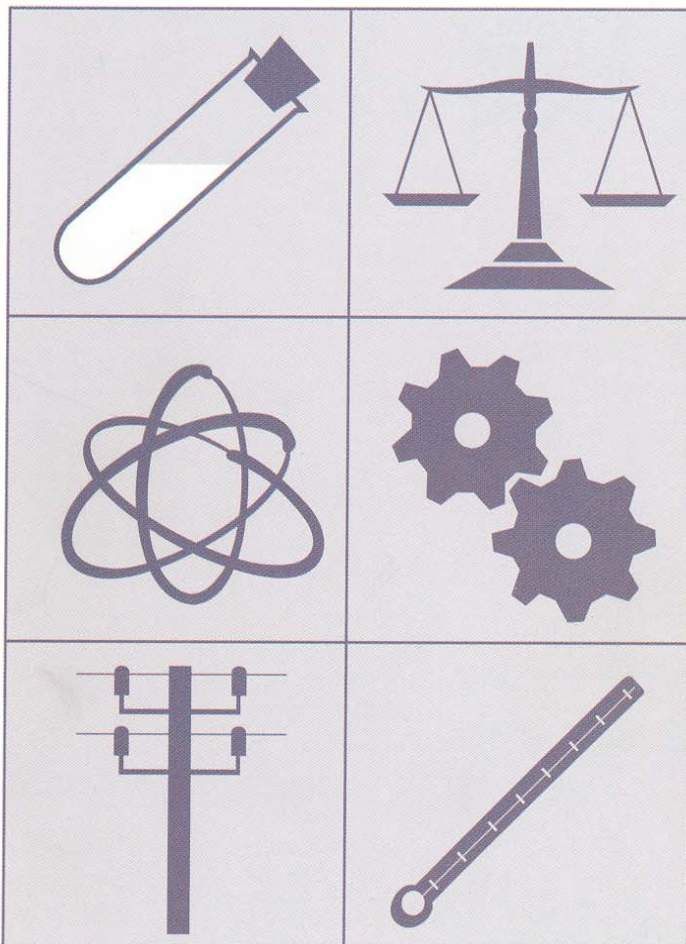


# Metrología

## PROCEDIMIENTO DE CALIBRACIÓN



### PROCEDIMIENTO QU-003 PARA LA CALIBRACIÓN DE pHmetros DIGITALES

m 08



MINISTERIO DE INDUSTRIA, TURISMO Y COMERCIO



Este procedimiento ha sido revisado, corregido y actualizado, si ha sido necesario.

La presente edición se emite en formato digital. Hay disponible una edición en papel que se puede adquirir en nuestro departamento de publicaciones.

Este procedimiento de calibración es susceptible de modificación permanente a instancia de cualquier persona o entidad. Las propuestas de modificación se dirigirán por escrito, justificando su necesidad, a cualquiera de las siguientes direcciones:

Correo postal  
Centro Español de Metrología  
C/ del Alfar, 2,  
28760 Tres Cantos, Madrid

Correo electrónico  
[cem@cem.es](mailto:cem@cem.es)



## ÍNDICE

	Página
1. OBJETO .....	4
2. ALCANCE .....	4
3. DEFINICIONES .....	4
4. GENERALIDADES .....	9
5. DESCRIPCIÓN .....	12
5.1. Equipos y materiales .....	12
5.2. Operaciones previas .....	13
5.3. Proceso de calibración .....	15
5.4. Toma y tratamiento de datos .....	17
6. RESULTADOS .....	18
6.1. Cálculo de incertidumbres .....	18
6.2. Interpretación de resultados .....	22
7. REFERENCIAS .....	22
8. ANEXOS .....	23



## 1. OBJETO

El presente procedimiento tiene por objeto dar a conocer el método y la sistemática necesaria para realizar la calibración de pHmetros digitales con medida en *pH*.

## 2. ALCANCE

El ámbito de aplicación del presente procedimiento se limita a la calibración de pHmetros digitales cuyo rango de medida sea en unidades de *pH* de 0 a 14.

## 3. DEFINICIONES

### Ajuste de un sistema de medida [1] (3.11)

Conjunto de operaciones realizadas sobre un sistema de medida para que proporcione indicaciones prescritas, correspondientes a valores dados de la magnitud a medir.

NOTA 1 Diversos tipos de ajuste de un sistema de medida son: ajuste de cero, ajuste del *offset* (*desplazamiento*) y ajuste de la amplitud de escala (denominado también ajuste de la ganancia).

NOTA 2 No debe confundirse el ajuste de un sistema de medida con su propia calibración, que es un requisito para el ajuste.

NOTA 3 Después de su ajuste, generalmente un sistema de medida debe ser calibrado nuevamente.

### Calibración [1] (2.39):

Operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las



correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación

NOTA 1 Una calibración puede expresarse mediante una declaración, una función de calibración, un diagrama de calibración, una curva de calibración o una tabla de calibración. En algunos casos, puede consistir en una corrección aditiva o multiplicativa de la indicación con su incertidumbre correspondiente.

NOTA 2 Conviene no confundir la calibración con el ajuste de un sistema de medida, a menudo llamado incorrectamente “autocalibración”, ni con una verificación de la calibración.

NOTA 3 Frecuentemente se interpreta que únicamente la primera etapa de esta definición corresponde a la calibración

### Incertidumbre de medida [1] (2.26)

Parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza

NOTA 1 La incertidumbre de medida incluye componentes procedentes de efectos sistemáticos, tales como componentes asociadas a correcciones y a valores asignados a patrones, así como la incertidumbre debida a la definición. Algunas veces no se corrigen los efectos sistemáticos estimados y en su lugar se tratan como componentes de incertidumbre.

NOTA 2 El parámetro puede ser, por ejemplo, una desviación típica, en cuyo caso se denomina incertidumbre típica de medida (o un múltiplo de ella), o una semiapertura con una probabilidad de cobertura determinada.

NOTA 3 En general, la incertidumbre de medida incluye numerosas componentes. Algunas pueden calcularse mediante una evaluación tipo A de la incertidumbre de medida, a partir de la distribución estadística



de los valores que proceden de las series de mediciones y pueden caracterizarse por desviaciones típicas. Las otras componentes, que pueden calcularse mediante una evaluación tipo B de la incertidumbre de medida, pueden caracterizarse también por desviaciones típicas, evaluadas a partir de funciones de densidad de probabilidad basadas en la experiencia u otra información.

NOTA 4 En general, para una información dada, se sobrentiende que la incertidumbre de medida está asociada a un valor determinado atribuido al mensurando. Por tanto, una modificación de este valor supone una modificación de la incertidumbre asociada.

#### Material de referencia (MR) [1] (5.13):

Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades especificadas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas

NOTA 1 El examen de una propiedad cualitativa comprende la asignación de un valor a dicha propiedad y de una incertidumbre asociada. Esta incertidumbre no es una incertidumbre de medida.

NOTA 2 Los materiales de referencia con o sin valores asignados pueden servir para controlar la precisión de la medida, mientras que únicamente los materiales con valores asignados pueden utilizarse para la calibración o control de la veracidad.

NOTA 3 Los materiales de referencia comprenden materiales que representan tanto magnitudes como propiedades cualitativas.

#### *EJEMPLO 1 Ejemplos de materiales de referencia que representan magnitudes:*

- a) agua de pureza declarada, cuya viscosidad dinámica se emplea para la calibración de viscosímetros.
- b) suero humano sin valor asignado a la concentración de colesterol inherente, utilizado solamente como material para el control de la precisión de la medida.



c) tejido de pescado con una fracción másica determinada de dioxina, utilizado como calibrador.

EJEMPLO 2 *Ejemplos de materiales de referencia que representan propiedades cualitativas:*

- a) carta de colores mostrando uno o más colores especificados.
- b) ADN conteniendo una secuencia especificada de nucleótido.
- c) orina conteniendo 19-androstenediona.

NOTA 4 Algunas veces un material de referencia se incorpora a un dispositivo fabricado especialmente.

EJEMPLO 1 Sustancia de punto triple conocido en una célula de punto triple.

EJEMPLO 2 Vidrio de densidad óptica conocida, en un soporte de filtro de transmitancia.

EJEMPLO 3 Esferas de granulometría uniforme montadas en un portamuestras de microscopio.

NOTA 5 Algunos materiales de referencia tienen valores asignados que son metrológicamente trazables a una unidad de medida fuera de un sistema de unidades. Tales materiales incluyen vacunas a las que la Organización Mundial de la Salud ha asignado Unidades Internacionales (UI).

NOTA 6 En una medición dada, un material de referencia puede utilizarse únicamente para calibración o para el aseguramiento de la calidad.

NOTA 7 Dentro de las especificaciones de un material de referencia conviene incluir su trazabilidad, su origen y el proceso seguido (Accred. Qual. Assur.:2006)

NOTA 8 La definición según ISO/REMCO es análoga, pero emplea el término “proceso de medida” para indicar “examen” (ISO 15189:2007, 3.4), el cual cubre tanto una medición de la magnitud como el examen de una propiedad cualitativa

Material de referencia certificado (MRC) [1] (5.14):

Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de



propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos.

EJEMPLO Suero humano, con valores asignados a la concentración de colesterol y a la incertidumbre de medida indicados en un certificado, empleado como calibrador o como material para el control de la veracidad de la medida.

NOTA 1 La “documentación” mencionada se proporciona en forma de “certificado” (véase la Guía ISO 31:2000).

NOTA 2 Procedimientos para la producción y certificación de materiales de referencia certificados pueden encontrarse, por ejemplo, en las Guías ISO 34 e ISO 35.

NOTA 3 En esta definición, el término “incertidumbre” se refiere tanto a la “incertidumbre de la medida” como a la “incertidumbre del valor de la propiedad cualitativa”, tal como su identidad y secuencia. El término “trazabilidad” incluye tanto la “trazabilidad metrológica” del valor de la magnitud como la “trazabilidad del valor de la propiedad cualitativa”.

NOTA 4 Los valores de las magnitudes especificadas de los materiales de referencia certificados requieren una trazabilidad metrológica con una incertidumbre de medida asociada (Accred. Qual. Assur.:2006).

NOTA 5 La definición de ISO/REMCO es análoga (Accred. Qual. Assur.:2006) pero utiliza el calificativo “metrológica” tanto para una magnitud como para una propiedad cualitativa.

#### Resolución [1] (4.14)

Mínima variación de la magnitud medida que da lugar a una variación perceptible de la indicación correspondiente.

NOTA La resolución puede depender, por ejemplo, del ruido (interno o externo) o de la fricción. También puede depender del valor de la magnitud medida.

#### Trazabilidad metrológica [1] (2.41)





Propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida

NOTA 1 En esta definición, la referencia puede ser la definición de una unidad de medida, mediante una realización práctica, un procedimiento de medida que incluya la unidad de medida cuando se trate de una magnitud no ordinal, o un patrón.

NOTA 2 La trazabilidad metrológica requiere una jerarquía de calibración establecida.

NOTA 3 La especificación de la referencia debe incluir la fecha en la cual se utilizó dicha referencia, junto con cualquier otra información metrológica relevante sobre la referencia, tal como la fecha en que se haya realizado la primera calibración en la jerarquía.

NOTA 4 Para mediciones con más de una magnitud de entrada en el modelo de medición, cada valor de entrada debiera ser metrológicamente trazable y la jerarquía de calibración puede tener forma de estructura ramificada o de red. El esfuerzo realizado para establecer la trazabilidad metrológica de cada valor de entrada debería ser en proporción a su contribución relativa al resultado de la medición.

NOTA 5 La trazabilidad metrológica de un resultado de medida no garantiza por sí misma la adecuación de la incertidumbre de medida a un fin dado, o la ausencia de errores humanos.

NOTA 6 La comparación entre dos patrones de medida puede considerarse como una calibración si ésta se utiliza para comprobar, y si procede, corregir el valor y la incertidumbre atribuidos a uno de los patrones.

#### **4. GENERALIDADES**

El  $pH$  se define como menos el logaritmo decimal de la actividad del ión hidrógeno ( $H^+$ ) en mol/L.



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

El pHmetro es un instrumento potenciométrico que incluye, dentro de su sistema de medida, un electrodo de referencia, un electrodo de respuesta al *pH* y un instrumento de medida de potencial.

Como electrodos de respuesta al *pH* se pueden encontrar:

- Electrodo de hidrógeno: Se considera el estándar para la medida del *pH*. Consiste en una burbuja de gas hidrógeno con un alambre o una hoja normalmente de platino en su interior que permite catalizar la reacción:



estableciéndose un equilibrio entre el hidrógeno molecular y los iones hidrógeno.

- Electrodo de quinhidrona: Consiste en un electrodo de oro o platino rodeado de una solución saturada de quinhidrona. La quinhidrona está formada por una cantidad equimolecular de benzoquinona e hidroquinona; estas dos sustancias junto con el ión hidrógeno que se mide, forman un sistema reversible de oxidación reducción.
- Electrodo de vidrio: Está formado por una membrana de un vidrio especial que separa un electrodo de referencia interna sumergido en una solución de pH determinado, de la solución de pH desconocido en la que está sumergido el dispositivo.

Electrodo de referencia: Para la lectura de pH se necesita un segundo electrodo, además de alguno de los anteriores, que permite poder completar el circuito. Estos electrodos deben producir un potencial compatible con la medida del electrodo de vidrio, debe ser lineal con respecto a los cambios de temperatura y debe ser simple de utilización.



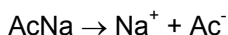
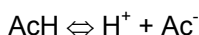
Los electrodos de referencia más utilizados son los de calomelanos (mercurio/cloruro de mercurio) y el de plata (plata/cloruro de plata), más recientemente.

Habitualmente se utiliza una pareja de electrodos; un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia (normalmente de calomelanos). Se forma así una cadena galvánica. Estos electrodos son los más utilizados.

También existen en el mercado electrodos combinados que agrupan en un solo elemento el electrodo de referencia y el electrodo de vidrio.

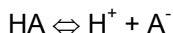
La calibración de los pHmetros consiste en la comparación del equipo con disoluciones tampón certificadas.

Una disolución tampón, también llamada reguladora, es aquella que tiende a mantener constante el  $pH$ . Está formada por un ácido débil y una de sus sales conjugada, o una base débil y una de sus sales conjugada. Un ejemplo es la formada por ácido acético y acetato de sodio:



Estas disoluciones tampón no cambian su  $pH$  si se les adicionan pequeñas cantidades de ácidos o bases.

El  $pH$  de una disolución tampón es fijo y puede calcularse a partir de la constante de disociación del ácido  $K_a$  o de la base  $K_b$ .



$$pH = pK_a + \log \left[ \frac{A^-}{HA} \right] \quad (2)$$



siendo  $K_a$  la constante de disociación del ácido HA y sirve para expresar de forma cuantitativa la fuerza del ácido. Para mezclas de ácido débil:

$$K_a = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]} \quad (3)$$

donde:

$[A^-]$  = concentración de aniones

$[HA]$  = moléculas no disociadas

$K_b$  es la constante de disociación de la base B y sirve para expresar de forma cuantitativa la fuerza de la base. Para mezclas de base débil



$$K_b = \frac{[HB^+] \cdot [OH^-]}{[B]} \quad (4)$$

$$pH = 14 - pK_b + \log \frac{[HB^+]}{[B]} \quad (5)$$

donde:

$[HB^+]$  = concentración de cationes

$[B]$  = moléculas no disociadas

La lectura de  $pH$  debe realizarse a la temperatura indicada en el certificado de la disolución tampón, si no fuese así, se deben hacer las correcciones que se indican en el propio certificado.

Algunos pHmetros permiten realizar la corrección directamente.



## 5. DESCRIPCIÓN

### 5.1. Equipos y materiales

Para poder realizar la calibración descrita en el presente procedimiento es necesario disponer de:

- Disoluciones tampón de  $pH$  con el valor de  $pH$  certificado, con trazabilidad establecida e incertidumbre.

Las disoluciones tampón que se pueden utilizar son las que corresponden a los siguientes valores de  $pH$  nominales certificados:

Tampón  $pH$  2  
Tampón  $pH$  4  
Tampón  $pH$  7  
Tampón  $pH$  9  
Tampón  $pH$  12

Las diferentes disoluciones certificadas serán de valores próximos a los indicados.

- Termómetro calibrado con resolución de 0,1 °C, en el rango de 15 °C y 30 °C.
- Agua desionizada en frasco lavador.
- Papel absorbente.
- Vasos de precipitados de 50 mL ó 100 mL.

### 5.2. Operaciones previas

La calibración se realizará en condiciones ambientales, se recomienda un a temperatura de 20 °C o 25 °C ya que las disoluciones tampón suelen ser calibradas a estas temperaturas.



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

1. Identificación del instrumento de forma inequívoca (marca, modelo, número de serie, código específico del laboratorio que va a realizar la calibración).
2. 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.
3. Calentamiento del pHmetro, conectándolo y dejándolo estabilizar el tiempo indicado en su manual de instrucciones.
4. Se pone la disolución tampón en un vaso de precipitados 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, en cada caso, que parte del mismo debe ser la que esté en contacto). Se debe evitar la formación de burbujas.
5. La disolución tampón debe acondicionarse para que se encuentre a la temperatura que indica el valor certificado. Si la disolución tampón ha estado conservada en frigorífico (algunas así lo exigen), debe dejarse acondicionar a temperatura ambiente el tiempo suficiente para alcanzar la temperatura de trabajo (suele ser, dependiendo de las distintas disoluciones de 20 °C ó 25 °C). Si no fuese posible realizar las lecturas a esa temperatura, se deberán hacer las correcciones de la lectura que se indican en el certificado.
6. Lectura de la temperatura de las disoluciones tampón. Se introduce un termómetro en el vaso de precipitados que contiene la disolución tampón.
7. Debe realizarse el mantenimiento y la conservación de los electrodos siguiendo las pautas que se indican en el Manual de



Instrucciones de cada uno de ellos. Se debe comprobar que no tienen depósitos extraños ni externos ni internos y que están perfectamente limpios.

8. Una vez realizada la lectura, salvo que el fabricante de la disolución tampón indique otra cosa, ésta no debe guardarse para usos posteriores. Se pueden utilizar disoluciones tampón monodosis.

Si se utilizan disoluciones que no son monodosis, se debe tener especial cuidado con la manipulación de las mismas con el fin de evitar contaminaciones que puedan alterar el valor certificado. Se deben observar cuidadosamente las instrucciones de conservación y obtención de alícuotas indicadas por el fabricante.

### 5.3. Proceso de calibración

#### 5.3.1.- Secuencias de calibración

El proceso de calibración seguirá la secuencia descrita a continuación:

- Lectura inicial
- Ajustes
- Lectura después de ajustes
- Calibración

La lectura inicial debe realizarse con las disoluciones tampón de *pH 4* y *pH 7* procediéndose al ajuste del pHmetro, si se dispone de la autorización del usuario, según se indique en el Manual de Instrucciones del mismo.

El ajuste se realiza, normalmente, haciendo que la lectura del pHmetro coincida con el valor certificado de la disolución tampón leída (los pHmetros suelen tener uno o dos botones de ajuste con el que es posible realizar esta operación).



En algunos equipos el ajuste se realiza automáticamente indicándole el valor certificado de la disolución.

Deberán conservarse los datos correspondientes a la lectura inicial.

La secuencia de trabajo puede ser la siguiente:

1. Se realiza la lectura de la disolución tampón *pH 4*, se ajusta la lectura, si no es correcta y si se dispone de la autorización del usuario.
2. Se hace la lectura de la disolución tampón *pH 7* y se procede como en el caso anterior.
3. Se vuelven a leer sucesivamente las disoluciones tampón *pH 4* y *pH 7* y se comprueba que las lecturas son correctas.
4. Se anotan los resultados leídos.

### 5.3.2.- Definición de los puntos de medida para la calibración

Se deberá calibrar todo el campo de medida del pHmetro con las disoluciones tampón nominales de *pH 2*; *pH 4*; *pH 7*; *pH 9* y *pH 12*.

La secuencia y el método operativo de medida puede realizarse de la siguiente manera:

En primer lugar se realiza la lectura inicial, el ajuste (si es posible) y la lectura después del ajuste según se ha indicado el punto 5.3.1.

Se realiza la lectura de las siguientes disoluciones tampón: tampón *pH 2*, *pH 4*; *pH 7*; *pH 9* y *pH 12*, procediéndose según la siguiente rutina:





1. Se llena un vaso de precipitados limpio y seco con la disolución tampón *pH* 2, se introduce el/los electrodos y se realiza la lectura (es necesario controlar la temperatura de la disolución con el termómetro y anotarla para hacer, en su caso, las correcciones oportunas).
2. Se retira el/los electrodos y el termómetro y se aclaran con abundante agua desionizada, eliminando el exceso con papel absorbente.
3. Se procede como en el punto 1 y 2 para la disolución tampón *pH* 4.
4. Se procede de la misma manera para el resto de las disoluciones tampón.

Para cada disolución tampón se realizan 3 lecturas no consecutivas, tomándose como valor la media de las 3.

Con independencia de la calibración periódica que se realice, antes de cada utilización del pHmetro debe comprobarse el correcto funcionamiento con las disoluciones tampón *pH* 4 y 7 y la respuesta del mismo.

#### **5.4. Toma y tratamiento de datos**

Se anotan las tres lecturas, así como la temperatura de las disoluciones tampón correspondiente a cada una de las lecturas. Se deben realizar, si ha lugar, las correcciones de la lectura con la temperatura.

Se calculan las medias de las tres lecturas corregidas para cada disolución tampón.

Se calcula la recta de regresión con las medias obtenidas y se determina el coeficiente de correlación  $r^2$  que debe estar



comprendido entre 0,995 y 1,005 (algunos pHmetros indican en su Manual de Instrucciones otros límites que son los que se deberán tener en cuenta).

La recta de regresión es una función lineal que viene dada por:

$$y = a + bx \quad (6)$$

siendo:

$a$ , la ordenada en el origen

$b$ , la pendiente

El coeficiente de correlación,  $r^2$  indica el grado de relación entre las variables. Es una medida de la dependencia relativa mutua de dos variables.

Cualquier programa estadístico y la mayoría de las calculadoras científicas permiten el cálculo tanto de la recta de regresión por mínimos cuadrados como la obtención del coeficiente de correlación. No obstante facilitamos las fórmulas que se utilizan:

$$b = \frac{n \cdot \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2} \quad (7)$$

$$a = \frac{\sum y - b \cdot \sum x}{n} \quad (8)$$

$$r = \frac{n \cdot \sum xy - \sum x \cdot \sum y}{\sqrt{\{n \cdot \sum x^2 - (\sum x)^2\} \cdot \{n \cdot \sum y^2 - (\sum y)^2\}}} \quad (9)$$

Siendo  $n$  el número de medidas.

## 6. RESULTADOS



## 6.1. Cálculo de incertidumbres

La asignación y expresión de incertidumbres se realizará siguiendo los criterios de [2] y [3]. En primer lugar se determinará la expresión de la magnitud de salida (que es el error del pHmetro a calibrar en cada punto de calibración), en función de las distintas magnitudes de entrada.

La determinación del error,  $e_x$ , de la indicación obtenida con el pHmetro a calibrar en cada punto de calibración, viene dada por la siguiente ecuación.

$$e_x = pH_{ix} + \delta pH_{ix} - (pH_{sx} + \delta T_{ix} + \delta pH_{sx}) \quad (10)$$

Aplicando a (10) la ley de propagación de incertidumbres [2]:

$$u^2(e_x) = u^2(pH_{ix}) + u^2(\delta pH_{ix}) + u^2(pH_{sx}) + u^2(\delta T_{ix}) + u^2(\delta pH_{sx}) \quad (11)$$

donde:

$pH_{ix}$  indicación del pHmetro para el tampón  $x$  en la lectura  $i$ .

$\delta pH_{ix}$  corrección debida a la resolución finita del pHmetro para el tampón  $x$  en la lectura  $i$ .

$pH_{sx}$  valor certificado del pH del tampón  $x$ .

$\delta T_{ix}$  corrección debida a la influencia de la temperatura sobre el patrón desde su calibración y durante la calibración en que se está utilizando. Esta corrección puede venir expresada en el certificado del tampón de dos formas diferentes:

- mV por incremento de temperatura (típicamente 1 °C de diferencia de temperatura corresponde a una variación de 0,2 mV) en cuyo caso se efectúa la conversión a pH.
- Mediante una tabla en la que se indica el valor del  $pH$  del tampón a distintas temperaturas, en este



caso se interpolará si no aparece directamente el valor de temperatura al que se está trabajando.

$\delta pH_{sx}$  corrección del valor del  $pH$  del tampón  $x$ .

### Contribuciones a la incertidumbre del error del pHmetro.

1. Incertidumbre debida a la falta de repetibilidad del pHmetro, ( $pH_{ix}$ ).

Se tomarán 3 lecturas en las mismas condiciones de medida, para el tampón  $x$ . Se calculará la media aritmética de los valores de  $pH_{ix}$ , la desviación típica experimental,  $s(pH_{ix})$ , y la desviación típica experimental de la media, que coincide con la incertidumbre típica de  $pH_{ix}$ .

$$\text{Desviación típica experimental} = s(pH_{ix}) = \sqrt{\frac{(pH_{ix} - \overline{pH_{ix}})^2}{2}}$$

La desviación estándar experimental de la media se obtiene como:

$$u(pH_{ix}) = s(pH_{ix})/\sqrt{3}$$

2. Contribución debida a la incertidumbre del tampón  $U(p)$ :

Contribución debida a la incertidumbre de la disolución tampón  $U(p)$ : cada disolución tampón debe tener especificada su incertidumbre a una temperatura determinada. La contribución debida a la disolución tampón:

$$u(p) = \frac{U(p)}{2} \text{ para el 95,45 \% de confianza.}$$

3. Contribución a la incertidumbre debida a la resolución (ver definiciones en apartado 3 de este procedimiento) del pHmetro  $u(\delta pH_{ix})$ . La contribución debida a la resolución será:



$$u(\delta pH_{ix}) = \frac{\text{resolución}}{\sqrt{12}}$$

4. Corrección del valor del  $pH$  del tampón  $x$ ,  $u(\delta pH_{sx})$ :

Siempre que se utilicen las disoluciones tampón dentro de su período de caducidad, y que se hayan conservado éstas en las condiciones de mantenimiento recomendadas por el suministrador, no es necesario considerar este término de deriva pues las disoluciones tampón se consideran estables.

Si las disoluciones tampón son monodosis tampoco habrá que tener en cuenta la incertidumbre asociada a este término.

5. Contribución a la incertidumbre debida a la influencia de la temperatura sobre el patrón,  $u(\delta T_{ix})$ :

Esta componente viene dada por la variación máxima del  $pH$  debida a un incremento de temperatura de igual valor que la resolución del termómetro con el que se está midiendo la temperatura de los tampones.

El balance de las componentes de la incertidumbre se recoge en la siguiente tabla:

Magnitud $X_i$	Mejor valor estimado de la magnitud $x_i$	Incertidumbre típica $u(x_i)$	Distribución de probabilidad	Coficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada $u(y)$
$pH_{ix}$	Media de los valores de $pH_{ix}$	$s(pH_{ix})/\sqrt{3}$	Normal	1	$s(pH_{ix})/\sqrt{3}$
$pH_{sx}$	$pH_{sx}$	$U_{cert}/k_{cert}$	Normal	-1	$U_{cert}/k_{cert}$
$\delta pH_{ix}$	0	$res/\sqrt{12}$	Rectangular	1	$res/\sqrt{12}$
$\delta T_{ix}$	0	Variación máxima/ $\sqrt{12}$	rectangular	-1	Variación máxima/ $\sqrt{12}$
$e_x$	-	-	-	-	$u(e_x)$

**Tabla 1.** Balance de incertidumbres en la calibración de un pHmetro



La incertidumbre expandida de calibración del pHmetro, se determina multiplicando la incertidumbre del error de la lectura por un factor de cobertura  $k = 2$  (se considera que la incertidumbre combinada corresponde a una distribución normal, por lo que este factor supone una probabilidad de cobertura del 95,45 %).

NOTA: Esto será cierto en general, ya que se puede asumir que se cumplen las condiciones del Teorema Central del Límite, y que, por lo tanto, la incertidumbre combinada sigue una distribución normal, si no fuera así se deberían calcular los grados efectivos de libertad según el Anexo E de [3] o realizar el cálculo de incertidumbres según el suplemento 1 de [2].

$$U = k \cdot u(e_x) \quad (12)$$

Puede considerarse como incertidumbre única para todo el rango de  $pH$  la mayor de las obtenidas en los diferentes rangos.

## 6.2. Interpretación de resultados

Si el coeficiente de correlación obtenido no se encuentra dentro de los límites establecidos, se deberá proceder a un nuevo ajuste con los tampones  $pH$  4 y  $pH$  7 (en algunos pHmetros el manual de instrucciones puede indicar que se ajuste con otros tampones).

Después de realizar el nuevo ajuste se procederá a otra calibración.

Los límites entre los que debe estar el coeficiente de correlación son, salvo que manual de instrucciones indique otros, 0,995 y 1,005.



Se deben registrar las lecturas de antes del ajuste y de después del mismo, así como las temperaturas de las disoluciones tampón y la temperatura ambiente.

El periodo de calibración puede venir indicado en el Manual de Instrucciones del pHmetro. Si no fuese así, y dependiendo del uso, podría ser de 6 meses. El establecimiento de este periodo, en cualquier caso, es responsabilidad del usuario.

## 7. REFERENCIAS

### 7.1. Documentos necesarios para realizar la calibración

- Manual de Instrucciones del pHmetro.
- Manual de Instrucciones de los electrodos.
- Certificados de calibración de las disoluciones tampón utilizadas.

### 7.2. Otras referencias para consulta

- [1] Vocabulario Internacional de Metrología. Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM). 3ª edición en español 2008.
- [2] Guía para la expresión de la incertidumbre de medida. Versión española 2ª edición. Ministerio de Fomento. Centro Español de Metrología. Marzo 2000.
- [3] Guía EA-4/02. Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration. Edition 1. EAL 1999.
- [4] Handbook of Chemistry and physics. CRC Press



- [5] Química Física. M. Díaz Peña; A. Roig Muntaner. De. Alhambra.
- [6] Process Instruments and controls handbook. Douglas M. Considine. McGraw-Hill Book Company.
- [7] Techniques de l'ingenieur. Analyse Chimique. Caracterisation.
- [8] Temas básicos de química. J. Morcillo. Alhambra Universidad.].
- [9] UNE 82130: 2003 IN Términos y definiciones utilizados en relación con los materiales de referencia.

## 8. ANEXOS

Anexo : Ejemplo de calibración de un pHmetro





## ANEXO: EJEMPLO DE CALIBRACIÓN DE UN pHmetro

Se realiza el ejemplo de un cálculo con las disoluciones tampón de valores nominales de *pH* siguientes:

*pH* 2,000

*pH* 4,000

*pH* 7,000

*pH* 9,000

*pH* 12,45

Los valores certificados a 25 °C, con expresión de su incertidumbre expandida, son:

*pH* 2,001 ± 0,001

*pH* 4,000 ± 0,002

*pH* 7,001 ± 0,001

*pH* 9,003 ± 0,001

*pH* 12,46 ± 0,02

La lectura se realiza a 25 °C por lo que no es necesario hacer la corrección por temperatura.

Cuadro de toma de datos:

Valor nominal	Lectura 1	Lectura 2	Lectura 3	Media
<i>pH</i> 2,000	2,001	2,002	2,001	2,001
<i>pH</i> 4,000	4,002	4,002	4,003	4,002
<i>pH</i> 7,000	7,001	7,001	6,998	7,000
<i>pH</i> 9,000	9,000	9,002	9,001	9,001
<i>pH</i> 12,45	12,46	12,44	12,44	12,45



La recta de regresión y el coeficiente de correlación calculados como se ha indicado son:

$$y = 0,9987x + 0,0061 \quad r^2 = 1$$

Como ejemplo de cálculo de incertidumbre, se toma el valor de  $pH$  9,000:

Magnitud $X_i$	Mejor valor estimado de la magnitud $x_i$	Incertidumbre típica $u(x_i)$	Distribución de probabilidad	Coefficiente de sensibilidad	Contribución a la incertidumbre combinada $u(y)$
$pH_{ix}$	9,001	$s(pH_{ix})/\sqrt{3}$	Normal	1	0,000 6
$pH_{sx}$	9,003	$U_{cert}/k_{cert}$	Normal	-1	0,000 5
$\delta pH_{ix}$	0	$res/\sqrt{12}$	Rectangular	1	0,000 6
$\delta T_{ix}$	0	Variación máxima/ $\sqrt{12}$	rectangular	-1	0,000 5 <sup>1</sup>
$e_x$	-0,002	-	-	-	0,001

**Tabla 2.** Ejemplo de cálculo de incertidumbres

Incertidumbre expandida para un nivel de confianza del 95,45 % ( $k=2$ ):

$$U = k \times u(e_x) = 2 \times 0,001 = 0,002$$

Este cálculo debe hacerse para cada rango de  $pH$  de las disoluciones también consideradas.

Expresión del resultado:

A  $pH$  nominal 9,000, el error del pHmetro es  $-0,002 \pm 0,002$  para un nivel de confianza del 95,45 %.

<sup>1</sup> Esta contribución se obtendrá de la variación máxima de los valores de  $pH$  debidos a la variación de temperatura. Las disoluciones también certificadas proporcionan estos datos.



**NIPO: 706-08-007-9**

