl) 0,0001 M, o en una disolución de 1,0 mL de disolución de biftalato de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) en 100,0 mL agua. Los electrodos de vidrio combinados deben conservarse en una disolución de cloruro de potasio (KCl) mayor o igual a 3,5 M y 5% de disolución amortiguadora de biftalato de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$). Alternativamente, pueden conservarse en disolución amortiguadora de pH 7.

Tipos de electrodos: No existe el electrodo universal de pH, para cada aplicación se debe conocer y establecer el sistema electroquímico en donde se va a medir para la selección adecuada de electrodos. Los electrodos no constituyen un

dispositivo de medición absoluto. En los últimos años, los electrodos integran ambas medias celdas en un solo electrodo: el combinado.

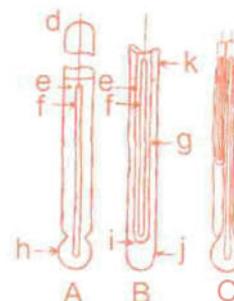
Entre los principales figuran:

- De calomel: una sustancia menos reactiva, pero tóxica. Electrodo rellenable, muy sensible a la temperatura y presenta desbalance de la señal.
- De cloruro de plata: sellado, no es rellenable, vida corta, barato y poco preciso.
- Rellenables: el electrodo rellenable posee larga vida, respuesta rápida, amplio intervalo de aplicación, más preciso, disolución rellenable reactiva.

Los electrodos de referencia deben conservarse en disolución de cloruro de potasio (KCl) de la misma concentración que su disolución interna.

ELECTRODOS

- A: Sensor de pH
- B: Media celda de referencia
- C: Electrodo combinado
- d: Sello
- e: Disolución interna de llenado
- f: Electrodo interno de referencia
- g: Disolución de llenado interna
- h: Membrana de vidrio sensible al pH
- i: Membrana líquida interna
- j: Membrana líquida externa
- k: Orificio de llenado



- Estado sólido: utilizan el principio FET (*Field Effect Transistor*), en lugar del típico bulbo de vidrio. Las ventajas son, que no requiere mantenimiento, mayor resistencia y fácil limpieza. Existe cierta duda de la incertidumbre de los valores obtenidos. Este tipo presentará más demanda a futuro. El diseño consiste en una celda moldeada en resina, con una vida útil mayor y una respuesta del orden de 10 veces mayor, ideal para aguas con baja fuerza iónica. En cierta forma reduce los procesos de calibración y se encuentra dentro de una exactitud aceptable. Otros usos, fuerza iónica alta, ácidos o salmueras, baja fuerza iónica, tratada, agua de enfriamiento de calderas, productos del petróleo, pinturas, alcoholes, lodos, pastas, agua de mar, alimentos,

Las celdas de referencia son de cloruro de plata (Ag Cl), que consiste en un conductor de plata recubierto con cloruro de plata, inmerso en una disolución de concentración de ión hidrógeno [H⁺] conocido. El potencial entre el conductor interno y la disolución

es constante, proporcionando un potencial de referencia estándar.

Evaluación de electrodos y medidor: Con base en la NOM-AA-008, los electrodos deben ser reactivados o desechados cuando su funcionamiento no es adecuado.

Una forma simple de evaluar el funcionamiento de electrodos o potenciómetros es la simple comparación de uno contra el otro; empleando al menos dos disoluciones patrón.

La comparación de respuesta, lecturas y pendientes de dos o más electrodos, utilizando individualmente un solo potenciómetro. O verificar el funcionamiento de un electrodo en dos o más medidores de pH. Durante la comparación, el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio, es decir una lectura estable, no debe ser mayor a 10 minutos.

Para la evaluación precisa de electrodos o medidores de pH en campo, pueden emplearse simuladores digitales portátiles. El simulador se conecta al potenciómetro a evaluar, generando una salida controlada en milivolts,

correspondiente a valores de pH a una temperatura de referencia, generalmente, 25 °C. las lecturas en ambos instrumentos pueden compararse rápidamente.

Un electrodo de referencia, puede evaluarse midiendo una disolución con fuerza iónica diferente. En un matraz volumétrico, transferir 110,0 mL de disolución patrón pH 7,0 de fosfatos de potasio, diluir a un litro con agua destilada. Previa calibración del electrodo de referencia con disoluciones patrón 4,0 y 7,0 de pH. medir el pH de la disolución diluida. El valor de pH medido, deberá ser de $7,065 \pm 0,010$ unidades de pH, de lo contrario su funcionamiento es inaceptable.

- **Material Volumétrico**

El **material volumétrico** utilizado en el procedimiento debe ser **clase A** con certificado o calibrado, requerido cuando no se empleen disoluciones patrones comerciales y éstas deban prepararse.

- **Termómetro**

Para determinar la temperatura al aplicar la norma, debe emplearse

un termómetro con apego a especificaciones en NMX-AA-007-SCFI; columna de líquido e.g. mercurio, fuerza electromotriz como termopar, resistencia eléctrica o bimetálico. En su mayoría los potenciómetros comerciales cuentan con un elemento integrado para medir la temperatura, el cual debe contar con certificado de calibración.

- Conductímetro

Dispositivo de medición de conductividad electrolítica de acuerdo con lo establecido en la norma mexicana NMX-AA-093-SCFI-2000.

- Potenciómetro

El **potenciómetro** constituye el instrumento principal, ya sea analógico o digital, tanto para laboratorio como para campo con:

- **Error y resolución menor o igual a 0,02 unidades de pH**
- **Compensación temperatura, manual o automática dentro del intervalo útil.**
- **Corrección de la pendiente de la curva.**

El potenciómetro es un mili-voltímetro de alta impedancia. Los potenciómetros de pH.

En la norma se establece que el medidor de pH debe ser de alta impedancia. Debido a que para que el error en la medición sea insignificante, es necesario la alimentación al instrumento presente. Una resistencia elevada, incluyendo al electrodo mismo, el conector del electrodo, alambrado interno, interruptores, filtros y amplificador de señal.

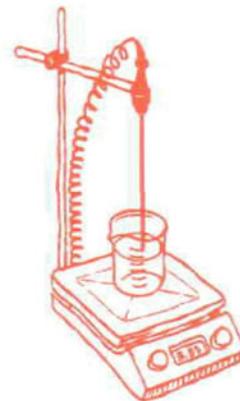
Nota: En el mercado existe material volumétrico de vidrio borosilicato codificado, seriado y grabado Clase A, con certificado de identificación y calibración rastreable al NIST con apego a la designación ASTM E-542 y ASTM E-1293 para pipetas volumétricas, para buretas ASTM E-542 y ASTM E-287 y ASTM E 694 para matraces volumétricos, ASTM E-542 para calibración del material volumétrico y ASTM E-288 específica para calibración de matraces volumétricos.

NIST: Instituto Nacional de Patrones y tecnología de los estados Unidos, National Institute of Standard and Technology, es una agencia federal de la administración de tecnología del departamento de comercio de ese país con la misión de desarrollar y promover medición, patrones y tecnología.

- Balanza analítica

En la norma no se establece el uso o especificación de balanza ana-

lítica, no obstante, para la preparación de disoluciones se requiere de una balanza analítica con precisión de 0,1 mg. No se especifica un instrumento para medición del tiempo, no obstante se requiere de un reloj con una exactitud ± 10 s/día, para registrar toma de tiempo de muestreo, pasos de preparación de reactivos.



- **Recolección, preservación y almacenamiento de muestras**

La determinación de pH, puede realizarse sumergiendo los electrodos directamente en el cuerpo de agua o en un **recipiente**, en

cuyo caso la norma establece el empleo de botellas de boca ancha de polietileno o de vidrio con una capacidad de 100 mL a 250 mL, provistos con tapa de cierre hermético, y efectuar la determinación en un lapso máximo de 2 horas.

• **Calibración**

Con relación a la **calibración**, la norma establece emplear dos disoluciones patrón con una diferencia aproximada de 2 a 3 unidades, que encierren el valor de pH de la disolución problema y a la misma temperatura $\pm 2,0$ K ($^{\circ}$ C). Para obtener un valor aproximado del valor de pH de la muestra, puede emplearse papel o tiras indicadoras.

Si la temperatura ambiente es a la que se realiza la determinación y difiere en más de 2 K ($^{\circ}$ C), se debe llevar la disolución problema, los electrodos y el agua de enjuague de los mismos a dicha temperatura. Para esta operación es recomendable emplear un agitador electromagnético con placa de calentamiento y sensor de temperatura de inmersión.

La importancia de la conservación del electrodo inmerso en una disolución amortiguadora, presenta un impacto en el tiempo para alcanzar el equilibrio durante la calibración. Un electrodo que se ha mantenido en agua destilada, puede tardar del orden de 1,5 a 2,5 veces más, que uno conservado adecuadamente.

• **Reactivos y patrones**

En la práctica prevalece la utilización de disoluciones amortiguadoras comerciales, con las que puede conocerse el valor de pH con una precisión de centésimo de unidad y que deben contar con certificado del valor del pH. No obstante, se establece que todos los reactivos y patrones deben ser grado reactivo analítico. Reactivos conforme a las especificaciones

de la Sociedad Americana de Química, *American Chemical Society* (ACS).

Es importante considerar que si no se obtienen "buffers" disponibles en el mercado, la alternativa es preparar las disoluciones como se describe en la tabla 6. No obstante, la preparación de disoluciones implica un mayor costo y tiempo del analista, al requerir:

- Verificar la calidad del agua.
- Conductímetro calibrado.
- Potenciómetro calibrado.
- Reactivos grado analítico.
- Balanzas calibradas
- Material volumétrico calibrado
- Estufa para secar reactivos.
- Desecador
- Cronómetro calibrado.
- Material común de laboratorio, e.g. filtro



Tabla 6. Preparación de las disoluciones para calibrar el medidor de pH.

Disolución	Preparación
Agua Disolvente para disoluciones patrón	Hervir agua [H ₂ O] destilada o desionizada durante 15 minutos y enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, tapar para evitar la redisolución de bióxido de carbono [CO ₂] atmosférico. El pH debe estar entre 6,0 y 7,0, y la conductividad menor a 5,0 μS/cm @ 25 °C
Tetraoxalato de potasio 0,049 6 M pH = 1,64 @ 20°C (CAS: 6100-20-5)	Pesar 12,621 g de tetraoxalato de potasio [K ₂ (C ₂ O ₄) ₂ ·2H ₂ O], disolver en el agua y aforar a 1,0 L. La disolución no se debe conservar por más de dos meses.
Ácido clorhídrico(1:9) (CAS: 7647-01-0)	Adicionar un volumen de ácido clorhídrico (HCl) concentrado a nueve volúmenes de agua.
Monohidrógenotartrato de potasio o tartrato de potasio monobásico 0,034 M pH = 3,56 @ 20°C [KHC ₄ H ₄ O ₆] (CAS: 57341-16-9) Timol: [C ₁₀ H ₁₄ O] (CAS: 89-83-8)	Pesar aproximadamente 10 g de tartrato de potasio monobásico [KHC ₄ H ₄ O ₆], agregar agua hasta un volumen aproximado de 1 L. Agitar vigorosamente durante algunos minutos para alcanzar la saturación. Mantener inmerso el recipiente en un baño de agua a 25 °C y agitar ocasionalmente hasta homogeneizar la temperatura de la disolución. Separar la disolución transparente por decantación, de ser necesario, filtrarla. Para preservar la disolución, añadir un cristal de timol por cada 200 mL de disolución. En estas condiciones la disolución puede conservarse aproximadamente dos meses.
Bifalato de potasio 0,049 6 M pH = 4,00 @ 20°C (CAS: 877-24-7)	Secar aproximadamente 20 g de bifalato de potasio [KHC ₈ H ₄ O ₄], durante dos horas a 110 °C. Pesar 10,13 g de reactivo seco y disolver en agua hasta aforar a 1 L.
Disolución	Preparación
Fosfatos de potasio 0,0249 M pH = 6,87 @ 20°C [KH ₂ PO ₄] (CAS: 7778-77-0) [Na ₂ HPO ₄] (CAS: 7558-79-4)	Secar aproximadamente 5 g de fosfato de potasio monobásico [KH ₂ PO ₄] y 5 g de fosfato de sodio bibásico [Na ₂ HPO ₄] durante dos horas entre 110-130 °C. Pesar 3,388 g y 3,534 g respectivamente, disolver con agua y aforar a 1 L.
Borato de sodio 0,009 96 M pH = 9,22 @ 20°C (CAS: 1303-96-4)	Pesar aproximadamente 3,8 g de borato de sodio [Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O], disolver con agua y aforar a 1 L. La disolución debe protegerse contra la absorción del bióxido de carbono atmosférico. La porción de disolución utilizada para calibrar el medidor de pH debe desecharse después de diez minutos de exposición a la atmósfera.

<p>Carbonatos 0,024 9 M</p> <p>pH = 10,05 @ 20°C</p> <p>Bicarbonato de sodio (CAS: 144-55-8) Carbonato de sodio (CAS: 97-19-8)</p>	<p>Pesar con precisión 2,092 g de bicarbonato de sodio [NaHCO₃], secar aproximadamente 10 g de carbonato de sodio [Na CO₃], durante dos horas a 275 °C y pesar aproximadamente 2,640 g. Disolver ambos reactivos en agua y afórrar a 1 L. Proteger la disolución de la absorción del bióxido de carbono atmosférico. La porción de disolución utilizada para calibrar el medidor de pH debe desecharse después de diez minutos de exposición a la atmósfera.</p>
<p>Hidróxido de calcio 0,020 25 M @ 25°C</p> <p>pH = 12,60 @ 20°C</p> <p>Disolución para determinaciones superiores a pH 10,0</p> <p>(CAS: 1305-62-0)</p>	<p>Calentar lentamente 5 g de carbonato de calcio [Ca(OH)₂] en polvo en una cápsula hasta 1000 °C y mantener a esta temperatura durante una hora. Enfriar en desecador. Transferir en 250 mL de agua y llevar a ebullición, agitando. Enfriar y filtrar el Ca(OH)₂ obtenido a través de vidrio sinterizado de porosidad media. Secar a 110 °C, enfriar y reducir el tamaño de partícula hasta polvo fino. En un recipiente de polietileno de alta densidad o de polipropileno de 1 L con tapón de cierre hermético, añadir aproximadamente 3 g del polvo en un 1 L de agua y agitar a 25 °C por 12 h para alcanzar la saturación. Filtrar a través de vidrio sinterizado de porosidad media el volumen necesario de la disolución. Descartar la disolución si presenta turbidez. La porción de disolución utilizada para calibrar el medidor pH debe desecharse después de diez minutos de exposición a la atmósfera. Preparar cantidades proporcionales en un volumen mayor a 250 ml. Las disoluciones deben desecharse si se observa moho o turbidez.</p>

Para la correcta aplicación de la norma, deben seguirse los procedimientos de preparación de reactivos y patrones cuando no se utilicen disoluciones comerciales con certificado.

Para la preparación de los diferentes reactivos y patrones, la norma establece precisión en el intervalo entre 1 g y 0,0001 g y no detalla un tipo de balanza específico. De ahí, que para la cobertura de la norma,

es recomendable emplear una balanza analítica que permita una precisión y exactitud de 0,0001 g o una balanza granataria con una precisión y exactitud de 0,01 gramos.

AUTOEVALUACIÓN 3

1. **¿Quiénes están obligados a aplicar esta norma para la determinación de pH?**
 - a) **Los operadores.**
 - b) **Los usuarios de descargas de aguas residuales.**
 - c) **Los inspectores.**

2. **¿Dónde debe realizarse la determinación de pH?**
 - a) **Directo en el punto de muestreo.**
 - b) **Aguas debajo de la descarga.**
 - c) **En el laboratorio.**

3. **De acuerdo con la guía para la selección del electrodo de vidrio apropiado para determinaciones de pH en agua residual. El tipo de electrodo recomendado es:**
 - a) **Calomel o doble membrana.**
 - b) **Electrodos con puente salino.**
 - c) **Electrodo de doble membrana de cerámica.**

RESUMEN

Esta unidad consiste en una guía para la aplicación de la Norma NMX-AA-008-SCFI-2000, comprende un antecedente de la evolución de la normatividad nacional relacionada con la determinación del pH.

La unidad considera también, los aspectos teóricos en la misma, y aclara la trascendencia en la aplicación práctica. Destaca la importancia de implantar un sistema de control de calidad, considerando los registros, el cuidado de los instrumentos, los cuidados en el proceso de toma de lecturas y la capacitación del inspector.

BIBLIOGRAFÍA

- American Chemical Society, *Regent Chemicals*, 7th edition, 1986
- ASTM Designation: D 1293 - 84, *Standard Test Method for pH in Water*, American Society for Testing and Materials, USA, ASTM Committee on Standards, Philadelphia PA, 1994.
- ASTM Designation: E 70 - 90, *Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions with the Glass Electrode*, American Society for Testing and Materials, USA, ASTM Committee on Standards, Philadelphia PA, 1994.
- Bates, R. G., *Determination of pH. Theory and Practice*, 2nd Edn., Wiley, New York, 1973. (b) A.K. Covington, R.G. Bates, R.A. Durst Definition of pH Scales, Standard Reference Values, Measurement of pH and Related Terminology, *Pure & Appl. Chem.*, 57, (1985), 531-542.
- Método 150.1 EPA-600/4-79-020 Revised 1983.
- Método 4500-H⁺ B pH Value, Electrometric Method, *Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater*, American Public Health Association, USA, Washington, DC 20005, 19th Edition 1995, 4-65 - 4-69.
- NMX-AA-003-1980. *Aguas residuales.- Muestreo*. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980.
- NMX-AA-007-SCFI-2000 *Análisis de agua - determinación de la temperatura en aguas naturales, residuales y residuales tratadas - Método de prueba*, . Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, *Diario Oficial de la Federación*, 18 de diciembre de 2000
- NMX-AA-8-1973. *Determinación del valor del pH en las aguas residuales.-DGN-AA-81973*. *Diario Oficial de la Federación*, 3 de octubre de 1973.
- NMX-AA-8-1980. Aguas. – *Determinación del pH*, *Diario Oficial de la Federación*, 25 de marzo de 1980.
- NMX-AA-008-SCFI-2000. *Análisis de agua - Determinación del pH –Método de prueba*. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial. *Diario Oficial de la Federación*, 18 de diciembre de 2000.

-
- NMX-AA-014-1980. *Cuerpos receptores.- Muestreo*. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980.
 - NMX-AA-089/1-1986. *Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - Parte 1*. Declaratoria de vigencia publicada en el *Diario Oficial de la Federación* el 15 de julio de 1986.
 - NMX-AA-093-SCFI-2000 *Análisis de agua - Determinación de la conductividad electrolítica - Método de prueba*. Secretaría de Comercio y Fomento Industrial, *Diario Oficial de la Federación*, 18 de diciembre de 2000
 - NOM-001-ECOL-1996. *que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales*, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997.
 - NOM-002-ECOL-1996. *que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal*, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 3 de junio de 1998.
 - NOM-008-SCFI-2002. *Sistema General de Unidades de Medida*, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 27 de noviembre de 2002
 - Standard Reference Materials® Catalog, *Standard Reference Materials for Physical Properties*, 201. Ion Activity, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce, 8 December 2002.

GLOSARIO

Aguas naturales. Se define como agua natural el agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, residual y superficial.

Aguas residuales. Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

Bitácora. Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado, en el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se llevó a cabo.

Calibración. Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

Calibración inicial. El análisis de un mínimo de tres concentraciones distintas de estándares de los analitos de interés. Una concentración deberá estar cerca del límite de detección del método (LDM) y otra cercana al límite del intervalo lineal del método (LIL).

Cantidad de sustancia. Es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales como existan átomos en 0,212 kg de carbono 12 [14a. CGPM (1971), 3]; (mol).

Conductividad electrolítica o conductancia específica.(σ). Recíproco de la resistencia en Ohms medida entre las caras opuestas de 1 cm³ de disolución acuosa a una temperatura específica.

Deriva. Es el cambio lento y no aleatorio de la diferencia de potencial entre el electrodo de vidrio y el de referencia, observado cuando los electrodos permanecen sumergidos en una misma disolución de composición y temperatura invariables.

La deriva puede tener su origen en la variación del potencial de unión líquida del electrodo de referencia, en el potencial de asimetría del electrodo de vidrio o en la inestabilidad de la electrónica del medidor potenciométrico.

Descarga. Acción de verter, infiltrar o depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la nación.

Diferencia de potencial de unión líquida. Es la diferencia de potencial que existe cuando se ponen en contacto dos disoluciones electrolíticas de composiciones diferentes.

La magnitud de esta diferencia de potencial depende de las velocidades relativas de difusión de todas las especies iónicas de cada lado de la unión líquida. Es frecuente encontrar diferencias de potencial de unión líquida de varias decenas de mV. Una forma de reducir esta diferencia de potencial consiste en utilizar un electrólito como KCl con elevada concentración (> 3,5 M) en una de las disoluciones involucradas en la unión líquida.

Disolución amortiguadora. Sustancia o combinación de sustancias, que disueltas en agua producen una disolución que resiste un cambio en su concentración de ion hidrógeno, sobre la adición de ácido o álcali; denominada también "buffer".

Disolución patrón del valor de referencia de pH. Disolución acuosa de biftalato de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$), cuya concentración es igual a $0,05 \text{ mol kg}^{-1}$ de agua. Su valor asignado de pH, mediante mediciones en celda sin unión líquida, constituye el valor de referencia para la definición de los valores de pH en el intervalo de temperatura de 0 a 95° centígrados.

Disoluciones operacionales patrón de pH. Disoluciones cuyos valores de pH se asignaron por el método de la celda operacional, con unión líquida, con referencia a los valores del patrón de referencia de pH (ver inciso 4.15) a cada temperatura en el intervalo 0°C a 95° centígrados.

Disoluciones patrón primario de pH. Disoluciones acuosas de seis sustancias amortiguadoras de referencia seleccionadas, a las que los valores de pH han sido asignados en el intervalo de temperatura de 0 a 95°C , por mediciones con celdas sin unión líquida.

Dispositivo de determinación del pH. Es el dispositivo constituido por el medidor de pH con el electrodo combinado conectado o con el par electrodo de vidrio y electrodo de referencia externo, conectados, de conformidad con las indicaciones de los fabricantes de los equipos y electrodos.

Eficiencia electromotriz del electrodo de vidrio. A una temperatura especificada, se define como el cociente:

$$\beta_e = \frac{E_x - E_s}{E_{x'} - E_{s'}}$$

donde

$E_X - E_S$ son los valores de la fuerza electromotriz del montaje electrodo de vidrio-electrodo de calomel sumergido en las disoluciones X y S, respectivamente, y $E_X' - E_S'$ son los valores de fuerza electromotriz observados cuando se sustituye el electrodo de vidrio por el de hidrógeno.

La eficiencia electromotriz es aproximadamente igual a la pendiente aparente determinada con los medidores de pH modernos cuando se utilizan dos disoluciones patrón de referencia de pH. Cuando la eficiencia electromotriz de un electrodo de vidrio, expresada como valor porcentual, es menor que 95%, el electrodo debe ser reactivado y si no se obtienen resultados satisfactorios, el electrodo debe descartarse.

Electrodo de referencia (externo). Electrodo que mantiene un potencial virtualmente invariable en condiciones de realización de mediciones electroquímicas.

Electrodo de vidrio combinado. Electrodo de vidrio que incorpora en su cuerpo el electrodo de referencia externo, generalmente contenido en un tubo concéntrico con el del electrodo de vidrio.

Electrodo de vidrio para pH. Electrodo cuyo potencial depende del pH de la disolución en la que se sumerge, constituido por un tubo de vidrio de alta resistencia cuya extremidad es de vidrio especial en forma de bulbo o de cualquier otra forma apropiada, que contiene una disolución interna de pH invariable en la que se encuentra sumergido un electrodo interno de referencia.

Electrodo interno de referencia. Electrodo de referencia contenido dentro del electrodo de vidrio.

Error del electrodo de vidrio. Desviación de la respuesta en potencial del electrodo de vidrio con respecto al electrodo de hidrógeno.

El error más común es el causado por los iones sodio en disoluciones alcalinas $[Na^+]$. Otro error se observa generalmente en disoluciones de $pH < 1$.

Exactitud. Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

Fuerza iónica. La concentración de iones en disolución, como la sumatoria del producto del cuadrado de la carga del ion (z_i) por la concentración de todos los iones $m_i \cdot I = (1/2) \sum z_i^2 m_i$, donde la sumatoria incluye a todos los iones con molalidad m .

Impedancia. Propiedad eléctrica cuyo símbolo es Z, unidad ohm (Ω). Es la oposición de los elementos de un circuito a la corriente alterna e incluye la resistencia y la reactancia. En un circuito de corriente alterna, la resistencia a la corriente es función de la frecuencia.

Material de referencia. Material o sustancia en el cual uno o mas valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.

Material de referencia certificado. Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

Medición. Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

Medidor de pH. Voltmetro de alta impedancia de entrada ($Z > 10^{12}$) cuya lectura de potencial se expresa directamente en unidades de pH.

Mol. Unidad y símbolo de la cantidad de sustancia.

Molaridad. La cantidad de sustancia de soluto de un sustancia de soluto de una sustancia en una disolución dividida por la volumen del solvente por litro de disolución; molar. (mol/L).

Molalidad. La cantidad de sustancia de soluto de la sustancia B en una disolución dividida por la masa del solvente por kilogramo de disolución; molar, (mol/kg)

Muestra simple. La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente él o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

Parámetro. Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

Patrón (de medición). Material de referencia, instrumento de medición, medida materializada o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia.

Patrón de referencia. Patrón, en general de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado, o en una organización determinada del cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

Patrón de trabajo. Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

Patrón nacional (de medición). Patrón reconocido por una decisión nacional en un país, que sirve de base para asignar valores a otros patrones de la magnitud concerniente.

Patrón primario. Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas, y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

Patrón secundario. Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

Potencial de asimetría del electrodo de vidrio. Diferencia de potencial, de variación aleatoria y lenta en el tiempo, que se mide entre las caras interna y externa del electrodo de vidrio cuando los electrodos de referencia interno y externo, así como las disoluciones de relleno interna y externa, son iguales.
Por la existencia del potencial de asimetría es necesario controlar y eventualmente corregir periódicamente la calibración del dispositivo potenciométrico de determinación del pH con el electrodo de vidrio.

Repetibilidad. Es el grado de concordancia obtenido entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones operativas (analista, tiempo, equipo, laboratorio, reactivo, etc.)

Reproducibilidad. Proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones variables de medición.

Resistividad electrolítica (R). La resistencia en Ohms medida entre las caras opuestas de 1 cm³ de una disolución acuosa a una temperatura específica. Unidades Ohmcm = Ω Ohm-cm

Tiempo de respuesta del electrodo de vidrio. Tiempo transcurrido entre el momento en que se sumergen los electrodos en la disolución y el momento en que se estabiliza la lectura de pH.

Trazabilidad. Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

Unión líquida. Cualquier tipo de contacto entre dos disoluciones de electrolitos de composiciones diferentes.

Verificación de la calibración. Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

RESPUESTAS A LAS AUTOEVALUACIONES

AUTOEVALUACIÓN 1

- 1. b)
- 2. b)
- 3. a)

AUTOEVALUACIÓN 2

- 1. b)
- 2. a)
- 3. b)
- 4. c)
- 5. b)
- 6. b)
- 7. b)
- 8. c)
- 9. b)

AUTOEVALUACIÓN 3

- 1. b)
- 2. a)
- 3. c)

SERIE NARANJA

ISBN	TÍTULO	AUTORES
ISBN 968-817-617-6	UNIDAD DIDÁCTICA PARA LA APLICACIÓN DE LA NMX-AA-003-1980, AGUAS RESIDUALES – MUESTREO. –9-	BIOL. ALICIA A. LERDO DE TEJADA BRITO † BIOL. JOSÉ JAVIER SANCHEZ CHÁVEZ
ISBN 968-817-618-4	UNIDAD DIDÁCTICA PARA LA APLICACIÓN DE LA NMX-AA-006-SCFI-2000, ANÁLISIS DE AGUA-DETERMINACIÓN DE MATERIA FLOTANTE EN AGUAS RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS-MÉTODO DE PRUEBA. –10-	M en C. ANA CECILIA TOMASINI ORTIZ
ISBN 968-817-619-2	UNIDAD DIDÁCTICA PARA LA APLICACIÓN DE LA NMX-AA-007-SCFI-2000, ANÁLISIS DE AGUA-DETERMINACIÓN DE LA TEMPERATURA EN AGUAS NATURALES, RESIDUALES Y RESIDUALES TRATADAS-MÉTODO DE PRUEBA. –11-	ING. MIGUEL A. REYES FILIO M en C. DALMEY VILLEGAS SOSA
ISBN 968-817-620-6	UNIDAD DIDÁCTICA PARA LA APLICACIÓN DE LA NMX-AA-008-SCFI-2000, ANÁLISIS DE AGUA-DETERMINACIÓN DE pH-MÉTODO DE PRUEBA. –12-	ING. RAFAEL GÓMEZ MENDOZA M en C. ANA CECILIA TOMASINI ORTIZ
ISBN 968-817-621-4	UNIDAD DIDÁCTICA PARA LA APLICACIÓN DE LA NMX-AA-014-1980. CUERPOS RECEPTORES-MUESTREO. –13-	M en C. LUIS ALBERTO BRAVO INCLÁN
ISBN 968-817-622-2	UNIDAD DIDÁCTICA PARA LA APLICACIÓN DE LA NOM-012-SSA1-1993, REQUISITOS SANITARIOS QUE DEBEN CUMPLIR LOS SISTEMAS DE ABASTECIMIENTO DE AGUA PÚBLICOS Y PRIVADOS. –14-	MI. ANTONIO RAMÍREZ GONZÁLEZ
ISBN 968-817-623-0	UNIDAD DIDÁCTICA PARA LA APLICACIÓN DE LA NOM-014-SSA1-1993, PROCEDIMIENTOS SANITARIOS PARA EL MUESTREO DE AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO EN SISTEMAS DE ABASTECIMIENTO DE AGUA PÚBLICOS Y PRIVADOS. –15-	M en C. ANA CECILIA TOMASINI ORTIZ
ISBN 968-817-624-9	UNIDAD DIDÁCTICA PARA LA APLICACIÓN DE LA NOM-179-SSA1-1998, VIGILANCIA Y EVALUACIÓN DEL CONTROL DE CALIDAD DEL AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO, DISTRIBUIDA POR SISTEMAS DE ABASTECIMIENTO PÚBLICO. –16-	M en C. ANA CECILIA TOMASINI ORTIZ