



Sistema Integrado de Gestión
de Laboratorios (SIGLA)

1. OBJETIVO/ALCANCE

Establecer un procedimiento operativo de ensayo para la determinación de pH mediante el método electrométrico en los Laboratorios del SIGLA.

La determinación se lleva a cabo sobre aguas naturales brutas o tratadas.

El rango de medida es de 0,0 a 14,0 unidades de pH.

2. REFERENCIAS

- AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER ENVIRONMENT FEDERATION. Standards Methods for the Examination of Water and Wastewater 22 nd. Edition 2012 (4500-H+ - B); Páginas 4-92 a 4-95.
- GLP EN MEDICIONES DE pH. RADIOMETER.
- Thermo Orion, ROOS™ pH ELECTRODES, INSTRUCTION MANUAL.
- Thermo Electron Corporation, Orion Star™ Series Meter, User's Guide.
- Procedimiento técnico PT.QC.01 – Actividades generales del Área Fisicoquímico.
- Procedimiento de gestión PG.GL.AE.01 – Control de calidad de los ensayos
- Instructivo de trabajo ITM.QC.01.01 (Modelo Orion 4 Star y Versa)– Determinación de pH.
- Instructivo de trabajo ITM.QC.01.02 Delta Ohm
- Instructivo de trabajo ITM.QC.01.03 USO Y MANTENIMIENTO DE pH METRO ORION 250 Aplus
- Instructivo de trabajo ITM.QC.01.04 USO Y MANTENIMIENTO DE ELECTRODO ROSS (8102 BNU WP)
- Instructivo de trabajo ITM.QC.01.05 USO Y MANTENIMIENTO DE pH METRO ORION START A211/A200
- Procedimiento Técnico PT.LM.02 – Extracción de muestras de grifo
- Norma Interna de Calidad de Agua Potable vigente

3. DEFINICIONES

SIGLA: Sistema Integrado de Gestión de Laboratorios.

pH: Se define exactamente el pH como $[-\log(\text{actividad del ion hidrógeno})]$. En soluciones que contienen otros iones la actividad y la concentración no son iguales. La actividad es la concentración efectiva de ion hidrógeno, pero a fines prácticos, manteniendo la fuerza iónica controlada se usan como equivalentes.

El pH indica, a una temperatura dada, la intensidad de las características ácidas o básicas de soluciones acuosas. Se mide en unidades de pH en el rango de 0 a 14

Elaborado por:
Equipo Metodos FQ

Revisado por:
A. Servetti
B. G. Bonari

Aprobado por:
R. Caristo



unidades, correspondiendo el valor 7 a la neutralidad (en agua pura a 25°C $[H^+] = [OH^-] = 1 \times 10^{-7} M$). A medida que $[H^+]$ aumenta el pH disminuye y se dice que el agua es ácida (Ej.: $[H^+] = 1 \times 10^{-2} M$ entonces $pH = 2$). A medida que $[H^+]$ disminuye el pH aumenta y se dice que el agua es básica (Ej.: $[H^+] = 1 \times 10^{-12} M$ entonces $pH = 12$).

Buffer o solución amortiguadora o tampón: Son las mezclas de ácidos débiles y sus sales o de bases débiles y sus sales, puesto que se oponen amortiguando cualquier cambio en la concentración de iones hidrógeno por el agregado de pequeñas cantidades de ácidos o bases.

Agua reactivo: Agua destilada, agua desionizada o agua ultrapura.

Ajuste: Es la asignación para el medidor utilizado de valores de referencia utilizando soluciones buffer estándar.

Pendiente del Electrodo: Es la pendiente de la recta mV vs pH a la temperatura de calibración (a 25 °C es $-59 mV/$ unidad de pH). En muchos instrumentos se nombra en inglés "SLOPE", se usa el símbolo SLP y se expresa como % del valor teórico.

Cuenca: Refiere a Cuenca de Río Santa Lucía, Cuenca de Laguna del Sauce o monitoreo de agua bruta.

4. RESPONSABILIDADES

El desarrollo del análisis es responsabilidad de todo el personal de los Laboratorios del SIGLA.

La verificación del análisis (supervisión técnica) es responsabilidad del Técnico, Analista Técnico (Área Físicoquímicos), del Jefe del Laboratorio Regional y/o Regional Ambiental, Químico o Jefe del Laboratorio (LUUM) y Técnico o Jefe del Laboratorio (UGD) o el suplente designado en cualquiera de los casos.

5. PRINCIPIOS DEL MÉTODO

El pH o actividad del ion hidrógeno indican, a una temperatura dada, la intensidad de las características ácidas o básicas del agua.

El principio básico de la medida electrométrica de pH es la determinación de la actividad de los iones hidrógeno por la medida potenciométrica usando un electrodo de hidrógeno estándar y un electrodo de referencia.

El electrodo de referencia consiste en una media celda que proporciona un potencial de electrodo constante. Comúnmente se usan calomel y plata: electrodos de plata-cloruro. Está disponible con varios tipos de uniones líquidas. La unión líquida del electrodo de



referencia es crítica porque en este punto el electrodo forma un puente salino con la muestra o solución amortiguadora y se genera un potencial de unión líquida que a su vez afecta el potencial producido por el electrodo de referencia.

El electrodo de hidrógeno consiste en un electrodo de platino saturado con hidrógeno gas a una presión de 101 kPa.

Por la dificultad en su uso y la posibilidad de envenenar el electrodo de hidrógeno, comunmente se utiliza el electrodo de vidrio.

El electrodo sensor es entonces un bulbo de vidrio especial que contiene una concentración fija de HCl o una solución amortiguada de cloruros en contacto con un electrodo de referencia.

Como no se puede medir la actividad individual de iones como a_{H^+} el pH se define operacionalmente en una escala potenciométrica.

Para medir el pH se utiliza la escala operacional de pH y se define como:

$$pH_X = pH_B \pm \frac{F(E_X - E_S)}{2.303 RT}$$

Donde

pH_X = pH muestra medida potenciométricamente

pH_B = pH asignado al buffer

F = cte. de Faraday: 9.649×10^4 coulomb/mol

E_X = fem muestra, V

E_S = fem sol. amortiguadora, V

R = cte. gases; 8.314 joule

T = temperatura absoluta, °K

El instrumento de medida del pH se ajusta potenciométricamente con un electrodo indicador (de vidrio) y un electrodo de referencia usando soluciones amortiguadoras preferentemente trazables a National Institute of Standards and Technology (NIST) o similar.

6. CONSIDERACIONES DE SEGURIDAD

Utilizar túnica y lentes de protección al realizar la determinación.

7. INTERFERENCIAS

- 7.1. El electrodo de vidrio está prácticamente libre de interferencias por color, turbidez, material coloidal, oxidantes, reductores o salinidad alta, excepto por un error de



sodio a $\text{pH} > 10$. Reducir este error utilizando electrodos de “baja corrección de sodio”.

- 7.2. Las medidas de pH son afectadas por la temperatura de dos formas, efectos mecánicos causados por cambios en las propiedades de los electrodos y efectos químicos causados por cambios en el equilibrio.
- 7.3. La pendiente del electrodo aumenta con el aumento de temperatura y el electrodo demora en alcanzar el equilibrio.
- 7.4. El equilibrio químico afecta el pH, las soluciones amortiguadoras de pH tienen un pH específico a diferentes temperaturas.
- 7.5. Para solucionar estas interferencias utilizar un dispositivo de compensación automática de temperatura (ATC) y un pHmetro apropiado. La compensación solamente se da en el ajuste. Por esta razón se informa el pH con la temperatura.
- 7.6. Ajustar el electrodo con soluciones amortiguadoras de pH estándar cuyos valores de pH a diferentes temperaturas sean conocidos. El problema de la variación del equilibrio químico con la temperatura permanecerá de todos modos, por lo que se debe reportar el valor de pH junto con la temperatura a la cual fue hecha la medida.
- 7.7. La diferencia de temperatura entre las muestras y los buffers tiene que ser menor o igual a 10°C .
- 7.8. En caso de muestras de agua destilada y desionizada adicionar 10 gotas de solución saturada en KCl para mejorar la medida. Alternativamente se determina el pH del agua desionizada disolviendo 15g de Cloruro de potasio en 100 mL de agua desionizada.

8. CONSERVACIÓN Y MANIPULACIÓN DE MUESTRAS

Las muestras de grifo para este ensayo se extraen, acondicionan y transportan según está establecido en el procedimiento técnico PT.LM.02 - Extracción de muestras de grifo.

No se establece un tiempo máximo de almacenamiento, se recomienda procesarla inmediatamente o dentro de las 48 horas de extraída la muestra almacenada preferentemente a menos de 6°C (sin congelar).

Las muestras de la Cuenca deben ser transportadas en conservadoras con hielo y analizadas antes de transcurridas 6 horas desde su extracción.

9. MATERIALES, REACTIVOS Y EQUIPOS

9.1. EQUIPOS

- 9.1.1. Medidor potenciométrico con electrodo combinado y dispositivo de compensación de temperatura, con exactitud y reproducibilidad de 0.1 unidades en el rango de 0 a 14.
- 9.1.2. Electrodo combinado de pH ROSS Modelo 8155 o similar.
- 9.1.3. Agitador magnético, barras agitadoras o agitador vertical.
- 9.1.4. Soporte para electrodo y sonda.



9.2. MATERIALES Y REACTIVOS

- 9.2.1. Soluciones patrones amortiguadoras estándar o buffers de calibración de pH de 4.0, 7.0 y 10.0 preferentemente trazables a National Institute of Standards and Technology (NIST) o similar
- 9.2.2. Solución de guardado del electrodo.
- 9.2.3. Solución de relleno de electrodo combinado ROSS.
- 9.2.4. Solución saturada de cloruro de potasio (KCl).
- 9.2.5. Recipientes para las soluciones amortiguadoras de pH estándar.
- 9.2.6. Recipientes para las muestras a medir.
- 9.2.7. Agua destilada y/o desionizada.
- 9.2.8. Papel tisú.
- 9.2.9. Pissetas.

10. PROCEDIMIENTO ANALÍTICO

10.1 TAREAS PREVIAS Y RECOMENDACIONES

- 10.1.1 Utilizar siempre soluciones amortiguadoras frescas para el ajuste cuyos valores de pH no difieran en más de tres unidades entre sí.
- 10.1.2 El cambio de los buffers de ajuste se realiza con una frecuencia determinada en base a la marca de buffers utilizada, la experiencia de uso de los mismos en el respectivo laboratorio y los gráficos de control o si se sospecha contaminación. Para el LUUM se registra los cambios en el FTM.QC.01.05
- 10.1.3 Mensualmente se realiza el chequeo o control del electrodo utilizando buffers frescos, según lo indicado en el instructivo de uso correspondiente a su equipo y se registra en el formulario FTM.QC.01.02 – Control de electrodos de pH.
- 10.1.4 El cambio de la solución de conservación del electrodo se realiza semanalmente o si nota alguna irregularidad en ella (suciedad o contaminación) si aplica al Laboratorio. Se registra el lote de la solución de guardado y de relleno del electrodo en uso, en el formulario FTM.QC.01.02.
- 10.1.5 Entre las medidas enjuagar el electrodo con agua destilada y luego con la muestra a medir.
- 10.1.6 Agitar las muestras y las soluciones amortiguadoras.
- 10.1.7 Evitar frotar el bulbo del electrodo para reducir el error debido a polarización.
- 10.1.8 Mantener el electrodo en la solución de almacenamiento cuando el pHmetro no esté en uso.
- 10.1.9 Se recomienda el agregado de solución saturada de cloruro de potasio KCl (10 gotas/ 50 mL) para muestras con conductividad $\leq 100 \mu\text{S/cm}$.
- 10.1.10 Medir el agua reactivo al menos una vez al día. Tener presente la recomendación anterior. Alternativamente pueden controlarse los lotes de agua reactivo producidos.



10.2 AJUSTE Y MEDIDA

*Nota1: Se realiza según el instructivo **ITM.QC.01.01** en el Laboratorio Central*

*Nota 2: El encendido y ajuste de los equipos usados en los Laboratorios Regionales, Ambientales/Regionales, LUUM y Laboratorio de UGD y la medida de las muestras se realiza según los instructivos **ITM.QC.01.XX al XX**.*

Nota 3: En los manuales de los equipos es usual que se denomine calibración al ajuste realizado con los buffers

10.2.1 Enjuagar el electrodo con agua destilada y luego con la muestra

10.2.2 Sumergir el electrodo en el recipiente con la muestra a medir

10.2.3 Agitar mecánicamente mientras se realiza la medida.

10.2.4 Medir el pH según el instructivo del equipo a utilizar.

11. INFORME DE RESULTADOS/REGISTROS

11.1. TODOS LOS LABORATORIOS

11.1.1 Cada vez que se realice el ajuste se registrarán fecha, analista, la pendiente, pH de solución control estadístico, temperatura y blanco en FTM.QC.01.01

11.1.2 Los resultados se registran con dos decimales y se informan con un decimal.

11.1.3 Se informa la temperatura de la muestra en el momento de la lectura, junto con el valor del pH

11.2. ÁREA FISCOQUÍMICOS

11.2.1 Registrar para el Área Fiscoquímicos del Laboratorio Central en la Hoja de Control FTP.QC.01.02 (ver PT.QC.01): el equipo utilizado y los valores de pH de la solución amortiguadora estándar pH 7 utilizada como control estadístico.

11.2.2 Registrar cada medida de pH de las muestras en el Formulario de Análisis (FTP.QC.01.01) a medida que se llevan a cabo las determinaciones para el Área Fiscoquímicos del Laboratorio Central.

11.2.3 Luego de terminar las medidas, seleccionar en la planilla de registro del programa del instrumento el rango de los datos correspondientes a la tanda de muestras analizada.

11.2.4 Copiar dicho conjunto de datos en el archivo de Excel "registros diarios 20XX pHmetro 0X.xls", encabezando dicho conjunto de datos por la fecha, el Nombre de Analista y número de tanda que corresponda. Ruta O:\Laboratorio - FiscoQuímicos\CALCULOS QUIMICA ACUMULADOS\CALCULOS QUIMICA 20XX

11.2.5 Imprimir el archivo Excel e identificar en la impresión los valores de pH con los números de las muestras de la tanda, y anexar la misma a los formularios de análisis de la tanda de muestras correspondiente.



11.2.6 El análisis finaliza con la supervisión técnica (firma y fecha en el Formulario de Análisis Fisicoquímico, la Hoja de Control y el registro impreso de medidas de pH) o en el formulario correspondiente de acuerdo a lo indica en responsabilidades.

11.2.7 Los registros se guardan por cinco años en las áreas destinadas a tal fin en cada componente del SIGLA

11.3 LABORATORIOS REGIONALES, AMBIENTALES/REGIONALES Y UGD

Se registra los resultados y duplicados de las muestras medidas en el formulario de muestras del software de resultados y la planilla destinada a tal fin. (Planilla de trabajo-Análisis Fisicoquímicos)

11.4 LUUM.

El resultado es transmitido directamente a la PC usando el programa Hyperterminal. Los mismos son copiados en el FTM.QC.01.03 y este es el que se imprime. Se guardan los datos originales en el servidor según la siguiente Ruta O:\LUUM Laboratoristas\REGISTROS DE EQUIPOS. Posteriormente se realizan los cálculos según FTM.QC.26.04 "Cálculo de pH en el laboratorio".

CODIFICACIÓN	TITULO DEL REGISTRO	PERÍODO DE RETENCIÓN	LUGAR DE ARCHIVO
FTM.QC.01.03 (F-134)	Determinación de pH	5 años	Junto con formulario que corresponda según tipo de monitoreo.
FTM.QC.01.04 (F-134)	Calculo de pH	5 años	Junto con formulario que corresponda según tipo de monitoreo.
FTM.QC.01.05 (F-042)	Cambio de Buffer, Solución de Guardado y Muestra de control de pH	Hasta 5 años en archivo general del LUUM (hasta 1 año en el LUUM).	Carpeta rotulada con código y título del formulario en el LUUM.

12. CONTROL DE CALIDAD/ASEGURAMIENTO DE CALIDAD

12.1. Chequear la pendiente del electrodo diariamente mediante la calibración por tres puntos. La pendiente debe estar preferentemente entre 92 y 102 %.

12.2. Se utilizan Gráficos de control del estándar Control Estadístico pH 7.0 FTM.QC.01.05 y de control de duplicados FTM.QC.01.06 como se describe en el procedimiento técnico PG.AE.0X.



- 12.3.** Una vez al mes se controlan los potenciales del electrodo y se registran en la planilla FTM.QC.01.02 cuyo formato se encuentra en el Anexo 1. Se seguirán las pautas sugeridas por el fabricante.
- 12.4.** Se realizará el ajuste al menos una vez al día, los días que se requiera medir pH.
- 12.5.** Para verificar la respuesta correcta del electrodo, medir al menos una vez al día una muestra con y sin el agregado de solución saturada de KCl (10 gotas/50 mL muestra). Graficar Abs(Δ pH) en FTM.QC.01.07
- 12.6.** En el caso que el pH<6.5 ó pH>8.5, se debe realizar tres veces consecutivas la medida sobre la misma muestra y se informa el tercer valor. (GLP EN MEDICIONES DE pH. RADIOMETER)

13. NATURALEZA DE LA REVISIÓN

No aplica. Primera versión armonizada.

14. ANEXOS

No aplica.

La impresión del presente documento genera una copia no sujeta a actualización