



Universidad de San Carlos de Guatemala
Facultad de Ingeniería
Escuela de Ingeniería en Mecánica Eléctrica

ANALIZADORES ELECTROQUÍMICOS PARA MEDIR EL pH DEL AGUA EN PROCESOS INDUSTRIALES

Nemesio Ruiz Arias

Asesorado por el Ing. Francisco Javier González López

Guatemala, noviembre de 2011

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA



FACULTAD DE INGENIERÍA

**ANALIZADORES ELECTROQUÍMICOS PARA MEDIR EL pH DEL
AGUA EN PROCESOS INDUSTRIALES**

TRABAJO DE GRADUACIÓN

PRESENTADO A LA JUNTA DIRECTIVA DE LA
FACULTAD DE INGENIERÍA

POR

NEMESIO RUIZ ARIAS

ASESORADO POR EL ING. FRANCISCO JAVIER GONZÁLEZ LÓPEZ

AL CONFERÍRSELE EL TÍTULO DE

INGENIERO ELECTRICISTA

GUATEMALA, NOVIEMBRE DE 2011

UNIVERSIDAD DE SAN CARLOS DE GUATEMALA
FACULTAD DE INGENIERÍA



NÓMINA DE JUNTA DIRECTIVA

DECANO	Ing. Murphy OlympoPaiz Recinos
VOCAL I	Ing. Alfredo Enrique Beber Aceituno
VOCAL II	Ing. Pedro Antonio Aguilar Polanco
VOCAL III	Ing. Miguel Ángel Dávila Calderón
VOCAL IV	Br. Juan Carlos Molina Jiménez
VOCAL V	Br. Mario Maldonado Muralles
SECRETARIO	Ing. Hugo Humberto Rivera Pérez

TRIBUNAL QUE PRACTICÓ EL EXAMEN GENERAL PRIVADO

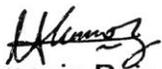
DECANO	Ing. Murphy OlympoPaiz Recinos
EXAMINADOR	Ing. José Guillermo Bedoya Barrios
EXAMINADOR	Ing. Fernando Alfredo Moscoso Lira
EXAMINADOR	Ing. Julio Rolando Barrios Archila
SECRETARIA	Inga. Marcia IvónneVéliz Vargas

HONORABLE TRIBUNAL EXAMINADOR

En cumplimiento con los preceptos que establece la ley de la Universidad de San Carlos de Guatemala, presento a su consideración mi trabajo de graduación titulado:

ANALIZADORES ELECTROQUÍMICOS PARA MEDIR EL pH DEL AGUA EN PROCESOS INDUSTRIALES

Tema que me fuera asignado por la dirección de la Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica, con fecha septiembre de 2007.


Nemesio Ruiz Arias

Guatemala, abril de 2011.

Ing. Romeo Neftalí López Orozco

Coordinador del Área de Electrotecnia

Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica

Respetuosamente me permito comunicarle que he revisado el trabajo de graduación del estudiante Nemesio Ruiz Arias, con carnet 8816101, con el título ANALIZADORES ELECTROQUÍMICOS PARA MEDIR EL pH DEL AGUA EN PROCESOS INDUSTRIALES, encontrando que es satisfactorio ya que su contenido cumple con los objetivos propuestos, por lo que procedo por este medio a su aprobación.

El autor de este trabajo y el suscrito asesor, somos responsables por el contenido que se presenta.

Atentamente,

Ing. Francisco Javier González López

Asesor





FACULTAD DE INGENIERIA

Ref. EIME 35. 2011
Guatemala, 30 de MAYO 2011.

Señor Director
Ing. Guillermo Antonio Puente Romero
Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica
Facultad de Ingeniería, USAC.

Señor Director:

Me permito dar aprobación al trabajo de Graduación titulado:
**ANALIZADORES ELECTROQUÍMICOS PARA MEDIR EL pH
DEL AGUA EN PROCESOS INDUSTRIALES,** del estudiante
Nemesio Ruiz Arias, que cumple con los requisitos establecidos para
tal fin.

Sin otro particular, aprovecho la oportunidad para saludarle.

Atentamente,
ID Y ENSEÑAD A TODOS



Ing. Romeo Nefthali López Orozco
Coordinador de Electrotécnica

RNLO/sro



REF. EIME 52. 2011.

El Director de la Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica, después de conocer el dictamen del Asesor, con el Visto Bueno del Coordinador de Área, al trabajo de Graduación del estudiante: NEMESIO RUIZ ARIAS titulado: ANALIZADORES ELECTROQUÍMICOS PARA MEDIR EL pH DEL AGUA EN PROCESOS INDUSTRIALES, procede a la autorización del mismo.


Ing. Guillermo Antonio Puente Romero

GUATEMALA, 10 DE AGOSTO 2011.

Universidad de San Carlos
de Guatemala



Facultad de Ingeniería
Decanato

DTG. 496.2011

El Decano de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de San Carlos de Guatemala, luego de conocer la aprobación por parte del Director de la Escuela de Ingeniería Mecánica Eléctrica, al trabajo de graduación titulado: **ANALIZADORES ELECTROQUÍMICOS PARA MEDIR EL pH DEL AGUA EN PROCESOS INDUSTRIALES**, presentado por el estudiante universitario **Nemesio Ruiz Arias**, autoriza la impresión del mismo.

IMPRÍMASE:

Ing. Murphy Olimpo Paiz Recinos
Decano



Guatemala, 15 de noviembre de 2011.

/gdech

AGRADECIMIENTOS A:

Dios	Por cada día que nos regala
La Universidad de San Carlos de Guatemala	Por instruirme en sus aulas
Mis padres (q.e.p.d.)	Por orientarme siempre en el camino correcto
Julia, Ancelma y Carmen Ruiz	Por su apoyo y sus sabios consejos
Dora Alicia Polanco, Alejandra Ruiz y Antoni Ruiz	Son mi inspiración para buscar la superación constante
Ing. Rodolfo Espinosa y Doña Sara de Espinosa, Ing. Gustavo Carrillo, Inga. Carmen Cristobal, Ing. Abimael Orozco	Por su apoyo y sus sabios consejos

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES	I
GLOSARIO	III
RESUMEN.....	IX
OBJETIVOS	XI
INTRODUCCIÓN.....	XIII
1. ANALIZADORES ELECTROQUIMICOS	1
1.1. El pH.....	1
1.2. Variación del voltaje.....	2
1.3. Conductividad	4
1.4. Dependencia de la temperatura.....	7
2. ELECTRODOS	9
2.1. Elección del electrodo.....	9
2.2. Tipos de unión del electrodo de pH	10
2.2.1. Electrodo de unión simple	10
2.2.2. Electrodo de unión doble	11
2.3. Tipos de unión del electrodo de referencia	12
2.3.1. Unión de una cerámica	13
2.3.2. Unión de triple cerámica	13
2.3.3. Unión de tela.....	14
2.3.4. Unión abierta o de libre difusión	14
2.3.5. Unión de vidrio	14
2.3.6. Unión de teflón.....	15
2.4. Tipos de Punta	15

2.5.	Tipos de electrodo según su composición.....		17
2.5.1.	Electrodo de calomelanos.		17
2.5.2.	Electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).....		18
2.5.3.	Electrodo de zinc (Zn)		18
3.	MANTENIMIENTO.....		19
3.1.	Almacenamiento		19
3.2.	Mantenimiento periódico		19
3.2.1.	Limpieza del electrodo.....		20
3.3.	Calibración		20
3.3.1.	Requisitos del personal		22
3.3.2.	Materiales de referencia		22
3.3.3.	Condiciones para la calibración		22
3.3.4.	Operaciones previas.....		23
3.3.5.	Procedimiento de calibración.....		25
3.3.6.	Resultados de la calibración		27
3.3.7.	Incertidumbre en la calibración		28
4.	PRESENTAR LOS RESULTADOS.....		31
4.1.	Resolución del instrumento		31
4.2.	Error en la medición		31
4.3.	Incertidumbre		32
4.4.	Métodos para el análisis de incertidumbre		33
4.4.1.	Cifras significativas.....		33
4.4.2.	Cálculo de incertidumbre		34
4.4.2.1.	Método A.....		35
4.4.2.2.	Método B		36
4.4.3.	Combinación de operaciones en incertidumbre.....		36

4.4.3.1.	Suma	37
4.4.3.2.	Resta	38
4.4.3.3.	Multiplicación	39
4.4.3.4.	División	40
4.4.3.5.	Potencia	41
5.	EJEMPLOS DE APLICACIÓN.....	43
5.1.	Aplicaciones del peachímetro	43
5.2	Ejemplo de calibración.....	55
	CONCLUSIONES	59
	RECOMENDACIONES.....	61
	BIBLIOGRAFÍA.....	63
	ANEXOS	65

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

FIGURAS

1.	Respuesta típica de un electrodo de pH como una función de la temperatura.....	4
2.	Esquema de un Transformador toroidal y foto de una bobina toroidal con derivación central.....	6
3.	Esquema de un electrodo de unión simple.....	11
4.	Esquema de un electrodo de unión doble.....	12
5.	Electrodo de punta esférica.....	15
6.	Electrodo de punta plana.....	16
7.	Electrodo de unión vidrio con sensor de temperatura para montaje en tubería.....	16
8.	Esquema de un electrodo de referencia, calomelanos saturado.....	17
9.	Esquema de un electrodo de plata /cloruro de plata, Ag/AgCl.....	18
10.	Electrodo marca <i>Yokogawa</i> en su empaque.....	44
11.	Electrodo con sensor de temperatura y rosca NPT.....	45
12.	Cables del electrodo y bornero de conexión de indicador de pH.....	46
13.	Indicador de pH en campo y en cuarto de control.....	46
14.	Una de las pantallas de cuarto de control del proceso de la planta ubicada en San Miguel Ixtahuacan.....	47
15.	Indicadores de HCN en partes por millón o PPM, en campo y en cuarto de control.....	48
16.	Soluciones para calibración marca MERCK para valores de 4,01, 7,00 y 10,00.....	49
17.	Solución para calibración con pH 10,00.....	49

18.	Medición con la muestra de 4,01 de pH.....	51
19.	Medición con la muestra de 7,00 de pH.....	51
20.	Medición con la muestra de 10,00 de pH.....	52
21.	Agua desmineralizada, con pH = 7,00 para limpieza del electrodo.....	52
22.	Electrodo y peachímetro marca HANNA.....	53
23.	Circuito básico de un peachímetro.....	73

TABLAS

I.	Dependencia del pH con la temperatura	50
----	---	----

GLOSARIO

Abrasión	Desgaste por fricción.
Ácido	Sustancia que en solución aumenta la concentración de iones de hidrógeno y se combina con las bases para formar sales.
Aleatorio	Indefinido, al azar.
Anión	Ión con carga negativa.
Básico	Sal formada por una base fuerte y ácido débil.
Bobina	Componente de circuito eléctrico formado por un alambre aislado que se arrolla sobre un molde.
Calomel	Di cloruro de di mercurio, compuesto químico tóxico.
Catión	Ion con carga positiva.
Celda electroquímica	Dispositivo capaz de obtener energía eléctrica a partir de reacciones químicas.

Circuito	Conjunto de conductores que recorre una corriente eléctrica y en el cual hay intercalados elementos productores o consumidores de esta corriente.
Conductancia	Inversa de la resistencia.
Conductividad	Propiedad que tienen los materiales de transmitir calor o la electricidad.
Convención	Norma o práctica admitida tácitamente, que responde a precedentes o a la costumbre.
De ionizada	Libre de toda clase de iones.
Diafragma	Membrana de separación entre dos cavidades de un equipo.
Dilatación térmica	Aumento de longitud, volumen o alguna otra dimensión métrica que sufre un cuerpo físico debido al cambio de temperatura.
Disuelto	Mezcla homogénea de moléculas o iones de un sólido, un líquido o un gas dentro de otro líquido llamado disolvente.
Efervescencia	Desprendimiento de burbujas gaseosas a través de un líquido.

Electrodo	Extremo de un circuito eléctrico en contacto medio al que lleva o del que recibe una corriente eléctrica.
Electrolito	Compuesto químico que en estado líquido conduce corriente eléctrica con transporte de materia.
Electroquímico	Parte de la fisicoquímica que trata de las leyes referentes a la producción la electricidad por combinaciones químicas, y de su influencia en la composición de los cuerpos.
Fluido	Sustancia en estado líquido o gaseoso.
Flujo	Acción o efecto de fluir los líquidos y los gases.
Ganancia	Relación de transferencia entre la salida y la entrada de un sistema electrónico.
Incertidumbre	Falta de certeza.
Ion	Átomo o agrupación de átomos que por pérdida o ganancia de uno o más electrones adquiere carga eléctrica.
Insoluble	Que no puede disolverse o diluirse.
Membrana	Lámina fina de material elástico.

Mezcla	Asociación de varias sustancias sin que se produzca reacción química entre ellas.
Oxidar	Sustraer electrones.
Polarizar	Separar las cargas positivas o negativas de una molécula.
Potencial	Energía que tiene un cuerpo al estar situado en un campo de fuerzas.
Potenciómetro	Instrumento para la medición precisa de diferencia de potencial eléctrico. El potenciómetro original es un circuito puente para medir voltajes pequeños por comparación, con ventaja sobre otros instrumentos para medir voltaje porque no produce efecto de carga en el circuito del voltaje a medir porque trabaja con corriente cero.
Primario	En una bobina de inducción u otro aparato semejante, se dice de la corriente inductora y del circuito por donde fluye.
Proceso	Conjunto de actividades o eventos que se realizan bajo ciertas circunstancias con un fin determinado.
Puente de <i>Wheatstone</i>	Cuatro resistencias formando un cuadro con dos vértices o puertos conectados a una fuente sirve para medir resistencias por comparación.

Reactivo	Sustancia empleada para descubrir y valorar la presencia de otra, con la reacción en forma peculiar.
Reducción	Ganancia de electrones por parte de un compuesto químico.
Resina epóxica	Polímero termoestable que se endurece cuando se mezcla con un agente catalizador o endurecedor.
Resistividad	Resistencia eléctrica específica de una determinada sustancia.
Sales	Compuestos iónicos que forman cristales.
Secundario	Bobina inducida.
Sensor	Dispositivo que detecta una determinada acción externa y la transmite adecuadamente.
Solución	Sustancia que resulta de disolver un cuerpo sólido en un líquido.
Sustancia	Cada una de las distintas clases de materia que se distinguen entre sí por un conjunto de propiedades.
Toroide	En forma de anillo.

Transformador	Máquina eléctrica que cambia de nivel el voltaje y corriente eléctricos sin modificar la potencia.
Valencia	Capacidad de un átomo de combinarse por medio de sus electrones.
Viscosidad	Resistencia que ofrece un fluido al movimiento relativo de sus moléculas.
Voltaje generado	Diferencia de potencial eléctrico entre los extremos de un conductor expresada en voltios, debido a procesos físicos como mecánico (turbogeneradores), electroquímico, fotoeléctrico entre otros.

RESUMEN

La escala de pH va desde 0 a 14 siendo 7 el punto medio, al que se llama comúnmente neutro. Si se tiene un valor entre 0 y 6,99 de pH se conoce como sustancia ácida, mientras que si se tiene un valor entre 7,01 y 14, se llama sustancia básica o alcalina.

En el capítulo 1 se explica que existen dos formas de medir el pH por medios electroquímicos, una es midiendo el voltaje generado en un electrodo sensor ante la diferencia de iones entre una referencia y la muestra a medir. La segunda es midiendo la conductancia de la sustancia a analizar, debido a que ésta varía según las sales disueltas, de las cuales depende el pH. También se observa la relación entre el voltaje generado en el electrodo en relación con el valor de pH de la muestra, así como su dependencia de la temperatura de la muestra por medio de una gráfica.

En el capítulo 2 se indica que en el mercado se consiguen distintos tipos de electrodos según la aplicación que se necesite y se puede hacer una comparación entre la construcción y presentación de los electrodos, de manera que se puede elegir el adecuado al proceso al que se necesite medir dependiendo del flujo, temperatura de trabajo, abrasión, viscosidad, pH a medir y forma del electrodo.

El capítulo 3 trata acerca del mantenimiento y calibración del instrumento.

En el capítulo 4 se analizan los resultados, incluyendo la incertidumbre.

En el capítulo 5 se presentan aplicaciones del peachímetro y un ejemplo de aplicación en campo.

Luego se encuentran los apéndices, los cuales ayudan a explicar algunos temas relacionados a la medición de pH como detección de fallas y el circuito básico de un peachímetro.

OBJETIVOS

General

Aplicar los conocimientos de ingeniería eléctrica para investigar el funcionamiento, uso y mantenimiento de los medidores de pH en los procesos industriales, realizando una medición física de pH en campo y documentando los resultados.

Específicos

1. Conocer los medidores de pH.
2. Conocer los procesos en los que se utilizan.
3. Conocer las teorías aplicadas.
4. Conocer el procedimiento de mantenimiento y de calibración.
5. Dar un ejemplo de aplicación, calibración y cálculo de incertidumbre.

INTRODUCCIÓN

Los analizadores electroquímicos para medir el pH se llaman peachímetros o pH-metros. Para medir el valor pH utilizan un electrodo estándar de hidrógeno y un electrodo de referencia.

Los peachímetros son instrumentos importantes en un laboratorio para estimar el carácter ácido o básico de fluidos o sólidos por medio del pH. Aunque este concepto es relativamente moderno, la división entre sustancias ácidas y sustancias básicas, es una de las clasificaciones más antiguas de la historia de la química.

En general, si se mezcla una sustancia básica con otra ácida, reaccionan fuertemente produciendo efervescencia o calor. Esto explica que estas reacciones atrajeran la atención de los estudiosos de la química, quienes establecieron diversos procedimientos para investigar el carácter ácido o básico de una sustancia, junto con múltiples interpretaciones teóricas sobre el origen de estas propiedades.

Debido a la importancia de conocer el pH en los procesos industriales en forma continua, existen peachímetros electrónicos que permiten conocer en todo momento las condiciones del proceso a distancia, los cuales son para aplicaciones a intemperie y los electrodos que utilizan son robustos en comparación con los utilizados en los laboratorios, los cuales se usan para realizar una comparación de las muestras obtenidas y determinar si se necesita una calibración.

1. ANALIZADORES ELECTROQUIMICOS

Las teorías que intervienen en la aplicación de los analizadores electroquímicos para el análisis del agua en procesos industriales se muestran en las siguientes páginas.

1.1. El pH

El concepto de pH está relacionado con la teoría iónica que afirma que las sustancias como las sales se separan al mezclarse con un líquido, separándose en electrolitos de carga eléctrica opuesta entre ellas. De acuerdo con esta idea, una adición de sal común o cloruro sódico, en agua está formada por cationes de sodio y aniones de cloro. A principios del siglo XX se introdujo la noción del pH como una función logarítmica relacionada con la concentración de cationes de hidrógeno (H^+):

$$pH = -\log [H^+] \quad (1)$$

De este modo, resultó posible introducir una sencilla escala de acidez: cuando el valor pH es 7,00, la solución es neutra, si es menor a 7,00 es ácida, y si es mayor que 7,00 es básica. El pH representa una manera de expresar la acidez o la basicidad también llamada alcalinidad del medio.

Para medir el pH se puede usar papeles de pH o un peachímetro. Cuando los papeles de pH se ponen en contacto con la sustancia a medir, cambian de color y al compararlos con una escala se determina el pH de la muestra, esta escala generalmente viene impresa en el estuche de los papeles. Este método es práctico, menos exacto y menos costoso que el del peachímetro.

El peachímetro es un instrumento que permite medir de manera automática la acidez de diferentes productos, la medida se basa en el desarrollo de un circuito eléctrico en el que está intercalada la muestra en forma de solución en la que se sumerge un electrodo. Se lee entonces en la pantalla el valor de pH determinado. El peachímetro debe calibrarse constantemente antes de su uso.

1.2. Variación del voltaje

El método más ampliamente utilizado en la determinación de pH es el potenciómetro, que consiste en la medición del voltaje de una celda electroquímica formada por dos electrodos: uno de referencia cuyo potencial es constante y uno de medición cuyo potencial es sensible al pH de la solución donde se encuentra sumergido.

Una reacción de óxido-reducción es aquella que implica intercambio de electrones entre especies atómicas, es decir, se producen cambios de valencia. Estas reacciones producen potenciales eléctricos medibles y predecibles; las concentraciones relativas de las especies oxidantes y reductoras pueden ser medidas al determinar el potencial de la muestra.

La medición se puede realizar insertando en la solución un electrodo conductor no reactivo, como el platino (Pt) o el oro (Au) y un electrodo de referencia; el voltaje establecido entre estos dos electrodos, medido con una mínima o nula circulación de corriente, es una función del potencial de óxido-reducción.

La práctica común es utilizar electrodos de referencia de plata/cloruro de plata o de calomel: compuesto de plata/cloruro potásico.

Existen dos convenciones para la polaridad de la medición del pH. La convención americana considera el potencial de la solución que rodea al electrodo de referencia, mientras que la convención europea considera el potencial en el electrodo de referencia, estas convenciones son numéricamente idénticas pero de signo opuesto. La mayoría de los instrumentos de medición utilizan la convención europea.

Los electrodos de referencia, son aquellos que miden el mismo potencial cualquiera que sea la naturaleza de la solución en que se introduzcan y por tanto dan una referencia a la medida del electrodo indicador. Están constituidos por un conductor metálico en contacto con una sal poco disuelta en el metal conductor, y una mezcla de composición constante y alta fuerza iónica llamado electrolito de referencia.

El electrolito de referencia hace contacto con la mezcla a analizar a través de un diafragma, que es una pared porosa que permite una unión líquida. La unión líquida permite un pequeño y constante flujo del electrolito de referencia a la muestra. En este punto, donde se encuentran el electrolito y la mezcla del análisis, aparece un potencial de unión líquida que debe su origen a las diferentes movilidades de los aniones y cationes.

En el electrodo de pH se producen:

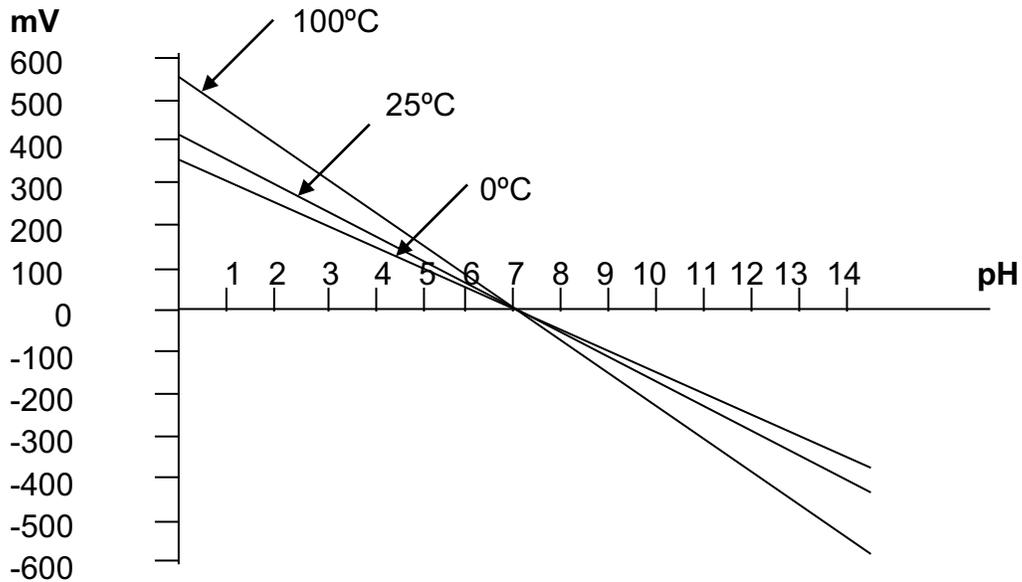
$$74,04 \text{ mV/pH a } 100^{\circ}\text{C}, \quad (2)$$

$$59,16 \text{ mV/pH a } 25^{\circ}\text{C} \quad (3)$$

$$54,20 \text{ mV/pH a } 0^{\circ}\text{C} \quad (4)$$

Estos datos se observan en la siguiente gráfica, nótese que la pendiente de la gráfica es negativa, como en la ecuación (1).

Figura 1. **Respuesta típica de un electrodo de pH como una función de la temperatura**



Fuente: <<http://rmprocesscontrol.co.uk/Technical.htm#pH>>[consultado: febrero 2011].

1.3. Conductividad

La conductividad eléctrica de una solución se define como el inverso de la resistividad que se observa en la solución, al circular corriente en condiciones reguladas. Si bien las unidades bien podrían ser Ω^{-1} u ohms inversos, por razones históricas, se definió la unidad de conductividad como Siemens, abreviado "S" y se le encuentra a menudo precedida de modificadores de orden mili y micro. Al trabajar en soluciones, es preciso identificar la longitud a través de la que se mide la conductividad, de modo que la unidad habitual de conductividad de soluciones resulta ser $\mu\text{S}/\text{cm}$ y el resultado se cita como conductividad.

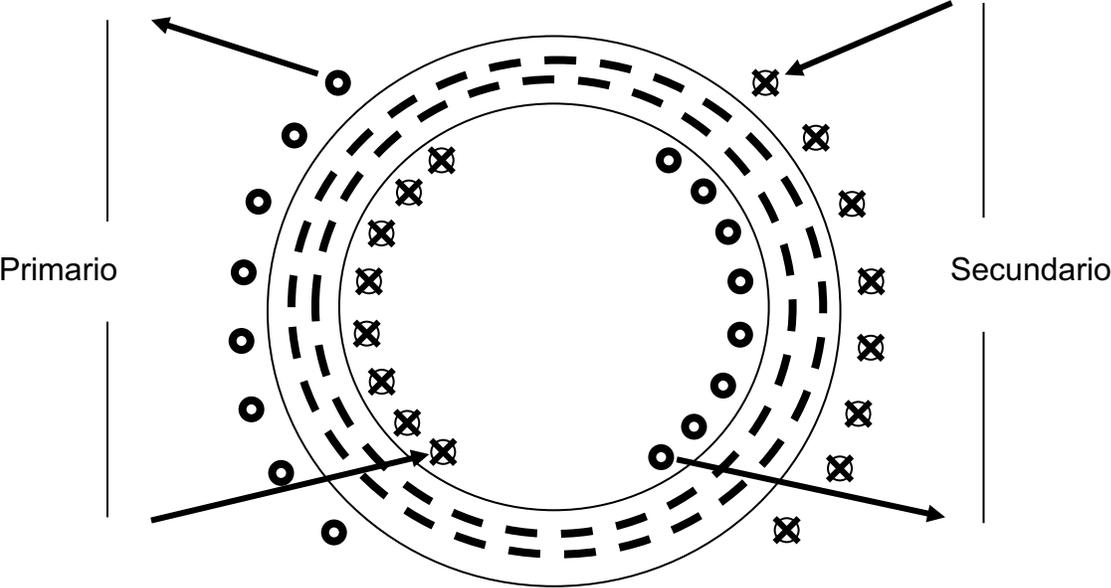
A pesar de ser un parámetro muy general, resulta útil porque refleja la salinidad total de una solución de proceso. En una aplicación clásica en el control de pureza de aguas, se puede medir la conductividad de la solución para verificar que esté cerca del valor mínimo teórico de $0,05 \mu\text{S}/\text{cm} = 20 \text{ M}\Omega/\text{cm}$.

La conductividad se define para un cubo de 1 cm por lado, donde dos lados opuestos son placas conductoras. La medición se debe realizar con un mínimo de corriente, por el riesgo de acarrear reacciones electroquímicas. Para evitar estas reacciones se recurre al puente de *Wheatstone*, alimentado por corriente alterna.

La producción de reacciones electroquímicas en las placas, hace que exista corrosión con cierta rapidez, por tal razón se suele recurrir a sistemas que miden la conductividad sin electrodos. Tal sistema se basa en la inmersión de un transformador toroidal aislado de la solución. La bobina primaria recibe una señal de corriente alterna, que induce una corriente alterna en el secundario. La corriente inducida en el secundario será función de la conductancia específica del material a medir, conformado por la solución bajo análisis.

La localización de un electrodo de conductividad en el proceso es crítica, porque la distribución de sales disueltas en un volumen líquido puede cambiar si la mezcla se aleja de lo ideal o si existe cierta turbulencia en el lugar donde se realiza la medición en caso de líquidos. Esta apreciación es válida para el diseño de prácticamente cualquier instrumento.

Figura 2. Esquema de un Transformador toroidal y foto de una bobina toroidal con derivación central



Fuente:FINK, Donald; BEATY, Wayne. Manual de ingeniería eléctrica,p. 2-47.

1.4. Dependencia de la temperatura

Las mediciones de pH son afectadas por la temperatura en dos sentidos: los efectos mecánicos que son causados por los cambios en las propiedades de los electrodos como en el caso de la dilatación térmica; y los efectos químicos causados por los cambios de equilibrio, como por ejemplo, la aceleración del movimiento aleatorio de las partículas de la mezcla, afectando tanto la conductividad como el voltaje generado.

El efecto de la temperatura en las lecturas puede ser sorprendente, considere por ejemplo que el agua de ionizada, con una conductividad de $0,05 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C se reduce a un 22% de ese valor a 0°C ($0,011 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 0°C) y se incrementa en 3 veces a 50°C ($0,15 \mu\text{S}/\text{cm}$ a 50°C).

Por esta razón se recomienda la utilización de un peachimetro que posea compensación automática de temperatura o en su defecto, contar con las tablas de variación del pH con la temperatura que proporciona el fabricante, como las que se muestran en este trabajo en la tabla I, que son de marca Merck.

2. ELECTRODOS

Los electrodos son los sensores de este circuito, por lo tanto, de la aplicación y calidad de estos dependerá tanto la exactitud de la medida de pH como la duración del sensor.

2.1. Elección del electrodo

La simple decisión de ¿Cuál electrodo utilizar? puede llevar a minimizar los costos por este concepto, además de agilizar la medición. Para ello es necesario hacerse las siguientes preguntas:

¿En qué tipo de sustancia se va medir el pH? si no es en un sólido o semisólido se debe tomar en cuenta la viscosidad de la solución como en el caso de una pasta o líquido. La respuesta ayuda a seleccionar el tipo de unión del electrodo, el tipo de punta del mismo y si es de unión simple o unión doble.

¿Qué temperatura tiene la sustancia que se va a medir? Esto permitirá seleccionar el cuerpo del electrodo: resina epóxica, vidrio, acero inoxidable o titanio.

¿Cuál es el pH que se espera leer? Existen electrodos que han sido desarrollados para trabajar en los rangos extremos del pH.

¿Se va a tomar la lectura en terreno o en laboratorio? Para prever la resistencia del electrodo de pH.

Para tomar esta decisión, a continuación se describen diferentes tipos.

2.2. Tipos de unión del electrodo de pH

Se debe recordar que cuando se está midiendo pH, desde el electrodo sale la solución de relleno para interactuar con el medio y crear una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial es la que detecta el electrodo, la lleva al peachimetro y es interpretado como un valor en unidades de pH.

Cabe mencionar que si se trata de medir el pH directamente con las puntas de un medidor eléctrico en la sustancia, no se obtiene ningún resultado válido, esto se debe que para medir el pH se produce un voltaje en el electrodo, el electrodo está diseñado especialmente para tal efecto. También se debe tomar en cuenta que no se puede obtener un valor correcto midiendo directamente el voltaje producido en el electrodo con un medidor normal, debido al efecto que produce la carga en el circuito, en este caso del electrodo.

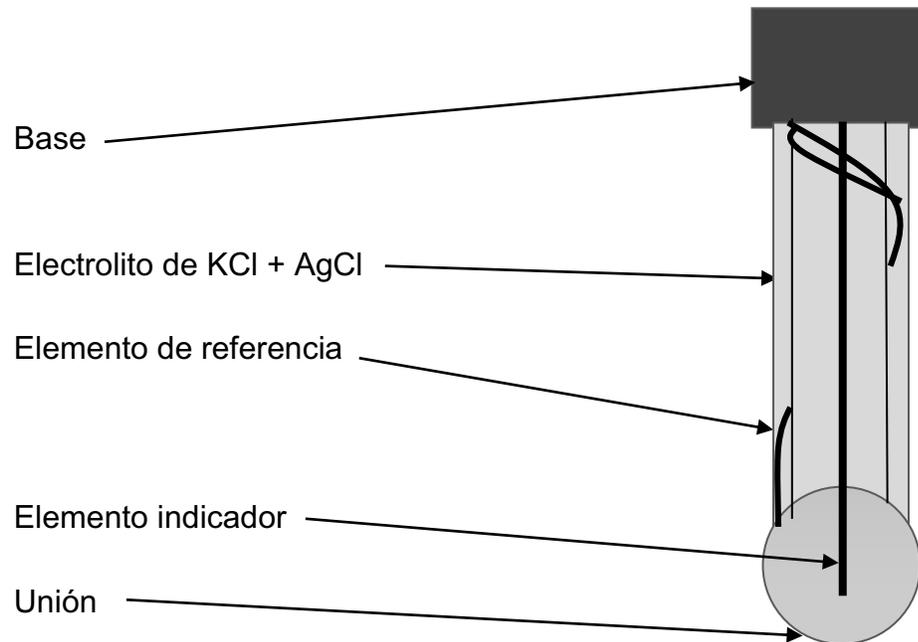
Así mismo, la solución tiende a entrar en la mezcla que se está midiendo por medio de la membrana o unión, contaminando la muestra. A continuación se indican las características del tipo de unión del electrodo de pH.

2.2.1. Electrodo de unión simple

En el electrodo de unión simple el electrolito de referencia es cloruro de potasio + cloruro de plata (KCl + AgCl).

Es un electrodo rápido, pero es más fácil de contaminar en el elementode referencia.

Figura 3. **Esquema de un electrodo de unión simple**

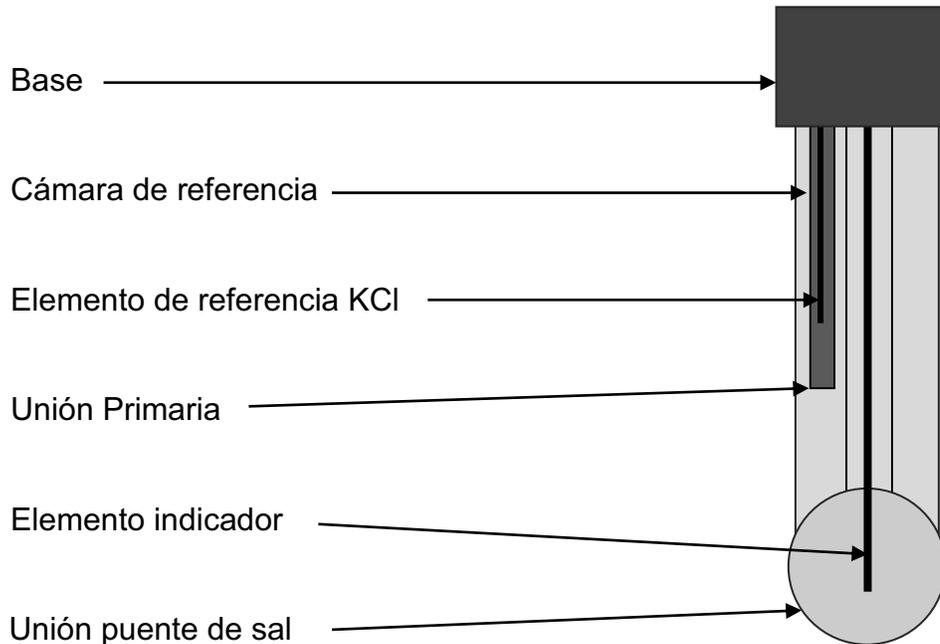


Fuente: *Hanna Instruments.*

2.2.2. **Electrodo de unión doble**

El electrodo de unión doble, es un electrodo más lento en la respuesta de la medición que el de unión simple, pero al aislar la cámara de referencia, es más difícil que se contamine con la sustancia a medir. Este electrodo se rellena con cloruro de potasio KCl.

Figura 4. **Esquema de un electrodo de unión doble**



Fuente: *Hanna Instruments.*

2.3. Tipos de unión del electrodo de referencia

Existen 6 tipos de unión o membrana de referencia en los electrodos, según la aplicación:

- Una cerámica
- Triple cerámica
- Tela
- Abierta, o libre difusión
- Vidrio
- Teflón

Las características de estos electrodos según la aplicación se presentan a continuación.

2.3.1. Unión de una cerámica

- Usada generalmente en laboratorios
- Flujo de trabajo de 5 µl/Hr
- Funciona mejor en temperaturas entre 10°C y 50°C
- Para aplicaciones de aguas limpias, y soluciones de baja viscosidad
- Mejores resultados en mediciones entre pH 2,00 a 10,00
- Electrodo de unión simple, el relleno con KCl + AgCl, respuesta rápida
- Electrodo de unión doble, el relleno con KCl, mayor seguridad en la lectura

2.3.2. Unión de triple cerámica

- Flujo de trabajo de 15 µl/Hr
- Mejor desempeño en temperaturas entre 10°C a 60°C
- Bueno para mediciones de aguas de alta pureza
- Bueno para mediciones de muestras de alta viscosidad como pinturas y emulsiones
- También recomendado para muestras de suelos o con sólidos en suspensión
- Mejores lecturas en muestras con pH entre 4,00 a 10,00
- Más fácil de contaminar
- Fácil mantenimiento

2.3.3. Unión de tela

- Buen desempeño entre temperaturas de 5°C a 80°C
- Buenos para muestras de alta viscosidad
- Bueno para medición en aguas de desecho
- Bueno para procesos aplicados en red
- Fácil mantenimiento
- Mejor desempeño para valores de pH entre 4,00 y 10,00

2.3.4. Unión abierta o de libre difusión

- Flujo de trabajo de 500 µl/Hr
- Utiliza electrolito de esponja
- Temperatura de trabajo entre 0°C y 50°C
- Utilizadas en muestras secas como quesos, carnes, comida en general
- No se debe utilizar en suelos

2.3.5. Unión de vidrio

- Flujo de más de 50 µl/Hr
- Bueno para mediciones de pH entre 0,01 y 14,00
- Alta resistencia química
- Aplicable a procesos
- Temperaturas entre 0°C y 100°C
- Para viscosidades moderadas y altas

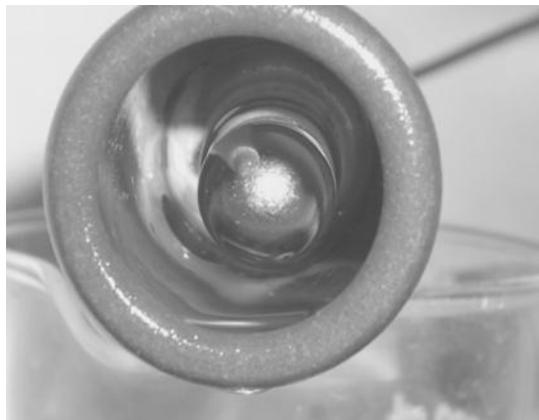
2.3.6. Unión de teflón

- Flujo de más de 50µl/Hr
- Bueno para mediciones de pH entre 0,01 y 14,00
- Alta resistencia química
- Aplicable a procesos industriales
- Temperaturas entre 0°C y 100°C
- Para viscosidades moderadas y altas
- Fácil mantenimiento

2.4. Tipos de Punta

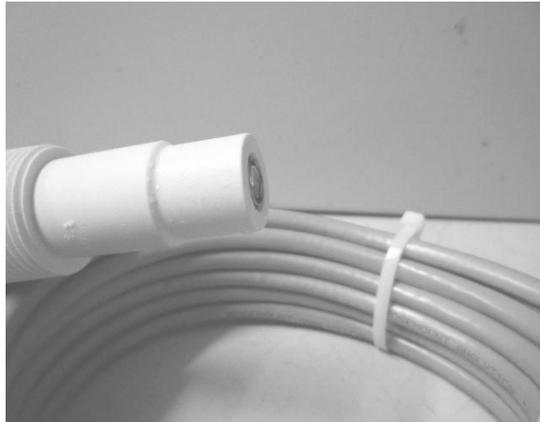
El tipo de punta a utilizar depende de la aplicación, por ejemplo, puede ser conveniente uno de punta plana, para que el área de contacto sea mayor en el extremo del mismo. Las fotos que se muestran a continuación de puntas de electrodos se tomaron en Mina Marlin, San Miguel Ixtahuacan.

Figura 5. **Electrodo de punta esférica**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

Figura 6. **Electrodo de punta plana**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

Ambos electrodos en las figuras 5 y 6 poseen protección mecánica de cerámica.

Figura 7. **Electrodo de unión vidrio con sensor de temperatura para montaje en tubería**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

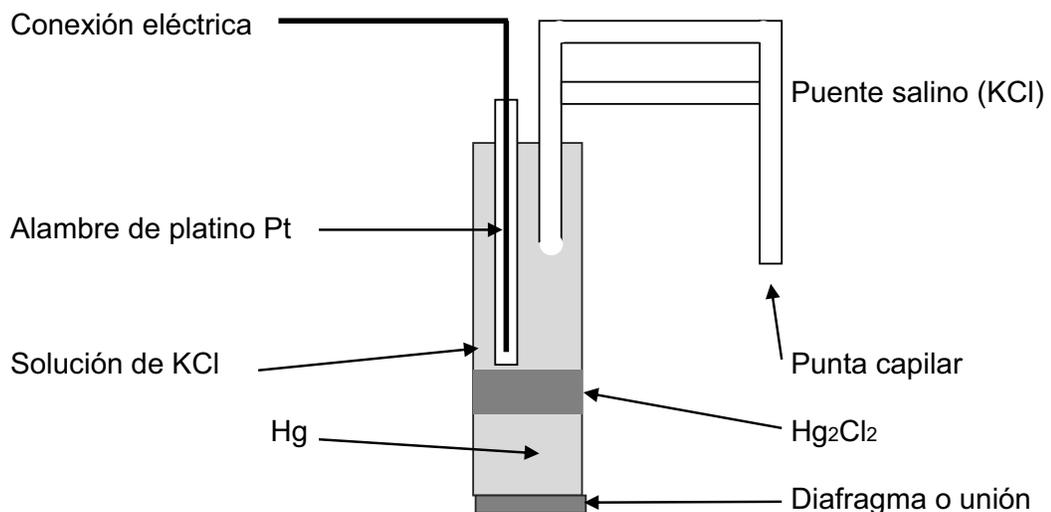
2.5. Tipos de electrodo según su composición

Los electrodos de pH según su composición interna, se dividen en tres tipos los cuales son: calomelanos, plata/cloruro de plata y zinc.

2.5.1. Electrodo de calomelanos.

Este electrodo está formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble o calomelanos: Hg_2Cl_2 en equilibrio con una solución de cloruro potásico KCl, que puede ser 0,1N, 1N o saturada. Al decir 0,1N se refiere a 0,1 gramos de cloruro por litro de cloruro potásico, 1N se refiere a 1 gramo de cloruro por litro de cloruro potásico y saturada se refiere a que ya no se puede disolver más o seguir interactuando con la solución. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino. Un esquema de este electrodo se presenta en la siguiente figura.

Figura 8. Esquema de un electrodo de referencia, calomelanos saturado

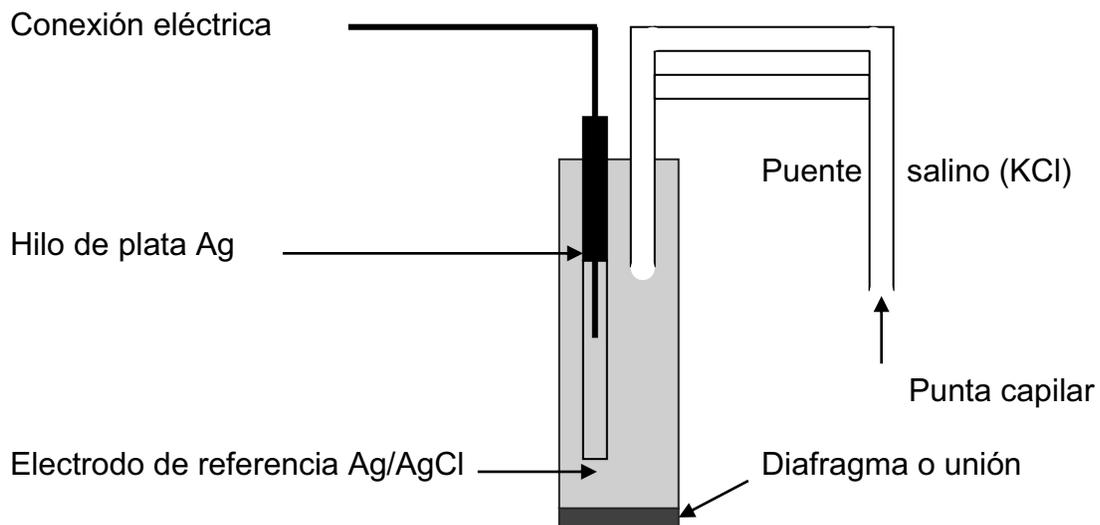


Fuente: bibliotecadigital.ilce.edu.mx.[Consulta: marzo 2011].

2.5.2. Electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl)

Este electrodo está formado por un hilo de plata sobre el cual se deposita cloruro de plata, generalmente por vía electroquímica, en una solución de cloruro de sodio, NaCl o cloruro de potasio KCl, en la cual el hilo de plata actúa como ánodo, como se muestra en la siguiente figura.

Figura 9. Esquema de un electrodo de plata /cloruro de plata, Ag/AgCl



Fuente: bibliotecadigital.ilce.edu.mx. [Consulta: marzo 2011].

2.5.3. Electrodo de zinc (Zn)

Está constituido por un bloque de zinc de alta pureza; generalmente se utiliza una aleación de zinc como la empleada para los ánodos galvánicos también llamados ánodos de sacrificio y consiste en un hilo de plata aislado, dentro de un bloque de zinc.

3. MANTENIMIENTO

A continuación se muestra todo lo que debe considerarse para mantener el equipo en buen estado.

3.1. Almacenamiento

Para minimizar bloqueos en la lectura y garantizar una rápida respuesta, la ampolla de vidrio y la unión deberán mantenerse húmedas siempre, pero todos los electrodos se pueden guardar en agua destilada.

3.2. Mantenimiento periódico

Inspeccionar el electrodo para ver si está rayado o tiene grietas, en cuyo caso tendría que ser sustituido. Si tuviera depósitos de sales debe lavarse con agua.

Para electrodos rellenables se debe vaciar la cámara de referencia con una jeringa y llenar con electrolito nuevo, luego dejar que el electrodo permanezca en posición vertical durante 1 hora. Después de realizar cualquiera de los procedimientos de limpieza, debe lavar el electrodo minuciosamente con agua destilada, vaciar y llenar.

Limpieza del electrodo

Para mediciones en general debe sumergir en solución general de limpieza durante aproximadamente 1 hora, eliminando películas, suciedad o depósitos en la membrana o unión.

Para medición de proteínas debe sumergir en solución limpieza de proteínas durante 15 minutos.

Para medición de inorgánicos, aceites y grasas debe sumergir en solución limpieza de inorgánicos durante 15 minutos.

Para medición de aceites y grasas, además de llenar la cámara de referencia con electrolito nuevo, lo cual no es necesario en los electrodos de gel, y debe sumergir el electrodo en solución de almacenamiento durante al menos 1 hora antes de tomar mediciones.

3.3. Calibración

Los electrodos de pH, entregan un potencial eléctrico. El potencial se ve afectado por imperfecciones del vidrio sensible, que se polariza o se ensucia, por contaminación del puente salino, como factores principales; ambos problemas producen un pequeño potencial fijo, positivo o negativo, que se suma al potencial de hidrógeno que se desea medir. De allí que el pHímetro debe incorporar una regulación del cero, que permita compensar el potencial que se pudiese generar en el electrodo en pH 7,00, es decir cuando $[H^+] = [OH^-]$. Para mediciones precisas es necesario que el pHímetro incorpore un mecanismo de modificación de la ganancia.

Un pHímetro de alta calidad tiene dos controles, que pueden ser perillas o sistemas automáticos y que permiten ajustar la lectura adecuada a pH 7,00 y

a otro valor alejado de 7,00 en unas pocas unidades, típicamente pH 4,00 o pH 10,00. Otros instrumentos, de menor calidad, tienen sólo un mecanismo de ajuste de la lectura a pH 7,00.

El procedimiento de calibración consiste en enfrentar el electrodo a una solución a pH 7,00 y utilizar el mecanismo de ajuste de 7,00. Si no se dispone de compensación térmica automática, se debe operar a la temperatura de trabajo o se debe ingresar al instrumento la temperatura de la solución. Se debe asegurar que el electrodo esté en equilibrio térmico con la solución de calibración también llamada tampón o buffer, recurriendo a lecturas espaciadas cada medio minuto.

Por ejemplo, si tres lecturas espaciadas medio minuto coinciden, se dará por equilibrado el electrodo con la solución. Utilizando el regulador de cero el cual suele ser una perilla nombrada referencia o buffer o similarmente rotulada, se debe llevar la lectura a 7,00 o cualquier otro que sea el valor de la solución de calibración.

Una vez ajustado el centro de la escala en $\text{pH} = 7,00$, el electrodo se contacta con una solución a algún otro valor, superior pH 10,00 o inferior pH 4,00 según sea el rango esperado para las futuras mediciones. Cuando la lectura sea estable, se utiliza el regulador de ganancia, rotulado pendiente o slope o algún término similar, para asegurar que la lectura coincida con el pH de la solución. Si el peachímetro en uso dispone de ajuste de ganancia, este segundo punto, 4,00 o 10,00, se utiliza para ratificar la operación o para corregir manualmente las lecturas.

Las soluciones para calibrar se pueden adquirir preparadas en el mercado nacional.

3.3.1. Requisitos del personal

El personal que aplique este procedimiento debe poseer los conocimientos básicos en cuanto a manipulación de equipos de medición, materiales de referencia, habilidades en la utilización de cristalería de laboratorio, y experiencia en la calibración de instrumentos de medida.

3.3.2. Materiales de referencia

Los materiales y equipos necesarios para la calibración son los siguientes:

- Vaso de precipitados de 25 mly de 250 ml para las soluciones.
- Frasco lavador donde se depositará el líquido que queda después de cada limpieza.
- Papel de filtro o servilletas de papel.
- Agua destilada con una conductividad electrolítica no mayor de 4 mS/cm y pH entre 6,80 y 7,20 unidades. Esta sirve para limpieza.
- Materiales de referencia de 4,00, 7,00 y 10,00 unidades de pH certificadas y trazables, con un error menor o igual que $\pm 0,01$ de pH.
- Cuando el pechímetro no cuente con compensador de temperatura, se necesitará un termómetro de líquido en vidrio con valor de división de $0,1^{\circ}\text{C}$ y rango de medición de $0,0^{\circ}\text{C}$ a $50,0^{\circ}\text{C}$.

3.3.3. Condiciones para la calibración

La temperatura del local se mantendrá en el intervalo de $22\pm 3^{\circ}\text{C}$.

- El medidor de pH se conectará para calentamiento o más bien para igualar la temperatura entre el electrodo y la solución a medir, el tiempo establecido por el fabricante y en su defecto no menos de 15 minutos. Se

debe tener en cuenta que la temperatura de la solución dentro de un proceso puede variar mucho respecto de la temperatura ambiente.

- Si el electrodo es nuevo o ha permanecido un período de tiempo prolongado sin uso y fuera de una solución de cloruro de potasio, se debe activar la membrana por el tiempo que indique el fabricante y en caso de no existir esta recomendación, sumergir el electrodo en agua destilada o en una solución saturada de cloruro de potasio por 24 horas.

3.3.4. Operaciones previas

Previamente a iniciar la calibración del instrumento se deberán realizar las siguientes operaciones:

- Identificación del instrumento de forma inequívoca con los siguientes datos: marca, modelo, número de serie, código específico del laboratorio que va a realizar la calibración.
- Estudio del manual de instrucciones del instrumento a calibrar con el fin de conocer su manejo y las instrucciones específicas de calibración, si es que existen. De no contar con el manual, se puede utilizar un método general como el detallado en este trabajo.
- Se enciende el pH-metro y se deja estabilizar durante el tiempo que se indica en el manual o como se menciona anteriormente, no menos de 15 minutos.

- Se pone la solución de calibración en un vaso de precipitado limpio y en cantidad suficiente para que permanezca en contacto con la parte del electrodo o electrodos utilizados con la que se realiza la medida, las instrucciones de los electrodos indicarán que parte del mismo debe ser la que esté en contacto con la solución, como regla general, hasta 1 centímetro arriba de la membrana del electrodo. Se debe evitar la formación de burbujas en el cuerpo de vidrio del electrodo debido a que éstas pueden errar la lectura.
- La solución de calibración debe acondicionarse para que se encuentre a la temperatura que indica el valor certificado. Si la solución ha estado conservada en refrigeración como lo exigen algunas soluciones según el proveedor, debe dejarse acondicionar a temperatura ambiente el tiempo suficiente para alcanzar la temperatura de trabajo el cual suele ser, dependiendo de las distintas soluciones de 20°C o 25°C. Si no se puede realizar las lecturas a esa temperatura, se deberán hacer las correcciones de la lectura que se indican en el certificado de la solución.
- Debe realizarse el mantenimiento y la conservación de los electrodos siguiendo los pasos que se indican en el manual de instrucciones de cada electrodo. Se debe comprobar que no existan depósitos extraños externos e internos y que están perfectamente limpios.
- Una vez realizada una lectura, salvo que el fabricante de la solución indique otra cosa, ésta no debe guardarse para usos posteriores puesto que cada lectura será diferente. Se pueden utilizar soluciones desechables, como las que se muestran en la figura No. 16. Si se utilizan soluciones que no son desechables, se debe tener especial cuidado con la manipulación de las mismas con el fin de evitar contaminaciones que

puedan alterar el valor certificado. Siempre se deben observar cuidadosamente las instrucciones de conservación del fabricante.

3.3.5. Procedimiento de calibración

- a. Comprobar que las conexiones del electrodo y del compensador de temperatura están adecuadamente fijadas en sus respectivos bornes de conexión.
- b. Lavar con cuidado el electrodo con agua destilada moviéndolo circularmente al estar sumergido, utilizando el frasco lavador y el vaso de precipitados de 250 ml. Secar la membrana y el cuerpo del electrodo con papel de filtro teniendo el cuidado de no rayar la membrana que es el extremo del electrodo.
- c. Verter en dos vasos de precipitados limpios y secos de 25 ml las soluciones de 7,00 y 4,00 o de 7,00 y 10,00 unidades de pH, dependiendo de la zona de la escala de pH donde se realizarán las mediciones. La cantidad de cada solución será suficiente como para cubrir hasta 1 cm por encima de la membrana del electrodo.
- d. Introducir y mover circularmente el electrodo en la solución de 7,00 unidades de pH, dejar en reposo el electrodo hasta que la indicación sea estable.
- e. Medir la temperatura de la solución con el termómetro externo si el peachimetro posee compensación de temperatura. Si el medidor posee dicho sistema la indicación será la correspondiente a una temperatura de 25°C y se anota directamente sin hacer correcciones.

- f. Siguiendo las instrucciones del fabricante, ajustar el medidor en el punto 7,00 si éste tiene compensación. En caso contrario, con el valor de la temperatura obtenido con el termómetro externo, determinar el valor correspondiente de pH, según la etiqueta del frasco o el certificado de las soluciones o materiales de referencia para calibración.
- g. Realizar las operaciones descritas anteriormente para el material de referencia de pH 4,00 o de pH 10,00 en dependencia de la zona en la cual se realizaran las mediciones.
- h. Lavarcuidadosamente el electrodo moviéndolo circularmente de nuevo dentro de la solución de lavado o agua destilada.
- i. Introducir de nuevo el electrodo en el material de referencia de pH 7,00, agitando circularmente. Dejar en reposo hasta que la indicación sea estable. La diferencia entre la indicación del instrumento y el valor certificado del material de referencia será menor o igual que el error máximo permisible establecido por el fabricante del instrumento.
- j. Lavarnuevamente el electrodo con cuidado.
- k. Introducir el electrodo en la solución de calibración de pH 4,00 opH 10,00 según corresponda, agitando circularmente. Dejar en reposo hasta que la indicación sea estable. La diferencia entre la indicación del instrumento y

el valor certificado del material de referencia será menor o igual que el error máximo permisible establecido por el fabricante del instrumento. Los resultados del ajuste se deben anotar en el registro.

- I. Si las pruebas realizadas dan como resultado errores superiores a los permisibles, significa que el instrumento se encuentra “no confiable”, repetir el procedimiento, y si la no confiabilidad persiste el medidor se declara NO CONFIABLE, se identifica y debe ser sometido a reparación o cambio de electrodo. Posteriormente debe ser sometido a una calibración completa el instrumento o el conjunto instrumento y electrodo.

En peachímetros más modernos la calibración es más sencilla puesto que se debe elegir la función de calibración, marcada como cal, luego elegir el pH de la solución a utilizar que generalmente primero es la de pH 7,00 y en la pantalla se ve la indicación de pH intermitente, entonces se debe sumergir el electrodo en la solución de pH 7,00 y cuando la indicación en la pantalla se quede fija es la señal de que ya se ha calibrado. La operación la realiza automáticamente el aparato.

Luego se lava el electrodo y se elige la solución de pH 4,01 o de pH 10,00 realizando el mismo procedimiento, el aparato calibra nuevamente y calcula la pendiente de la relación lineal entre el voltaje generado en el electrodo y la medición de pH.

3.3.6. Resultados de la calibración

Los resultados de la calibración ya sea confiable o no confiable, se anotan en un registro que contemplará lo siguiente:

- Identificación del instrumento, marca
- Modelo
- Número de serie
- Código de identificación interna
- Nombre del técnico que realizó la calibración
- Materiales de referencia utilizados en la calibración
- Resultado: confiable o no confiable
- Fecha: día, mes, año
- Hora
- Firma del técnico

3.3.7. Incertidumbre en la calibración

Para analizar la incertidumbre de la calibración del peachímetro, se debe considerar todos los elementos que contribuyen con la misma, los cuales son: incertidumbre del aparato y la incertidumbre de la solución de calibración.

La incertidumbre debida al aparato se debe a la resolución del medidor y se considera como una distribución rectangular debido a que la probabilidad se considera constante para todos los resultados de la medición, es decir que dentro del rango de medida donde X posee una distribución uniforme o rectangular en el intervalo $[a, b]$ si su probabilidad de ocurrencia es la siguiente:

$$f(x) = \frac{1}{b-a} \text{ si } a \leq x \leq b \quad (5)$$

es decir que la probabilidad para todos los valores dentro del rango, es la misma. Según la norma ECA-MC-P20-G01 del Ente Costarricense de Acreditación la incertidumbre se calcula como en la ecuación (6):

$$f(x) = \frac{a_+ - a_-}{\sqrt{12}} \quad (6)$$

En este caso, la incertidumbre debida al aparato se representa como μ_1 y se calcula con la ecuación (7):

$$\mu_1 = \frac{r}{\sqrt{12}} \quad (7)$$

siendo r la resolución del aparato.

La incertidumbre debida a la solución de calibración se considera como una distribución rectangular cuando la distancia entre los límites es $2a$, sustituyendo $2a$ en la ecuación (6) entonces la probabilidad se representa como μ_2 y se calcula con la ecuación (8):

$$\mu_2 = \frac{e_B}{\sqrt{3}} \quad (8)$$

donde e_B es el error de la solución de calibración según el certificado del fabricante.

Cuando se utilizan dos o tres soluciones de calibración se calcula μ_2 combinando las incertidumbres de las muestras:

$$e_B = \sqrt{e_{B1} + e_{B2} + e_{B3}} \quad (8-A)$$

La incertidumbre combinada se representa como μ_C y se calcula como se indica en la ecuación (9):

$$\mu_C = \sqrt{\mu_1^2 + \mu_2^2} \quad (9)$$

es decir, que incertidumbre combinada es igual a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de las incertidumbres del aparato y de las soluciones.

Si se identifica otra fuente de incertidumbre, se debe incluir y combinar con la demás en la ecuación (9).

Los laboratorios de calibración deben obtener una incertidumbre expandida de medida U, que se calcula multiplicando la incertidumbre típica, en este caso la incertidumbre combinada, por un factor de cobertura k:

$$U = \mu_C \cdot k \quad (10)$$

Cuando se puede atribuir una distribución normal al mensurando, es decir a las mediciones repetidas de pH y la incertidumbre típica asociada a la estimación de salida tiene la suficiente fiabilidad, debe utilizarse el factor de cobertura usual $k = 2$. La incertidumbre expandida asociada corresponde a una probabilidad de cobertura de, aproximadamente, un 95%. Estas condiciones se cumplen en la mayoría de los casos encontrados en los trabajos de calibración.

4. PRESENTAR LOS RESULTADOS

Para presentar los resultados, se debe tomar en cuenta la resolución del instrumento y la incertidumbre.

4.1. Resolución del instrumento

En convertidores de analógico a digital y en instrumentos digitales, suele especificarse la resolución en bits, sin especificar el rango de medida. Por ejemplo se dice de una resolución de 16 bits, esto indica que es capaz de representar 2^{16} combinaciones binarias (65 536). Es decir que si se tiene una escala de 10 voltios, con 16 bit se tiene:

$$10 \text{ V} / (2^{16}) = 152 \text{ } \mu\text{V} \text{ de resolución}$$

Si se utiliza un instrumento con resolución de 20 bit, se tiene:

$$10 \text{ V} / (2^{20}) = 9,54 \text{ } \mu\text{V} \text{ de resolución}$$

4.2. Error en la medición

El error en las medidas físicas se define como el resultado de la medición, menos el valor verdadero.

El valor verdadero difícilmente se conocerá al momento de hacer la medición, pero en algunas mediciones se cuenta con tablas o datos obtenidos en laboratorios de metrología, que indican el valor esperado y de esta forma se

obtiene el error en que se incurre. Este valor de error no se puede calcular, a diferencia de la incertidumbre que toma en cuenta todos los factores que intervienen en la medición.

4.3. Incertidumbre

La incertidumbre permite evaluar la calidad de una medida para su análisis y para reportar valores obtenidos de una manera correcta.

También es un parámetro que proporciona un intervalo de los valores que pueden obtenerse al realizar una medición, con una distribución de probabilidad. Por ejemplo en la medición de pH, el resultado se debe expresar correctamente de la forma:

$$X = x \pm \Delta x \quad (11)$$

y dice que el valor de una medición se representa como la medida indicada por el instrumento, más menos la magnitud del error en que se incurre, como en la ecuación (11):

$$7,23 \pm 0,01 \text{ de pH}$$

en este caso la incertidumbre es de 0,01pH, lo cual indica que después de analizar las variables que afectan la medición, los valores entre 7,22pH y 7,24 pH podrían haberse obtenido bajo las mismas condiciones: mismo instrumento, medio ambiente, mismo lector, mismo método utilizado, misma ubicación, etc.

Debe observarse que la variable a medir X se representa en mayúscula, mientras que el valor de la medición y su incertidumbre se representan en minúsculas.

Cuando la medición es grande, como en un múltiplo de una unidad de medida, se debe comparar la incertidumbre con el valor de la medida. De manera que al comparar la incertidumbre de una medida pequeña con la de una medida grande, se comparará la incertidumbre relativa.

$$\text{Incertidumbre relativa} = \frac{\Delta x}{x} \quad (12)$$

4.4. Métodos para el análisis de incertidumbre

Se puede analizar la incertidumbre por medio de las cifras significativas, métodos estadísticos y otros que dependen de la experiencia.

4.4.1. Cifras significativas

Es la manera más simple de expresar la incertidumbre y consiste en expresar el resultado de la medición con el número correcto de cifras significativas. Tiene las deficiencias siguientes:

- No le asigna un valor a la incertidumbre
- No se incluyen otras características que intervienen en la medición

Al decir: el número correcto de cifras significativas, se refiere a que, el resto se redondea.

Las reglas para trabajar la incertidumbre usando cifras significativas son las siguientes:

- La incertidumbre es menor o igual a la mitad de la unidad del último lugar decimal, con la que está presentado el resultado. Por ejemplo, si la indicación del instrumento es de 7,23 pH, la incertidumbre es menor o igual a 0,005 según esta regla.
- Para suma y resta, el resultado debe tener el mismo número de posiciones decimales que el sumando que tiene menos decimales. Esto implica que se toma la mayor incertidumbre como referencia para el resultado.
- La cantidad de cifras significativas con que debe escribirse un producto o un cociente es igual a la cantidad más pequeña de cifras significativas que tenga cualquiera de los números que se multiplican o dividen, al igual que en la regla anterior se toma la mayor incertidumbre como referencia para el resultado.
- El resultado de las funciones trascendentales como trigonométricas, inversas, exponenciales, etc., se escriben con el mismo número de cifras que tenga el argumento.

4.4.2. Cálculo de incertidumbre

La nota técnica 1297 del NIST establece en su apartado 2.1: “En general, el resultado de una medición es sólo una aproximación o estimado de la cantidad específica que se está midiendo. Por lo tanto, el resultado de medición únicamente se considera completo si va acompañado de una expresión cuantitativa de su incertidumbre”.

Los pasos para cuantificar la incertidumbre son los siguientes:

- Definir la magnitud a medir.
- Identificar las diferentes variables que afectan el resultado de la medición o variables de influencia.
- Determinar la relación funcional que relaciona la magnitud a medir con las variables de influencia.
- Cuantificar la contribución a la incertidumbre de cada una de las variables de influencia, por método A o por método B, explicadas en la siguiente página.
- Combinar las diferentes contribuciones a la incertidumbre o cálculo de la incertidumbre combinada.

Debe tomarse en cuenta que ninguno de estos métodos incluye el error sistemático, que es aquel que hace que todas las medidas repetidas de una magnitud se desvíen en un mismo sentido. Por lo tanto, la persona que ejecuta una medición debe esforzarse por identificar las fuentes de error sistemático que puedan afectar el resultado y luego de identificarlas, se debe procurar eliminarlas del procedimiento de medición. Cuando no sea posible eliminarlas del proceso, se deben estimar cuantitativamente para sustraerse del resultado, antes de calcular la incertidumbre. Dentro de estos errores se considera la falta de calibración del instrumento o la falta de aislamiento adecuado.

4.4.2.1. Método A

El método A consiste en la evaluación de la incertidumbre por cualquier método estadístico válido para el análisis de datos. Regularmente se usa la desviación estándar de una serie de mediciones independientes como estimativo de la incertidumbre del resultado.

4.4.2.2. Método B

El método B usualmente se basa en el juicio científico que hace uso de toda la información relevante disponible:

- Datos de mediciones anteriores
- Experiencia o conocimiento general del comportamiento y las propiedades de los materiales e instrumentos por parte de la persona que realiza la medición
- Especificaciones del fabricante
- Datos proporcionados por reportes del equipo
- Datos de referencia que se obtienen de manuales

La evaluación por método B se realiza cuando no existen los recursos, el tiempo o la información necesarios para repetir la medida y aplicar métodos estadísticos.

4.4.3. Combinación de operaciones en incertidumbre

Una vez calculadas todas las componentes de incertidumbre con las diferentes variables, se deben combinar para estimar la incertidumbre combinada del resultado.

A continuación se mostrará como determinar la incertidumbre combinada del resultado de medición, en casos donde la medida resulta de cálculos aritméticos sencillos:

4.4.3.1. Suma

Si Y y Z son resultados de mediciones, el total X se define por

$$X = Y + Z \quad (13)$$

y se han obtenido los siguientes resultados con sus incertidumbres:
sea Y , compuesta por una magnitud con su incertidumbre asociada

$$Y = y \pm \Delta y \quad (14)$$

y sea Z , compuesta por una magnitud con su incertidumbre asociada

$$Z = z \pm \Delta z \quad (15)$$

se deben sumar por separado las magnitudes de las incertidumbres asociadas de la ecuaciones (14) y (15):

$$x = y + z \quad (16)$$

$$\Delta x = \Delta y + \Delta z \quad (17)$$

entonces, combinando las ecuaciones (16) y (17) en la ecuación (11) obtenemos la ecuación (18):

$$X = (y + z) \pm (\Delta y + \Delta z) \quad (18)$$

4.4.3.2. Resta

Sea X el resultado de la resta de dos magnitudes medidas $Y - Z$, donde sea Y , compuesta por una magnitud con su incertidumbre asociada

$$Y = y \pm \Delta y \quad (19)$$

y sea Z , compuesta por una magnitud con su incertidumbre asociada

$$Z = z \pm \Delta z \quad (20)$$

el resto X se obtiene como la ecuación (21)

$$X = (Y - Z) \quad (21)$$

lo cual se compone de la siguiente manera, operando por separado las magnitudes de las incertidumbres asociadas de las ecuaciones (19) y (20) al igual que para la suma:

$$x = y - z \quad (22)$$

$$\Delta x = \Delta y + \Delta z \quad (23)$$

entonces sustituyendo las ecuaciones (22) y (23) en la ecuación (11) obtenemos la ecuación (24)

$$X = (y - z) \pm (\Delta y + \Delta z) \quad (24)$$

4.4.3.3. Multiplicación

Sea X el producto de la multiplicación de T por V

$$X = T \cdot V \quad (25)$$

donde sea T , compuesta por una magnitud con su incertidumbre asociada

$$T = t \pm \Delta t \quad (26)$$

y sea V , compuesta por una magnitud con su incertidumbre asociada

$$V = v \pm \Delta v \quad (27)$$

el producto X se obtiene operando por separado las magnitudes de las incertidumbres como se presenta a continuación:

$$x = t \cdot v \quad (28)$$

$$\Delta x = [(t \cdot \Delta v) + (v \cdot \Delta t)] \quad (29)$$

entonces, el valor de X se obtiene al sustituir las ecuaciones (28) y (29) en la ecuación (11) como se muestra en la ecuación (30)

$$X = (t \cdot v) \pm [(t \cdot \Delta v) + (v \cdot \Delta t)] \quad (30)$$

Y la incertidumbre relativa es la que se muestra en la ecuación (31):

$$\Delta x/x = (\Delta t/t + \Delta v/v) \quad (31)$$

4.4.3.4. División

Sea X el cociente de la operación T dividido V

$$X = T / V \quad (32)$$

donde: sea T , compuesta por una magnitud con su incertidumbre asociada

$$T = t \pm \Delta t \quad (33)$$

sea V , compuesta por una magnitud con su incertidumbre asociada

$$V = v \pm \Delta v \quad (34)$$

el cociente X se obtiene operando por separado las magnitudes de las incertidumbres como se presenta a continuación:

$$x = t / v \quad (35)$$

$$\Delta x = [(t \cdot \Delta v + v \cdot \Delta t) / v^2] \quad (36)$$

entonces el valor de X , se obtiene sustituyendo las ecuaciones (35) y (36) en la ecuación (11) y se muestra en la ecuación (37):

$$X = (t / v) \pm [(t \cdot \Delta v + v \cdot \Delta t) / v^2] \quad (37)$$

Y la incertidumbre relativa (12) es igual que para la multiplicación, ecuación(31):

$$\Delta x / x = (\Delta t / t + \Delta v / v) \quad (38)$$

4.4.3.5. Potencia

Sea X igual a Y elevada a la potencia a como se observa en la ecuación (39):

$$X = Y^a \quad (39)$$

y considerando que la magnitud Y presenta la incertidumbre siguiente:

$$Y = y \pm \Delta y \quad (40)$$

entonces se define la incertidumbre relativa como:

$$\Delta r = a \frac{\Delta y}{y} \quad (41)$$

siendo el resultado completo el de la ecuación (42):

$$X = Y^a \pm a \frac{\Delta y}{y} \quad (42)$$

5. EJEMPLOS DE APLICACIÓN

5.1. Aplicaciones del peachímetro

Mediciones de pH en la industria de extracción de metales

En la industria de la minería, se debe mantener la pulpa a un valor mayor o igual a 10,50 de pH. Pulpa se denomina a la mezcla de la roca molida, con agua y cianuro. Esta mezcla como es de imaginar, es altamente abrasiva por las partículas de roca.

La razón de mantener el pH mayor o igual a 10,50, es porque si baja de este valor no se consigue disolver el metal y cuando el pH es menor que 7,00 se produce ácido cianhídrico HCN, el cual es tóxico por inhalación. El pH normal por la naturaleza de la pulpa está entre 5,00 y 7,00. Para mantener el valor de pH mayor a 10,50, se adiciona cal viva por medios automatizados y el control se realiza por medio de peachímetros, el programa de control de la planta y actuadores para abrir y cerrar válvulas.

Los peachímetros se encuentran instalados en la salida de los molinos, en el espesador de molienda, en los tanques de neutralización y en cuarto de control. Estas lecturas se deben comparar con frecuencia y calibrar con cierta regularidad por dos razones:

- Evitar la producción de ácido cianhídrico, dañino para la salud de los empleados y para el medio ambiente

- Para economizar recursos adicionando la cantidad de cal adecuada y la cantidad de cianuro adecuada, tomando en cuenta que el proceso de extracción de metales regularmente se realiza en montaña y el transporte de los químicos tiene un costo elevado

Para ejemplificar el uso del peachímetro en la industria minera, a continuación se muestran los componentes que intervienen y el proceso de calibración con fotos. Las fotos que se muestran se tomaron en San Miguel Ixtahuacan.

En la figura 10, se muestra la foto de un electrodo de pH robusto, marca *Yokogawa* en su empaque de fábrica, con sus cables de conexión. Obsérvese el empaque para su protección y la literatura incluida donde se explica con mayor detalle las características distintivas de éste. También se observa la protección para mantener húmedo el electrodo y así conservarlo en buenas condiciones.

Figura 10. **Electrodo marca *Yokogawa* en su empaque**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

En la figura 11, se observa la rosca NPT o rosca de ducto, la cual sirve para instalarse en tubería o para colocarle una copla que le va a proteger de la abrasión.

Figura 11. **Electrodo con sensor de temperatura y rosca NPT.**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

En la figura 12 se muestran los cables de conexiones, los cuales vienen numerados de fábrica para una fácil instalación, observando donde se conecta la fuente de 24 VDC y la conexión a tierra, la cual es muy importante porque se utiliza cable blindado que evita interferencia de los circuitos de potencia, obteniendo la indicación en el cuarto de control de la planta y proporciona una referencia de voltajes.

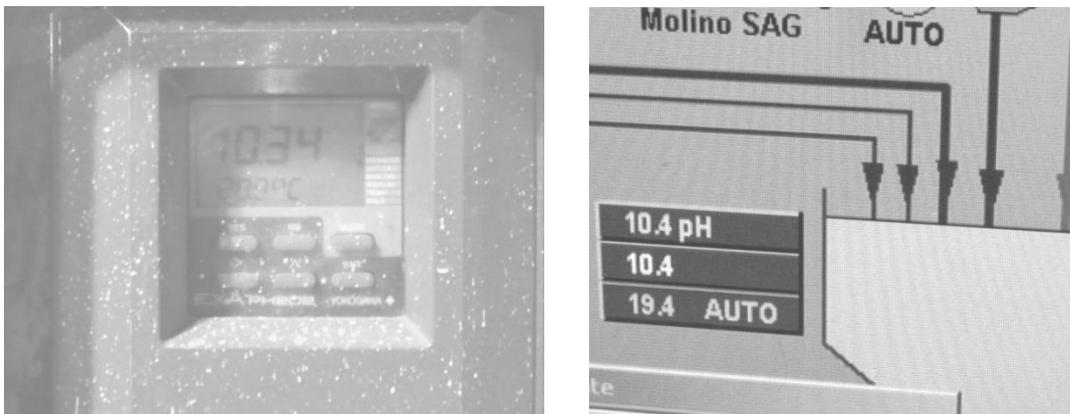
Figura 12. **Cables del electrodo y bornero de conexión de indicador de pH**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

En la figura 13 se muestra una indicación de pH en campo con un valor de 10,34 y una indicación en cuarto de control de 10,4 donde el valor de arriba es el punto de ajuste, el valor que se indica al medio es valor real en ese momento.

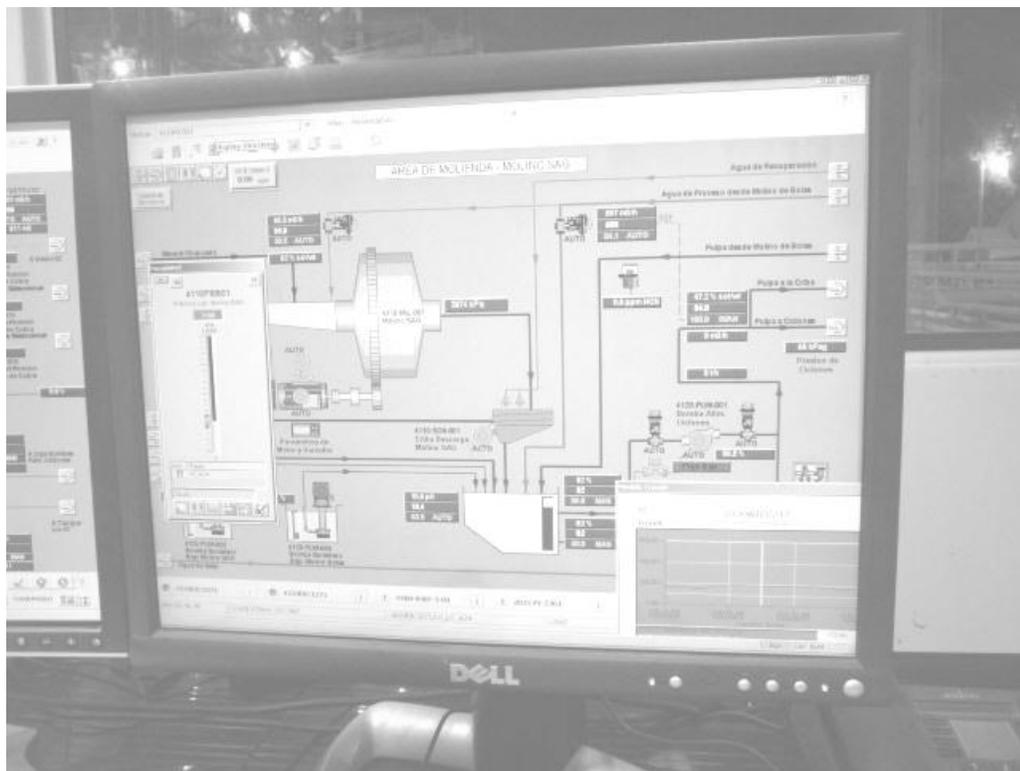
Figura 13. **Indicador de pH en campo y en cuarto de control**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

En la figura 14 se muestra una de las pantallas de cuarto de control donde se observa parte del proceso con todos sus parámetros, por mencionar algunos equipos, el molino SAG o molino primario con su motor de 3 000 hp en 600 VDC, una zaranda de 60 hp, bomba de sumidero de 50 hp, bomba de ciclones de 350 hp en 480 VAC y todos los sensores y válvulas que intervienen en esta parte del proceso que se muestra a continuación:

Figura 14. Una de las pantallas de cuarto de control del proceso de la planta ubicada en San Miguel Ixtahuacan

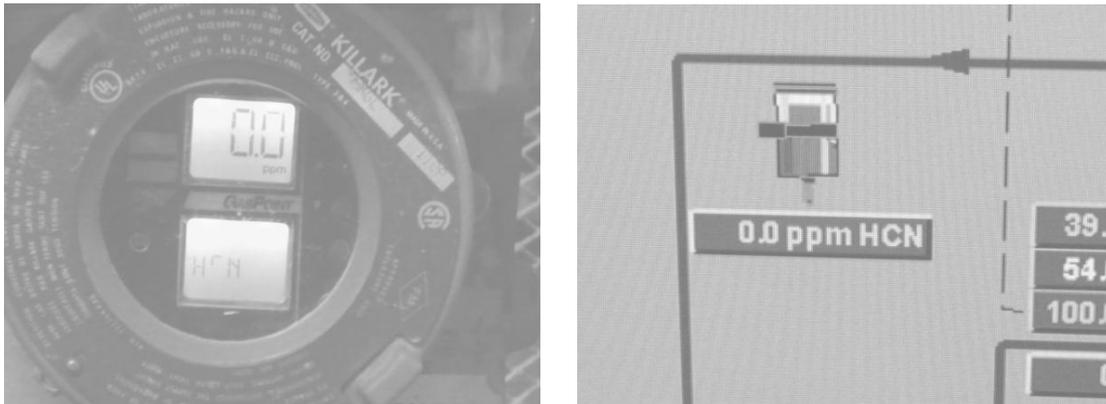


Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

En la figura 15 se muestran dos indicadores de ácido cianhídrico HCN, se observa que la indicación es la adecuada por seguridad. El indicador de campo,

tiene una alarma que se activa a 4,7 partes por millón o PPM de HCN, la cual se escucha en toda la planta porque acciona una sirena, para evacuar el área hasta que se estabilice el pH, eliminando el HCN. Cabe mencionar que una persona puede trabajar en un espacio que contenga 10 PPM por una hora sin correr peligro.

Figura 15. Indicadores de HCN en partes por millón o PPM, en campo y en cuarto de control



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

En la figura 16 se muestran 3 soluciones para calibración de pH. En el empaque se muestra que el valor de pH está dado a 25°C.

Figura 16. **Soluciones para calibración marca MERCK para valores de 4,01, 7,00 y 10,00**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

En la figura 17 se muestra una solución para calibración con valor de pH 10,00, se observa que para diferentes valores de temperatura tiene una variación en el valor de pH en una tabla impresa en el envase.

Figura 17. **Solución para calibración con pH 10,00**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

A continuación se presentan 3 tablas de dependencia del pH con la temperatura para soluciones de calibración marca Merck

Tabla I. **Dependencia del pH con la temperatura**

pH = 4,01 ± 0,01 a 25°C		pH = 7,00 ± 0,01 a 25°C		pH = 10,00 ± 0,02 a 25°C	
T(°C)	ΔpH	T(°C)	ΔpH	T(°C)	ΔpH
5	-0,01	5	+0,09	5	+0,22
10	-0,01	10	+0,06	10	+0,16
15	-0,01	15	+0,04	15	+0,10
20	-0,01	20	+0,02	20	+0,05
25	±0	25	±0	25	±0
30	±0	30	-0,02	30	-0,06
35	+0,02	35	-0,02	35	-0,10
40	+0,02	40	-0,03	40	-0,14
45	+0,04	45	-0,03	45	-0,20
50	+0,05	50	-0,03	50	-0,27

Fuente: Certificados de marca Merck para soluciones de calibración de 4,01, 7,00 y 10,00.

En la figura 18 se muestra la medición con la muestra de pH de 4,01 a 17,0 °C.

Figura 18. **Medición con la muestra de 4,01 de pH**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

En la figura 19 se realiza la medición con la muestra de 7.00 de pH a 18,0 °C.

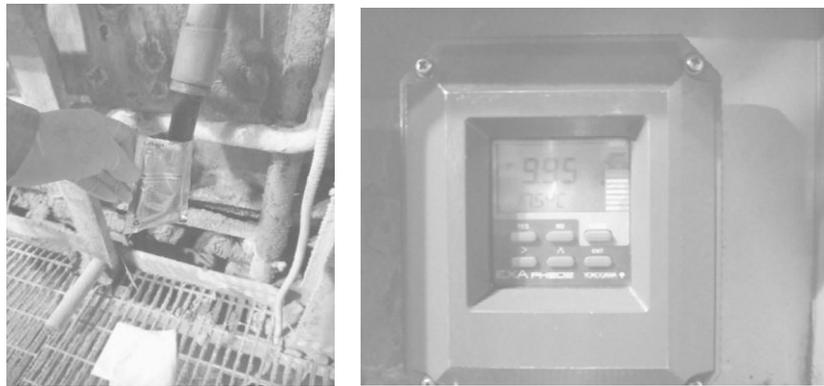
Figura 19. **Medición con la muestra de 7,00 de pH**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

En la figura 20 se muestra la medición con la muestra de pH de 10,00 a 17,5°C.

Figura 20. **Medición con la muestra de 10,00 de pH**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

En la figura 21 se muestra la solución de pH de 7,00 utilizada para el lavado del electrodo con cada medición.

Figura 21. **Agua desmineralizada, con pH = 7,00 para limpieza del electrodo**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

En la figura 22 se muestra otro peachímetro, de laboratorio, marca HANNA.

Figura 22. **Electrodo y peachímetro marca HANNA**



Fuente: foto tomada al equipo de instrumentación en Mina Marlin.

Pueden mencionarse otros ejemplos de procesos donde la medición de pH resulta de gran interés, como es en el proceso de fermentación de levaduras para la obtención de alcohol: el pH es un factor limitante en el proceso de la fermentación ya que las levaduras se encuentran afectadas claramente por el ambiente, bien sea alcalino o ácido. Por regla general el funcionamiento de las levaduras está en un rango que va aproximadamente desde 3,5 a 5,5 pH.

También en el proceso de fabricación de azúcar de caña para lograr una buena cristalización del grano: la manufactura del azúcar se inicia con el lavado de la caña, después de lavada, la caña es cortada en pequeños trozos que circulan a un molino de rodillos, para ser molidos. Se obtiene así un jugo caliente de color verde oscuro con un pH de 5,20 que posteriormente es tamizado o colado para eliminar trozos de tallos y otros residuos.

Una vez tamizado el jugo se trata con cal a un pH 8,00, para evitar la inversión de la sacarosa; posteriormente es calentado y enviado a los clarificadores, donde se precipitan los compuestos insolubles en forma de lodos. El jugo clarificado es concentrado en evaporadores de múltiple efecto para su extracción, produciéndose además la cristalización de los azúcares en los reactores al vacío.

En la industria biotecnológica para la obtención de vacunas, es importante la medición de pH para garantizar el crecimiento o la muerte de determinados microorganismos; también en la elaboración de soluciones parenterales también llamados sueros, se debe asegurar un pH igual al de la sangre.

En la pasteurización de la leche y la obtención de yogurt y quesos. La pasteurización es un tratamiento térmico relativamente suave (temperaturas generalmente inferiores a 100°C), que se utiliza para prolongar la vida útil de los alimentos durante varios días o varios meses. Este método que conserva los alimentos por inactivación de sus enzimas y destrucción de los microorganismos relativamente sensibles a la temperatura, provoca cambios mínimos en el valor nutritivo y las características del alimento. La intensidad del tratamiento térmico y el grado de prolongación de su vida útil se hallan determinados principalmente por el pH del alimento.

El objetivo principal de alimentos de baja acidez $\text{pH} < 4,5$ consiste en la destrucción de los microorganismos causantes de su alteración y la inactivación de sus enzimas. El procesado de los alimentos envasados, tanto de aquellos cuyo pH natural es bajo, por ejemplo frutas, como de los que se acidifican artificialmente es semejante al enlatado.

En fin, no es de extrañar que entre los cuatro sistemas de control automático más utilizados industrialmente se encuentre el de pH, junto a los de temperatura, presión y flujo.

5.2 Ejemplo de calibración

A continuación se muestra la calibración de uno de los peachímetros de la planta de extracción de metales de en San Miguel Ixtahuacan.

Lo primero que hacemos es tomar los datos del equipo. Los cuales quedan registrados en la siguiente página. Luego se revisa el estado del equipo, que esté limpio, que las conexiones sean sólidas y sin humedad. Luego hacemos una prueba de calibración, comparando una lectura de pH de una muestra en el peachímetro de campo, con una lectura de la misma muestra del peachímetro del cuarto de control, el cual es para uso en laboratorio.

El peachímetro de campo sufre desgaste por estar en contacto con la pulpa y por esta razón se debe revisar periódicamente. Para revisar el funcionamiento adecuado se hace una prueba, lavando el electrodo moviéndolo circularmente dentro de la solución con pH 7,00 para lavado. Luego se seca con servilletas de papel sin friccionar. Luego se coloca el electrodo dentro de la solución de pH 7,00 para calibración, se deja estabilizar la lectura, se revisa que no tenga burbujas de aire y se verifica si la indicación es de pH 7,00. En este caso la lectura coincide con la solución utilizada.

A continuación lavamos el electrodo nuevamente y se repite al procedimiento con la solución de pH 10,00, la cual también coincide. Con lo anterior se declara que el instrumento es confiable.

Descripción del equipo: Peachímetro de espesador de molienda

Marca: Yokogawa

Serie #: J9120271

Modelo: EXA PH202

Temperatura ambiente: 14,3°C

Temperatura de la pulpa: 20,9°C (Figura 13)

El peachímetro tiene compensador de temperatura, por lo que la lectura de la pantalla se anota directamente.

Las soluciones de calibración son de marca Merck, mostradas en la figura 16.

Incertidumbre de fábrica:

Del peachímetro: $\pm 0,015$ pH tomado del aparato

De la solución de pH 7,00: $\pm 0,01$ pH a 25°C tomado de la tabla I.

De la solución de pH 4,01: $\pm 0,01$ pH a 25°C tomado de la tabla I.

De la solución de pH 10,00: $\pm 0,02$ pH a 25°C tomado de la tabla I.

Tiempo de calibración: 1 hora con 20 minutos

Calibración realizada por: Raul Tovar

Fecha de calibración: 28 de febrero de 2010

A continuación se hacen mediciones de la pulpa lavando el electrodo cada vez y dejando estabilizar la lectura en 15 minutos.

Mediciones de pH para la pulpa:

1) 10,45

2) 10,42

3) 10,38

4) 10,44

5) 10,36

Promedio: 10,41

Incertidumbre calculada:

- De la ecuación (7) $\mu_1 = \underline{0,00433 \text{ pH}}$ incertidumbre del aparato

Combinando la incertidumbre de la solución de pH 7,00 con la incertidumbre de la solución de pH 10,00 por medio de la ecuación (8-A):

$$e_B = \sqrt{0,01^2 + 0,02^2} = 0,0104$$

- De la ecuación (8) $\mu_2 = \underline{0,00600}$ incertidumbre de la solución
- De la ecuación (9) $\mu_C = \underline{0,004336}$ incertidumbre combinada
- De la ecuación (10) $U = \underline{0,08672}$ con $k = 2$, incertidumbre expandida

Por lo tanto para este peachímetro, el promedio de las lecturas de la página anterior es

$$\text{pH} = 10,41$$

la forma correcta de presentar el resultado es el promedio con su incertidumbre:

$$\text{pH} = 10,41 \pm 0,08672$$

y aplicando la combinación de operaciones en la incertidumbre queda

$$\text{pH} = 10,41 \pm 0,09$$

es decir, que el valor real se encuentra entre 10,32 y 10,5

CONCLUSIONES

1. Para calibración de peachímetros, no se cuenta con un método estandarizado por centros de metrología, lo que se encuentra en el medio es el método recomendado por cada fabricante, en este trabajo se describe un método general, para un electrodo común de pH, pudiendo utilizarse este mismo procedimiento con diferentes electrodos, puesto que lo más importante es la limpieza con agua destilada del electrodo, y luego mediciones con diferentes muestras conocidas para comparar la medición del peachímetro con los valores teóricos que en este caso, sería el valor impreso en el envase de la muestra.
2. Hay diferentes marcas de peachímetros en el mercado, según la aplicación que se necesite, encontrándose variedad de calidad y precio, siendo uno de los más robustos el de marca *Yokogawa*.
3. Para la fabricación de electrodos, se emplean materiales que no reaccionen con las soluciones a medir como por ejemplo el vidrio, platino, oro.
4. Se debe equilibrar la temperatura del electrodo con la solución a medir para tener una medida fiel, para esto se debe sumergir el electrodo en la solución por un mínimo de 15 minutos. Esto implica que se debe contar con suficiente tiempo para la calibración y contar con un peachímetro adicional para relevar el que se está calibrando.

RECOMENDACIONES

1. Investigar previamente la aplicación donde se va a utilizar el peachímetro, para conocer las condiciones en las que va a trabajar, antes de adquirir el equipo, de preferencia que el equipo sea nuevo, completo y con sus manuales.
2. Independiente de la aplicación, el electrodo de preferencia debe incluir compensación automática de temperatura, con lo que se disminuye el error en la medición.
3. Cuando se trabaja en proceso, es recomendable programar el mantenimiento periódico del equipo de campo, para evitar que se obstruya el electrodo que es el que tiene el contacto físico con el producto, y de esta manera obtener lecturas fieles.
4. No se debe almacenar un electrodo seco, debe conservarse dentro de una solución con pH 7,00 o de agua destilada, aunque esta última rara vez tiene el valor neutro de 7,00 de pH sino que un valor ligeramente menor, siendo una solución ácida.

BIBLIOGRAFÍA

1. Epagecity. "A guide to pH measurement".[en línea]. <http://www.alliancets.com/site/files/408/29497/109873/159912/Guide_to_pH_Measurement.pdf> [Consulta: mayo 2008].
2. Ávila, Javier; Genescá, Joan. "Electrodos de referencia". [en línea]. <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/079/htm/sec_5.htm> [Consulta: mayo 2008].
3. Herrera H., Leandro. "Instrumentación de procesos industriales". [en línea]. <http://cabierta.uchile.cl/libros/l_herrera/iq54a/instru.htm> [Consulta: mayo 2008].
4. The free dictionary. "Diccionario de español". [en línea]. <<http://es.thefreedictionary.com>>[Consulta: mayo 2008].
5. TecService S. A. "Problemas en la medición de pH y su resolución".[en línea].<<http://www.tecservice.com.ar/Documentos/folletos/ProblemasdepHlucion.pdf>>[Consulta: mayo 2008].
6. Bertomeu Sánchez, José Ramón. "pH-metros y otros instrumentos de medida electroquímica". [en línea]. <<http://www.uv.es/bertomeu/material/museo/instru/pdf//10.pdf>> [Consulta: mayo 2008].

7. Tecnoedu.com. "PH-208". [en línea]. <www.tecnoedu.com/Instrumental/PH208.php> [Consulta: mayo 2008].
8. Schmid, Wolfgang A.; Lazos Martínez, Ruben J. "Guía para estimar la incertidumbre de la medición". Mayo 2000. <<http://www.lysconsultores.com/Descargar/guiaUdeICENAN.pdf>>.
9. Garay Robles, Gerardo. "La caña de azúcar". 2006. <<http://es.scribd.com/doc/3290439/TRABAJO-DE-RECURSOS-AGROINDUSTRIALES>>
10. SIMET (Sistema de Información Metrológica). "Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean la técnica de medición de conductividad electrolítica". [en línea]. Julio 2004. <<http://www.simet.gob.mx/Guas%20Tcnicas/ANALITICA%20CONDUCTIVIDAD.pdf>>
11. Pedro Valdés, Sandra; Valdivia Medina, RodesYanet; Ramirez Guanche, Rodes. "Aseguramiento metrológico de las mediciones de pH y de conductividad electrolítica en Cuba" [en línea]. Boletín científico técnico INIMET, número 1, julio 2009. <<http://redalyc.uaemex.mx/redalyc/pdf/2230/223015189003.pdf>>
12. Ente Costarricense de acreditación. "Guía para el cálculo de incertidumbre". Código ECA-MC-P20-G01. [en línea]. 21 octubre 2004. <<http://www.eca.or.cr/docus/v2/248>>.

ANEXOS

A. Problemas en medición de pH

En todo proceso industrial automatizado existen sensores, transmisores y controlador. Los sensores son los que están en contacto con el material a medir, convirtiéndolo en una señal eléctrica. Los transmisores son acondicionadores que amplifican esta señal a niveles manipulables y a la vez, la convierten de analógica a digital, para que sean interpretadas por el controlador. El controlador es el instrumento indicador o red de computadoras y programas que procesan los datos para toma la de decisiones y ajustar los actuadores, según las necesidades del proceso.

Al realizar una medición de pH contamos con el siguiente equipo: medidor, electrodos, cables y soluciones de calibración. Cuando se presenta un problema al hacer una medición de pH, lo más importante es localizar cual de esas partes lo provoca siguiendo los siguientes pasos:

- Revisar el funcionamiento del medidor
- Revisar el funcionamiento del cable y del electrodo
- Revisar la eficiencia del electrodo y de la sonda de temperatura
- Revisar el procedimiento de calibración

Pasos a seguir para solucionar el problema una vez localizado.

A.1. Revisión del funcionamiento del medidor

Lecturas fuera de la escala o aquellas que no varían son síntomas de problemas en el medidor. En estos casos se debe consultar el manual de instrucciones que acompaña al medidor y hacer las pruebas que se describen aquí.

Paso A.1.1: Confirmar que en la pantalla indique una medida. En caso contrario, reemplazar la batería o revisar la fuente de corriente.

Si todo sigue igual indica un problema en el medidor y éste requiere una reparación.

Paso A.1.2: Poner el instrumento en forma de medida mV. Colocar un puente con una entrada de sensor o electrodo, en algunos casos viene un enchufe de cortocircuito suministrado con el instrumento. En el visor debe aparecer 0 mV.

Si no se cumple este paso esto indica un problema en el medidor y éste requiere una reparación o calibración.

Paso A.1.3: Usar un simulador de pH y controlar los valores en mV para pH 4,00, 7,00 y 10,00. Deben ser aproximadamente +180 mV, 0 mV y -180 mV. Esta prueba se hace sin conectar el electrodo.

Si los valores no varían o no hay lectura, indica un problema en el medidor, éste requiere una reparación o calibración.

El cumplimiento de los tres pasos anteriores indica que el medidor está en condiciones de trabajar.

A.2. Revisión del funcionamiento del electrodo

Paso A.2.1: Conectar el electrodo al peachímetro y medir el potencial de las soluciones pH 4,00 y 7,00. Debe dar aproximadamente 180mv para pH 4,00 y 0mv para pH 7,00.

Si la señal no varía o está fuera de estos valores, entonces se debe probar, reparar o cambiar el cable y volver a medir. Si el problema persiste, se debe cambiar el electrodo.

Paso A.2.2: Si el electrodo tiene un sensor de temperatura incorporado, comprobar la temperatura de una muestra de agua a temperatura ambiente, agua con hielo y agua caliente. Los valores deberían variar y compararse con las lecturas de un termómetro externo. Si la señal no varía, entonces se debe probar, reparar o cambiar el cable y volver a medir. Si el problema persiste, se debe cambiar el sensor de temperatura o el electrodo completo.

El cumplimiento de estos dos pasos indica que el electrodo está en condiciones de trabajar.

A.3. Revisión de la eficiencia del electrodo

Paso A.3.1: Hacer la calibración del electrodo de acuerdo con el manual de instrucciones del medidor. El valor del punto cero y de la pendiente según las especificaciones del electrodo debe ser archivado. En general los resultados obtenidos deben ser los siguientes: punto cero: 7,00 de pH o 0 mV; pendiente: entre -56 mV/pH y -59,2 mV/pH a 25 °C.

Paso A.3.2: Hay que controlar el tiempo de respuesta del electrodo, este debe ser aproximadamente de 30 segundos después de la inmersión en una nueva solución de calibración con un pH diferente.

El cumplimiento de estos dos pasos indica que el electrodo funciona bien. En caso contrario, se debe realizar el mantenimiento del electrodo como se muestra a continuación.

A.3.2.1 Mantenimiento de los electrodos de pH: Las razones del mal funcionamiento de un electrodo son múltiples y en esta sección se muestra una lista de las posibles razones:

- Membrana deshidratada, contaminada, tapada o dañada
- Electrolito contaminado o no existe
- Burbujas de aire en el electrolito de gel
- Electrolito cristalizado, atascado en el electrodo
- Electrodo gastado o roto

Los procedimientos que se indican a continuación pueden servir para solucionar estos problemas.

A.3.2.2 Almacenamiento: Guardar los electrodos en una mezcla de electrolito de referencia o solución de referencia.

A.3.2.3 Membrana seca: Una membrana seca puede reactivarse metiéndola en solución de ácido clorhídrico por algunas horas.

A.3.2.4 Electrolito: En electrodos rellenables, el electrolito de referencia debe ser reemplazado frecuentemente, por ejemplo cada semana. La razón es la contaminación que sufre al mezclarse con las muestras a medir. El nivel del electrolito dentro del electrodo debe ser siempre superior al nivel de la solución de la muestra. Para que sea así, es conveniente llenar el electrodo con electrolito hasta 1 cm por debajo del orificio de llenado. En caso de que el electrolito no fluya, se debe sumergir el electrodo en una solución de electrolito caliente durante algunos minutos.

A.3.2.5 Burbujas de aire: Las burbujas de aire causan problemas ya que pueden impedir el funcionamiento de la membrana. Se pueden eliminar manteniendo el electrodo en posición vertical y sacudiéndolo como se hace con un termómetro para medir la fiebre.

A.3.2.6 Reacciones químicas: Algunas reacciones químicas pueden producir un bloqueo en el diafragma. Para eliminarlas existen diferentes tipos de soluciones de limpieza, por ejemplo solución de pepsina para eliminar proteínas o tiourea para sulfuros.

A.3.2.7 Limpieza: No frotar nunca la membrana con las servilletas de papel. Simplemente enjuagar. Se puede desengrasar la membrana con un algodón empapado en acetona cuidadosamente, o con una solución jabonosa.

A.3.2.8 Depósitos salinos: Eliminar los depósitos salinos externos enjuagando el electrodo con agua destilada.

A.3.2.9 Regeneración: Si el electrodo no cumple absolutamente las especificaciones, la membrana de vidrio se puede regenerar metiéndola durante uno o dos minutos en una solución de ácido fluorhídrico o de bifluoruro de amonio. Estos ácidos son extremadamente tóxicos. Después de este tratamiento enjuagar cuidadosamente.

A.3.2.10 Tiempo de vida: El tiempo de vida de un electrodo es limitado, dependiendo de su aplicación, temperatura. etc., por lo que pueden durar de tres meses a un año.

A.4. Revisión del procedimiento de calibración

Paso A.4.1: Controlar que se han usado los materiales correctos. En el peachímetro se puede seleccionar las soluciones que se quiere utilizar en la calibración. Si se utilizan soluciones diferentes a las seleccionadas, los resultados de la calibración serán erróneos.

Paso A.4.2: Debe asegurar que se usan las soluciones en el orden correcto. Algunos medidores reconocen los valores del pH de las soluciones automáticamente, en otros hay que seguir cierto orden para que la calibración pueda realizarse.

Paso A.4.3: Uso de soluciones nuevas. Las soluciones tienen un tiempo de vida limitado. Una vez abierto el recipiente, deben ser usados en el plazo de dos semanas.

El cumplimiento de estos pasos asegura la fiabilidad de las mediciones.

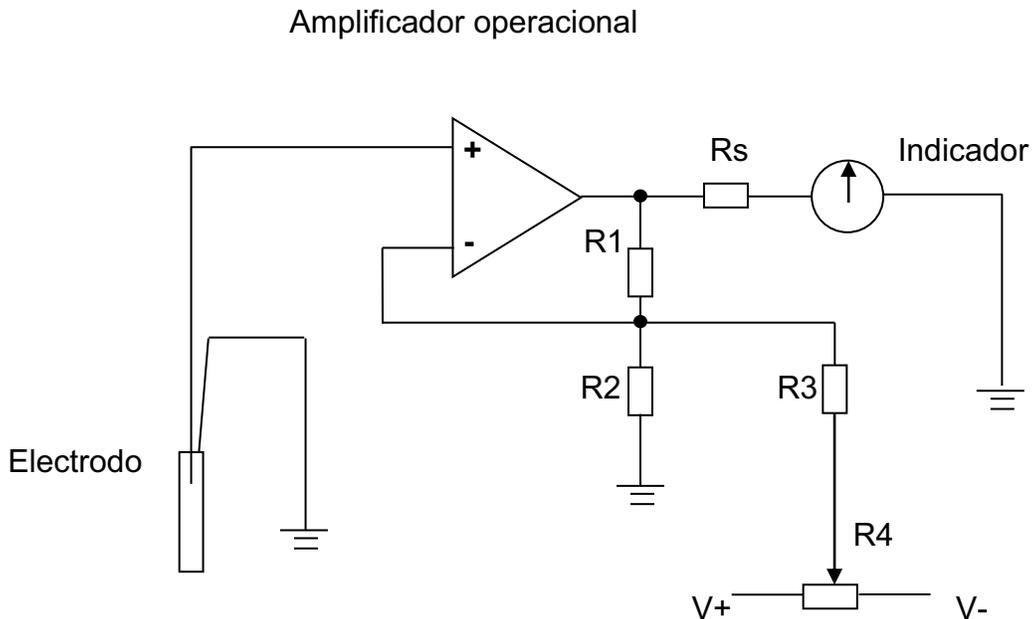
A.4.4. Soluciones de referencia certificados

Dependiendo del peachímetro que se utilice se pueden usar diferentes juegos de soluciones o materiales de referencia certificados oMRC. Se debe consultar el manual de instrucciones correspondiente para seleccionar las soluciones correctas. El desarrollo de bacterias deterioran las soluciones. Se recomienda usar soluciones nuevas y consumirlas rápidamente una vez abierto el recipiente que las contiene.

B. Circuito de un peachímetro

El siguiente circuito es un instrumento que permite medir el pH de soluciones, se utiliza un amplificador operacional por su elevada resistencia de entrada.

Figura 23. Circuito básico de un peachímetro



Funcionamiento:

El electrodo actúa como un generador de tensión de corriente continua cuando está sumergido en la solución a medir, la tensión producida, de -59,16 milivoltios aproximados por cada unidad de pH a temperatura ambiente, es aplicada a un amplificador con entrada por FET por su alta impedancia de entrada, o a un amplificador operacional, con el fin de no cortocircuitar las bajísimas corrientes producidas.

El amplificador operacional posee una alta impedancia de entrada, puede ser uno tipo LM741, con una impedancia de entrada típica de 6 MΩ. Este circuito opera como amplificador no inversor con una ganancia dada por R2 y R1. El control de compensación u offset R4 sirve para establecer el nivel de cero milivoltios, un electrodo ideal produce 0 mV a un pH 7,00, la salida real de un electrodo pH será variable, especialmente con el tiempo, y requiere la calibración frecuente en una solución de pH conocido para mantener la precisión de la medida.

Se debe usar calibración de dos puntos, una solución para pH 7,00, con la cual la salida del electrodo debería ser de 0 volts, si difiere de este valor se ajusta el instrumento con R4. Los accesorios requeridos para la calibración del instrumento utilizan una solución para pH 7,00 y otra solución para pH 4,00, si se quiere medir una solución ácida y otra solución para pH 10,00 si la solución a medir es básica.

La ganancia del amplificador se establece con la ecuación

$$V_{sal} = V_{ent} \left[\frac{R2}{R1} + 1 \right]$$

Donde,

V_{sal} es el voltaje de salida del amplificador operacional

V_{ent} es el voltaje de entrada del amplificador operacional

Se pueden calcular los valores a utilizar, dependiendo del tipo de instrumento de salida, que puede ser un micro amperímetro con cero al medio o una pantalla digital. La resistencia R_s limita la corriente del micro amperímetro, la resistencia R2 puede ser variable y se puede instalar en el frente del equipo para un ajuste aproximado de temperatura de la solución a medir, el resistor R4 también se debe instalar en el frente y ajusta el cero del instrumento cuando se ajusta al mismo con pH 7,00.

C. Especificaciones técnicas de peachímetro utilizado

- Marca *Yokogawa*
- Serie # J9120271
- Modelo EXA PH202
- Dos entradas de alta impedancia de $2 \times 10^{13} \Omega$
- Rango de -2 a 16 pH
- Span mínimo 1 y máximo 20 pH
- Señal de salida de 4 a 20 mA
- Con compensación de temperatura
- Calibración semi-automática
- Aislamiento de la entrada 1000V DC
- Incertidumbre $\leq 0,015$ pH
- Temperatura ambiente de -10°C a 55°C
- Fuente 24 V DC nominal