



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO EN LA MEDICIÓN DE pH

**TRABAJO PROFESIONAL
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
QUÍMICO FARMACÉUTICO BÍOLOGO
P R E S E N T A:
FREDDY ISIDRO MALDONADO**

ASESORA: Q.F.B. MARÍA GUADALUPE REBOLLAR BARRERA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: EVALUACION DEL INFORME
 DEL DESEMPEÑO PROFESIONAL

FACULTAD DE ESTUDIOS
 SUPERIORES CUAUTITLÁN



DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
 P R E S E N T E

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
 Jefe del Departamento de Exámenes
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 26 del Reglamento General de Exámenes y el art. 66 del Reglamento de Exámenes Profesionales de FESC, nos permitimos comunicar a usted que revisamos EL TRABAJO PROFESIONAL:

Buenas Prácticas de Laboratorio en la Medición de pH

que presenta el pasante: Freddy Isidro Maldonado
 con número de cuenta: 094053094 para obtener el título de :
Químico Farmacéutico Biólogo

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios, otorgamos nuestra ACEPTACION

ATENTAMENTE
 "POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
 Cuautitlán Izcalli, Méx. a 1 de diciembre de 2008.

PRESIDENTE	<u>Q.F.B. Delia Reyes Jaramillo</u>	
VOCAL	<u>Q.F.B. María Guadalupe Rebollar Barrera</u>	
SECRETARIO	<u>Dra. Flora Adriana Ganem Rondero</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Dra. Elizabeth Piñon Segundo</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>MI. Claudia Mariano Hernández</u>	

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por haberme dado la vida.

Gracias a mí Patria por solventar gran parte de mis estudios.

Gracias a la U.N.A.M. por haberme forjado dentro de sus aulas.

Gracias a todos y cada uno de mis profesores que me enseñaron a razonar y enfrentar los problemas de la Ciencia, especialmente a la Q.F.B. Guadalupe Rebollar B. por compartir gran parte de los ideales del presente trabajo y gracias a mis sinodales por su valiosa participación en la revisión del presente trabajo.

Gracias a mis compañeros de Carrera por haberme dado la mano cuando me caía.

Gracias a mí padre por todos aquellos sabios consejos que me hicieron crecer.

Gracias a mí madre por estar junto a mí cuando la necesite.

Gracias a mis hermanos por su apoyo y comprensión y por estar siempre en el momento y lugar adecuado cuando los necesite.

Gracias a mi esposa y mi hija por soportar todas esas noches de desvelo y por los días de ausencia.

Gracias a todas y cada una de las personas que creyeron en mí y confiaron en mis palabras, fruto del aprendizaje de mí Carrera y de la vida.

Por último, gracias a todas aquellas personas que pusieron trabas en mi camino, que yo tome más bien como retos y que fueron un pilar para la elaboración del presente trabajo.

DEDICADO A:

A todos los miembros de mi familia, especialmente a mí esposa Adriana a mí hija Meztli y a mí hijo que viene en camino.

Con gran cariño y admiración para:

Mí abuela Juventina;

Mí papá Manuel;

Mí mamá Leticia;

Mí hermana Jenny, su esposo José Luis y mis sobrinos Eduardo y Montserrat;

Mí hermano Manuel y su hija Susan;

Mí hermano Oscar, su esposa Martha y mis sobrinos Osiris y Oscar Jr.;

Mí hermano Sergio.

Todos aquellos familiares que velan por mí desde lo más alto del cielo.

Dedicado finalmente a la

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN CAMPO 1

POR MÍ RAZA HABLARÁ EL ESPIRITÚ

**“EXPERTO NO ES AQUEL QUE DICE CONOCERLO TODO,
SINO AQUEL QUE SE HA ENFRENTADO A TODOS LOS
PROBLEMAS”**

NIELS BOHR

**“LA MAYOR PARTE DE LAS IDEAS FUNDAMENTALES DE LA
CIENCIA, PUEDEN SER EXPRESADAS EN UN LENGUAJE
COMPENSIBLE PARA TODOS”**

ALBERT EINSTEIN

ÍNDICE

	Pag.
CAPITULO 1	
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 2	
ANTECEDENTES.....	3
CAPITULO 3	
EL ELECTRODO COMBINADO PARA LA MEDICIÓN DE pH.....	7
3.1 ELECTRODOS COMBINADOS PARA.....	7
3.2 ELECTRODOS DE REFERENCIA.....	9
3.3 ELECTRODO DE VIDRIO.....	12
CAPITULO 4	
MEDICIÓN DE pH.....	15
4.1 RELLENO DEL ELECTRODO.....	15
4.2 ENJUAGUE Y LAVADO DEL ELECTRODO ANTES DE SU USO.....	17
4.3 SECADO DEL ELECTRODO.....	18
4.4 AGITACIÓN DE LA MUESTRA.....	18
4.5 TEMPERATURA DE LA MUESTRA.....	20
4.6 MEDICIÓN DE pH.....	23
4.7 ENJUAGUE Y LAVADO DEL ELECTRODO DESPUÉS DE SU USO.....	26
4.8 ALMACENAMIENTO.....	27
CAPITULO 5	
INTERPRETACIÓN DE LA INFORMACIÓN MOSTRADA U OBTENIDA EN EL AJUSTE DE UN MEDIDOR DE pH.....	28
5.1 PENDIENTE.....	28
5.2 pH DE ASIMETRÍA.....	30
CAPITULO 6	
PUESTA EN MARCHA DE UN ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH.....	32
6.1 ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH NUEVO.....	32
6.2 ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH EN USO.....	35
6.3 ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH DESPUÉS DE DAR MANTENIMIENTO, RESTITUCIÓN O ACONDICIONAMIENTO.....	36

CAPITULO 7

USO DEL INFORME DE CALIBRACIÓN.....	38
7.1 CONTENIDO DE LOS CERTIFICADOS.....	38
7.2 BENEFICIOS DEL USUARIO.....	39
7.3 PRECAUCIONES AL USAR UN CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN.....	40

CAPITULO 8

MANTENIMIENTO Y/O ACONDICIONAMIENTO Y/O ALMACENAMIENTO DEL ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH SEGÚN EL USO O APLICACIÓN.....	41
8.1 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO COMBINADO PARA MEDICIÓN DE pH EN CONDICIONES NORMALES DE OPERACIÓN.....	41
8.2 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO EN USO PARA MEDICIÓN DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN PROTEÍNAS O MEDIO ES GRASO.....	43
8.3 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO EN USO PARA MEDICIÓN DE SOLUCIONES NO ACUOSAS.....	44
8.4 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO FUERA DE USO O CUANDO LA MEMBRANA SE ENCUENTRA DESHIDRATADA.....	45
ANÁLISIS Y DISCUSIÓN.....	46
RECOMENDACIONES.....	47
CONCLUSIONES.....	49
BIBLIOGRAFÍA.....	51
ANEXOS.....	53
ANEXO A: MGA 0701. pH.....	53
ANEXO B: <791> Ph.....	58
ANEXO C: GLOSARIO.....	63
ANEXO D: CARTA DE CONTROL PARA VERIFICACIÓN DE POTENCIÓMETRO.....	66
ANEXO E: E.1 LISTA DE ELECTRODOS PARA MEDICIÓN DE pH METROHM®.....	67
E.2 LISTA DE ELECTRODOS PARA VALORACIÓN METROHM®.....	68
E.3 LISTA DE ELECTRODOS PARA MEDICIÓN DE pH BECKMAN®.....	69
ANEXO F: EJEMPLO DE CARTA DE TRAZABILIDAD DE UNA SOLUCIÓN AMORTIGUADORA DE LA MARCA RADIOMETER ANALYTICAL.....	70
ANEXO G: PRINCIPALES CIENTÍFICOS RELACIONADOS CON EL ESTUDIO Y DESARROLLO DEL POTENCIÓMETRO Y LA MEDICIÓN DE pH.....	71

CAPITULO 1

INTRODUCCIÓN

Actualmente la Normatividad Internacional exige altos estándares, tales como las Buenas Prácticas de Manufactura (GMP por sus siglas en inglés) y Buenas Prácticas de Laboratorio (GLP por sus siglas en inglés) como indicativo de calidad en diversos productos, principalmente en aquellos cuyo fin es el consumo y/o contacto humano. “El 9 de marzo de 1990 fue publicado por primera vez en el Journal Officiel de la République Française (decreto No. 90-206, p.891) un conjunto de recomendaciones generales relacionado con la forma de proceder para realizar ensayos sobre productos químicos. Estas directrices, bautizadas como Buenas Prácticas de Laboratorio (BPL) son de aplicación, entre otras cosas, a los análisis químicos.”¹ “Este decreto oficializa de hecho una especie de consenso internacional para el reconocimiento de los estudios entre países. Todos aquellos laboratorios que voluntariamente deciden aplicar las BPL pueden solicitar una inspección tras la cual, y si el examen es satisfactorio, obtienen un certificado de cumplimiento de BPL, lo que le otorga un reconocimiento en el marco de las reglamentaciones comunitarias europeas,”¹ aunque actualmente es de incursión en todos los continentes.

Así encontramos que la Industria Farmacéutica es una de las más reglamentadas a nivel mundial, seguida por la industria de los Alimentos y las Bebidas, sin dejar de mencionar la Industria Cosmética; así pues a todas y cada una de las materias primas para fabricación se deben realizar pruebas de laboratorio por uno o varios Métodos, Procedimientos y/o Fenómenos Físicos y/ o Químicos, para lo cual es de vital importancia contar con los instrumentos necesarios para cada actividad, ya sea de forma independiente o en forma combinada y sucesiva. También se realizan pruebas al producto a granel y a producto terminado para garantizar su confiabilidad. Como ejemplo se puede enunciar el análisis de una materia prima “X” por HPLC donde se requieren el empleo de un instrumento para pesar los estándares y/o la propia materia prima para realizar las soluciones o disoluciones y el

material de vidrio específico para dicha actividad; el agua debe poseer ciertas características de conductividad y pH para lo cual es imprescindible el uso de un conductímetro y un pH-metro con sus respectivos electrodos; a grandes rasgos solo nos resta el instrumento para realizar la corrida de HPLC, un Cromatógrafo.

Sin lugar a dudas la instrumentación ha sufrido cambios constantes con los avances de la tecnología, principalmente en la parte electrónica; dichos cambios han venido a desplazar algunos instrumentos analíticos y en otros casos a mejorar las condiciones de trabajo de un Químico Analista, por ejemplo.

El presente trabajo tiene como objetivo el plantear paso a paso las acciones o procedimientos para llevar a cabo la medición correcta del pH de una muestra en solución acuosa mediante el empleo de un instrumento medidor de pH y su correspondiente electrodo, así mismo se enuncia la aplicación de un método alternativo para realizar la misma medición, aunque con menor precisión. Adicionalmente, se presenta una herramienta funcional para minimizar los errores en los valores medidos, dicha herramienta está compuesta por técnicas de mantenimiento y almacenamiento de los electrodos.

CAPITULO 2

ANTECEDENTES

La medición del pH de una muestra líquida o sólida actualmente es un práctica común en los centros de trabajo, de investigación y docencia de incursión química; sin embargo no es nuevo ni el concepto y mucho menos la medición, ya que el hombre siempre ha tenido la capacidad de discernir sobre un ácido por su “sabor agrio”² y una base por su “sabor amargo”² sin saber más nada sobre su naturaleza química.

Como se puede observar en la figura 1, la medición del pH corresponde a un método electroquímico de interfase, “en un primer nivel, estos métodos se dividen en estáticos y dinámicos. En los métodos estáticos no pasa corriente alguna entre los electrodos y las concentraciones de las especies permanecen intactas, o estáticas, en la célula electroquímica.”³

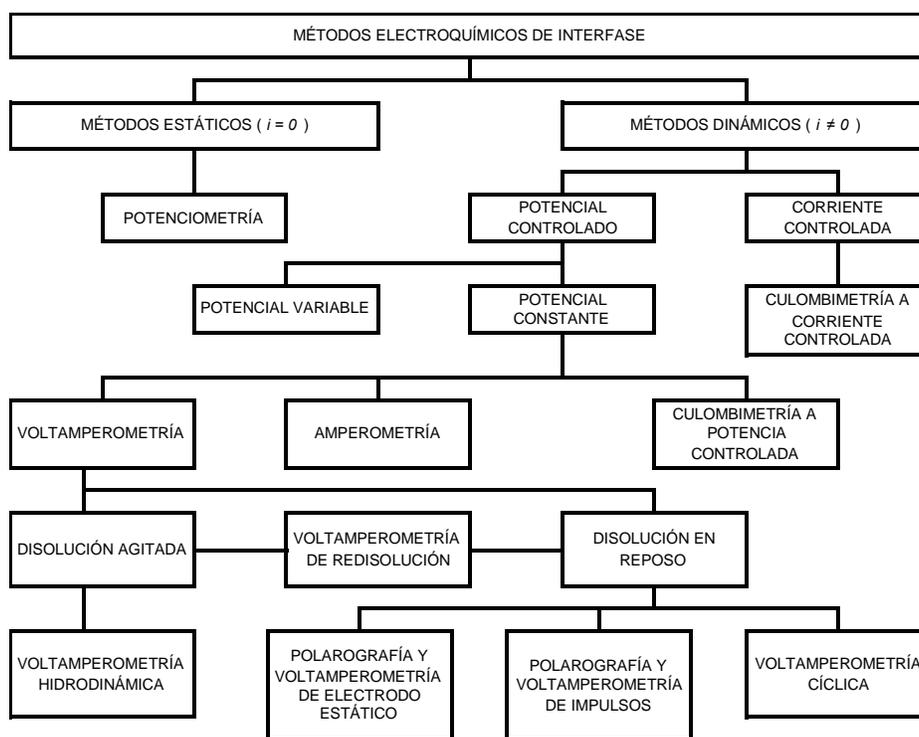


Fig. 1. Árbol genealógico parcial de los métodos de análisis electroquímicos de interfase.³

El primer dato histórico que se conoce sobre la medición del pH corresponde al año de 1906 cuando se da a conocer “el primer electrodo de vidrio, diseñado por Haber Fritz y Klemensiewicz”⁴ y el primer instrumento capaz de medir la diferencia de potencial generada en dicho electrodo se debe al “Dr. Arnold Beckman, quien en el año 1935 en busca de medir la calidad del zumo de naranja ideó el pH-metro,”⁵ figura 2 y posteriormente, hasta hoy, varios investigadores y empresas se dedican al desarrollo de dicho instrumento. Actualmente podemos contar con instrumentos de distintas marcas como Beckman®, Metrohm®, Schott®, Radiometer Analytical®, Mettler Toledo®, WTW®, Sartorius®, Denver Instruments®, Hanna®, Conductronic®, Corning® entre otros.



Fig. 2. Primer potenciómetro, llamado inicialmente acidímetro.⁶

Para llegar a la generación del electrodo y del instrumento se tuvo como base la concepción de que es un ácido y que es una base, principios fundamentales para saber el ¿Porqué medimos el pH? de un producto o materia prima. “Los conocimientos modernos de los ácidos y las bases parten de 1834, cuando el físico inglés Michael Faraday descubrió que ácidos, bases y sales eran electrólitos por lo que, disueltos en agua se disocian en partículas con carga o iones que pueden conducir la corriente eléctrica.”⁷ “En 1884 el científico sueco Svante Arrhenius describió un ácido como una sustancia que libera iones hidrógeno (H^+) cuando se disuelve en el agua,”⁸ “una base es una sustancia que libera iones hidroxilo (OH^-)”

, cuando esa sustancia se disuelve en el agua,⁸ se conoce hasta nuestros días como la “Teoría de Arrhenius”, “The Arrhenius Theory.”⁹ “Medir el pH de una solución con una celda potenciométrica consiste en un electrodo de vidrio o medida, sensible al pH o a los iones hidrógeno presentes en una disolución, un electrodo de referencia y un voltímetro de alta impedancia de entrada. En la actualidad la mayoría de las actividades de medición de pH se realizan con electrodos combinados, es decir, electrodos que poseen el electrodo de referencia y el electrodo de medida en un solo electrodo. La señal de salida de la celda es sensible a la temperatura de acuerdo con la ecuación de Nernst de tal manera que la mayoría de los sistemas incluyen un sensor de temperatura. “Walther Nernst fue quién primero dilucidó la teoría de las celdas galvánicas en 1889, que relaciona el voltaje de una celda con sus propiedades físicas y químicas.”¹⁰ En 1909 “el químico danés SLP Sørensen definió el pH como el logaritmo negativo de la concentración del ión hidrógeno

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] \dots$$

Más tarde, él y Linderstorm-Lang propusieron una nueva definición de pH como el logaritmo negativo de la actividad del ión hidrógeno

$$\text{pH} = -\log a_{\text{H}}$$

Esta definición es equivalente a la definición actual de pH

$$\text{pH} = -\log (\gamma_{\text{H}} m_{\text{H}})$$

donde γ_{H} es el coeficiente de actividad iónica particular del ión hidrógeno y m_{H} es la molalidad del ión hidrógeno.”¹¹ “En 1923, el químico danés Johannes N. Brønsted y el químico inglés Thomas M. Lowry”⁹ & ¹² “trabajando independientemente, propusieron una definición mucho más amplia del término ácido. Describieron un ácido como cualquier sustancia que es donadora de un protón”⁸ y “una base es cualquier sustancia que acepta protones.”⁸ También

en 1923 surge una nueva teoría sobre los ácidos y bases, la Teoría de Gilbert N. Lewis, “químico estadounidense.”⁷ “Un ácido de Lewis es una sustancia capaz de aceptar un par de electrones y una base es una sustancia capaz de donar un par de protones.”⁹ La figura 3 esquematiza el avance en el universo de la concepción de ácidos y bases, partiendo de la Teoría de Svante Arrhenius y culminando con la Teoría de Gilbert N. Lewis. Dado el preámbulo a la medición del pH, se abordarán en el siguiente capítulo las generalidades de electrodos combinados para la medición de pH.

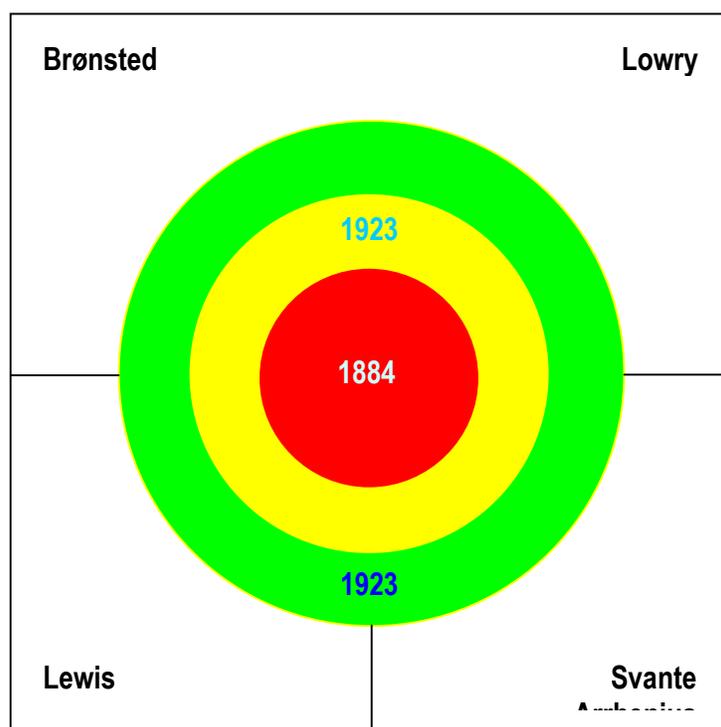


Fig. 3 Representación gráfica de las distintas definiciones de un ácido. Cuando aparece la Teoría de Svante Arrhenius el universo de ácidos estaba en torno al agua; con la aparición de la Teoría de Brønsted y Lowry el universo de ácidos y bases se extiende a cualquier sustancia donadora o aceptora de un protón, por lo tanto ya no solo se limita al agua; asimismo la Teoría de Lewis expande más aún el universo de ácidos y bases.

“Para propósitos farmacopeicos, se define el pH como el valor dado por un instrumento potenciométrico (medidor de pH) apropiado, adecuadamente normalizado, capaz de reproducir valores de pH de hasta 0,02 unidades de pH que emplea un electrodo indicador sensible a la actividad del ión hidrógeno, el electrodo de vidrio y un electrodo de referencia apropiado.”¹³

CAPITULO 3

EL ELECTRODO COMBINADO PARA LA MEDICIÓN DE pH

3.1 ELECTRODOS COMBINADOS PARA LA MEDICIÓN DE pH

3.2 ELECTRODOS DE REFERENCIA

3.3 ELECTRODO DE VIDRIO

3.1 ELECTRODOS COMBINADOS PARA LA MEDICIÓN DE pH

Actualmente existe una gran diversidad de electrodos cuyo propósito o uso principal es la medición de pH en soluciones acuosas y no acuosas, en muestras sólidas, semisólidas o gaseosas, los hay separados y combinados; sin embargo solo abordaremos a los electrodos combinados para medición de pH en medios acuosos, por ser los más utilizados en el ámbito de la química analítica o para el control de calidad de cualquier industria en cuyo proceso final tenga vital importancia la medición del pH. “Se puede medir el pH por varios métodos: papel indicador, tintes colorimétricos ó titulación, pero los electrodos de vidrio para pH son el mejor método.”¹⁰ Dentro de la gama de electrodos existen diversidad de fabricantes, en la mayoría de los casos el fabricante del instrumento, medidor de pH, es el mismo fabricante del electrodo o de una serie de electrodos dentro de los cuales podemos encontrar electrodos de vidrio y electrodos llamados “epóxicos;”¹⁴ también encontramos electrodos rellenables o no rellenables y a la vez electrodos con solución interna o gel de referencia; electrodos para punción, para pH extremo, para soluciones no acuosas, para altas temperaturas, para muestras pequeñas y para cada aplicación específica, sin embargo son mayormente usados aquellos electrodos conocidos como electrodos de propósitos generales, donde los intervalos de medición van de 2 a 12 unidades de pH y de 0 a 80°C, la figura 4 muestra algunos electrodos combinados para la medición de pH.



Figura 4. Electrodo combinados de pH¹⁵ Beckman Coulter®

Un electrodo combinado para medición de pH consta tanto del electrodo de vidrio como el electrodo de referencia en un solo conjunto y opcionalmente se cuenta con sensor de temperatura mezclado en el mismo electrodo o con sensores de temperatura separados, en el primero de estos casos se le conoce como triodo o electrodo –“3-in-1”¹⁶ y se pueden visualizar en la figura 5, la figura 6 muestra algunas sondas de temperatura independientes del electrodo.

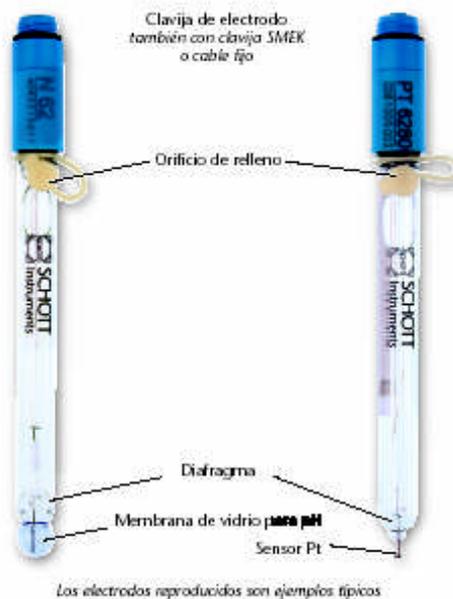


Figura 5. Electrodo típicos para medición de pH Schott®, con celda de temperatura incluida ¹⁷

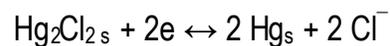


Figura 6. Termosondas tipo PT100 ó PT1000, METROHM® 18

3.2 ELECTRODOS DE REFERENCIA:

Existen de dos tipos: El electrodo de MERCURIO/CLORURO DE MERCURIO, conocido como CALOMELANO y el electrodo de PLATA/CLORURO DE PLATA.

El electrodo CALOMELANO “consta de la cadena siguiente:



Donde: $E = E_0 - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$

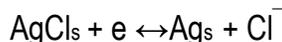
El potencial de este electrodo depende de la concentración de la solución de cloruro de potasio que debe ser constante. La más utilizada es la de 3,5 M (solución saturada).”¹⁹

“El potencial formado por el electrodo de calomelanos, a 25°C, es 0,244 V y el pH no afecta su potencial. Puesto que el potencial de electrodo es sensible a la concentración de cloruro de potasio, que no debe diluirse por la solución de la muestra, es necesario interponer un puente salino.”²⁰ En la figura 7 se puede visualizar un electrodo de referencia para medición de superficies.



Figura 7. Electrodo de referencia, METROHM^{®18}

El electrodo de PLATA/CLORURO DE PLATA “consta de la cadena Ag/AgCl/KCl en solución



Donde: $E = E_0 - 0,06 \log [\text{Cl}^-]$

El hilo de plata o de platino plateado, recubierto por medios electrolíticos de una fina capa de cloruro de plata, se sumerge en una solución de cloruro de potasio, cuya concentración común suele ser de 3,5 M (solución saturada) y de cloruro de plata.”¹⁹ En los electrodos combinados o en los triodos es común apreciar el diafragma a simple vista, siendo esté parte del electrodo de referencia, debido a que se encuentra expuesto es susceptible de ataque por contaminación de residuos. Hay diafragmas de varios tipos: cerámicos, de platino, esmerilados, de PTFE y de fibra absorbente entre otros. “Los diafragmas cerámicos obstruidos por la parte exterior pueden recuperarse frotando con papel de lija fino o con una lima de diamante... Los diafragmas de platino no deben tratarse mecánicamente... y ... Los diafragmas esmerilados se preparan para la medición levantándolos ligeramente y encajando

a continuación el casquillo esmerilado sobre el núcleo esmerilado."¹⁷ El diafragma es "una junta líquida, es un tapón poroso que restringe el flujo de electrolito hacia fuera de la referencia, manteniendo la batería a potencial constante al mismo tiempo que mantiene un contacto eléctrico a través de sus poros llenos de sal. La mayoría de los electrodos de referencia de calidad industrial aprovechan la difusión del cloruro de potasio hacia fuera del sensor para hacer el contacto eléctrico."¹⁰ La figura 8 muestra dos tipos de diafragma, que se pueden encontrar en los electrodos de la marca KOBO[®], de manufactura alemana.

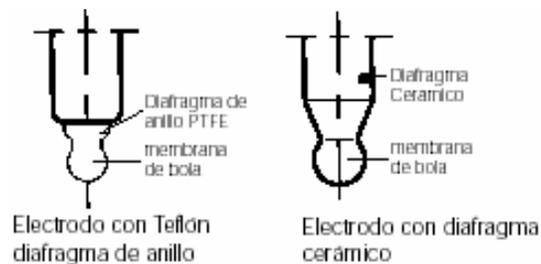


Figura 8. Diafragmas típicos KOBO[®]-pH¹⁶

El diafragma de tipo esmerilado se puede apreciar en la figura 9, correspondiente al electrodo marca Metrohm[®] de manufactura suiza; una variante de ellos son los diafragmas de manga o camisa, suelen ser utilizados ampliamente en muestras de alta viscosidad u oleosas así como petróleo y sus derivados.



Figura 9. Electrodo combinado de cristal con diafragma esmerilado Metrohm[®]¹⁸

“El potencial del electrodo de referencia puede determinarse independientemente, por lo que midiendo el potencial de la pila es posible calcular el pH de la solución. Nótese que una variación de una unidad de pH corresponde a una variación de 59 mV (milivoltios) del potencial de la pila a 25°C (matemáticamente, $\Delta E/\Delta \text{pH} = 59 \text{ mV}$).²⁰”

3.3 ELECTRODO INDICADOR DE pH o VIDRIO:

“El electrodo indicador de pH más utilizado es el de vidrio que, cuando se coloca en contacto con la solución, desarrolla un potencial cuya magnitud está relacionada con el pH de la solución... la respuesta del electrodo de vidrio sigue la relación teórica, siguiente:

$$E_{\text{pila}} - E_{\text{ref}} = 0,059 \text{ pH}^{20}$$

Donde E_{pila} corresponde al potencial desarrollado por la pila en conjunto y E_{ref} es el potencial desarrollado por la referencia.

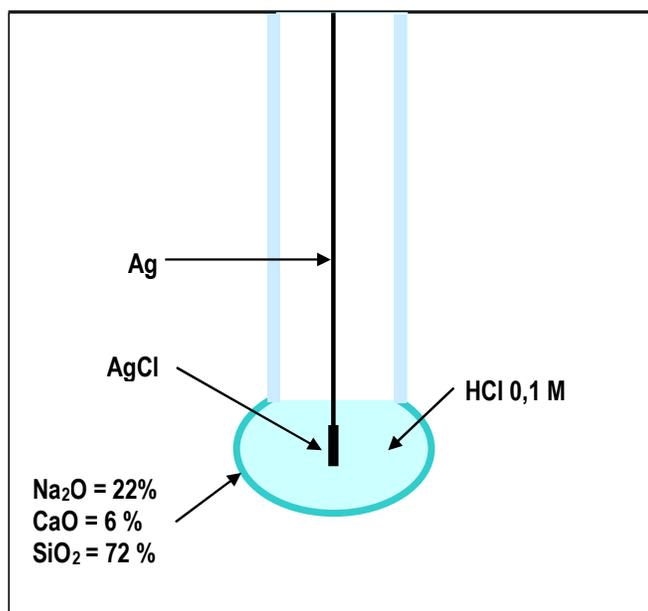
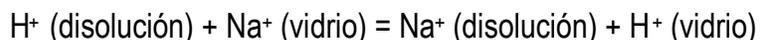


Figura 10. Electrodo de vidrio o medida.²¹

“Los electrodos de vidrio vienen utilizándose desde hace mucho tiempo para medidas de pH y actividad de iones alcalinos. Un electrodo de vidrio consta esencialmente de un tubo que termina en una membrana de vidrio de composición determinada, cuyo interior contiene un pequeño volumen de ácido clorhídrico diluido y en electrodo de referencia”²¹ bien sea de plata/cloruro de plata o mercurio/cloruro de mercurio, tal como se puede observar en la figura 10.

“El término <<vidrio>> es la clave del electrodo, ya no designa el material del cuerpo del electrodo, sino la membrana que asegura el contacto con la disolución. Se trata de una delgada pared de un vidrio especial con un fuerte contenido de sodio (25%), cuya superficie se hidrata en presencia de agua hasta el punto de ser comparable con un gel, mientras que el interior se correspondería a un electrolito sólido. Este vidrio se presenta a escala microscópica como una red formada por un ortosilicato $\text{Si}(\text{OH})_4$ cuyos huecos estructurales contienen cationes sodio que permiten el desplazamiento de cargas de una cara a otra de la membrana. Esta membrana está en contacto, en el exterior, con la disolución a analizar y, en el interior, con el electrolito cuya acidez es constante (alrededor de $\text{pH} = 7$). Las dos paredes son el soporte de los intercambios entre cationes Na^+ y H^+ :



Si la concentración de H^+ es diferente a ambos lados de la membrana, aparecerá una *diferencia de potencial de enlace* entre ellas, cuyo valor va a ser indicador de la actividad de los iones H^+ de la disolución, es decir, de su pH.”¹ Durante la hidratación de la membrana los iones alcanzan a penetrar “100 μm , contados desde la superficie del vidrio en contacto con la disolución”¹⁸ hacia la cara interna del electrodo. El “intercambio de iones hace que el interior de la membrana de vidrio sea conductora de la electricidad y se establezca el contacto eléctrico entre el conductor interno y la disolución exterior,”¹⁸ ver figura 11.

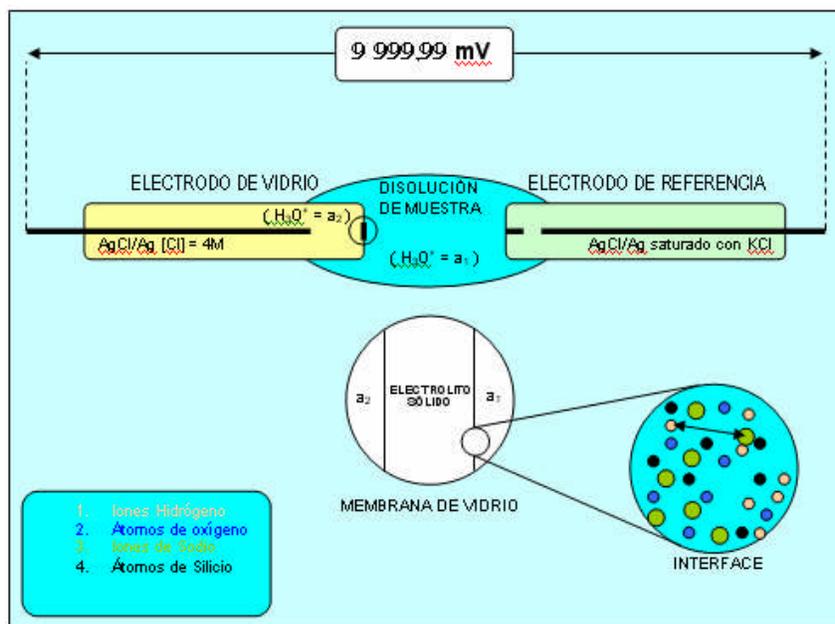


Figura 11. *Medida del pH*. La concentración de iones H^+ es accesible a partir de la diferencia de potencial que aparece entre un electrodo de referencia y un electrodo de vidrio. Detalle de la membrana permeable a los iones H^+ . Cuando un ión H^+ forma un enlace silanol, un ión Na^+ entra en disolución para conservar la electroneutralidad de la membrana. Aquí se ve una sección de la membrana, representando las reacciones de intercambio (para mayor claridad en el dibujo no se han seguido las recomendaciones de la IUPAC). El pHmetro se ha calibrado con una disolución reguladora de pH conocido antes de ser utilizado para medir el pH de la muestra.¹

Tradicionalmente el electrodo, ya sea el par o el electrodo combinado, son considerados y separados de los electrodos ión selectivos, sin embargo cabe señalar que los electrodos para medición de pH también son ión selectivos, “la selectividad de la membrana consiste en que solo deje pasar a través un determinado ión, originando así un potencial de membrana que da lugar a un potencial de celda que es el que nos permitirá efectuar la medida.”²²

CAPITULO 4

MEDICIÓN DE pH

- 4.1 RELLENO DEL ELECTRODO
- 4.2 ENJUAGUE Y LAVADO DEL ELECTRODO
- 4.3 SECADO DEL ELECTRODO
- 4.4 AGITACIÓN DE LA MUESTRA
- 4.5 TEMPERATURA DE LA MUESTRA
- 4.6 MEDICIÓN DE pH
- 4.7 ENJUAGUE Y LAVADO DEL ELECTRODO
- 4.8 ALMACENAMIENTO

Durante la medición de pH hay dos factores, principalmente, encargados de causar ruido en los valores esperados: el primero de ellos es la técnica de medición y en segundo lugar se encuentra el electrodo. Antes de emplear cualquier electrodo combinado o par de electrodos para medición de pH se deben realizar acciones previas, tales que permitan el buen funcionamiento del sistema en su conjunto.

4.1 RELLENO DEL ELECTRODO

Revisar el nivel de llenado de la solución interna del electrodo, comúnmente KCl, observando “las precauciones indicadas por el fabricante.”¹³ “El nivel del líquido interno debería mantenerse siempre por encima del de la disolución de la muestra para impedir la contaminación de la disolución del electrodo y la obturación de la unión debida a la reacción de la disolución del analito con iones plata o mercurio de la disolución interna.”²³

Como se puede observar, en la figura 12, el nivel de la solución de referencia es inferior al nivel de la matriz ó solución problema; si bien esta condición nos dará un resultado de pH, el valor observado puede no corresponder al valor verdadero de la solución, debido a

que la solución de referencia (relleno) debe ejercer, por efecto de la gravedad, cierta presión de sí misma hacia el seno de la matriz (presión positiva) para poder cerrar el circuito que enviará la respuesta de estabilidad y potencial medido al medidor de pH (potenciómetro). Así mismo se puede observar la entrada de muestra en el compartimiento de la porción correspondiente al electrodo de referencia, obligando con ello a la aparición de contaminación y por ende fallos constantes, dilución de la solución de referencia y aglomeración de materia contaminante a nivel de diafragma, en caso de existir partículas en suspensión.

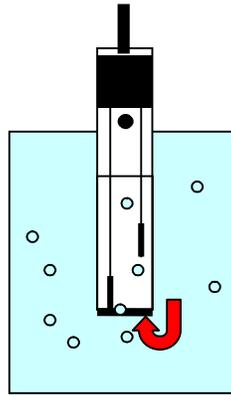


Figura 12. Nivel de la solución de relleno vs altura superior de nivel de la matriz.

La figura 13, muestra un estado de equilibrio entre el interior y el exterior del electrodo, sin embargo no hay presión positiva que obligue a la solución de referencia a migrar hacia el exterior del electrodo y por ende tampoco existe una presión negativa que obligue al caso opuesto, aunque el sistema se encuentra en equilibrio, puede existir retardo en la lectura debido principalmente al equilibrio de nivel y presión.

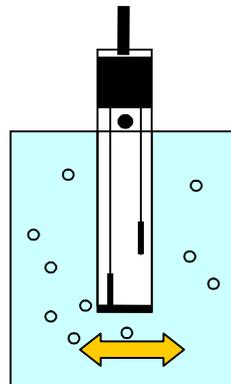


Figura 13. Nivel de la solución de relleno vs altura igual de nivel de la matriz.

Cuando existe una presión positiva que empuje la solución de referencia hacia el seno de la matriz para cerrar el sistema ó circuito para medir el pH se obtienen resultados favorables, ver figura 14; la lectura es rápida y estable y si las condiciones del ajuste y del mismo electrodo son aceptables, entonces la lectura es totalmente confiable. Cabe hacer mención sobre un factor más para poder tener lecturas rápidas, estables y confiables y ese factor es la agitación. “Si se mantiene el nivel del líquido por encima del de la solución del analito, es inevitable que se contamine algo de la muestra. En la mayor parte de los casos, la contaminación es tan leve que no tiene trascendencia. Sin embargo, en la determinación de iones tales como cloruro, potasio, plata y mercurio, se deben tomar con frecuencia precauciones para evitar esta fuente de error.”²⁴

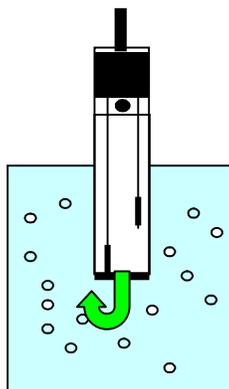


Figura 14. Nivel de la solución de relleno vs altura menor de nivel de la matriz.

4.2 ENJUAGUE Y LAVADO DEL ELECTRODO ANTES DE SU USO

Antes de emplear el electrodo o el par de electrodos para la medición de pH es necesario realizar el enjuague y/o lavado correspondiente, con la finalidad de “prevenir la contaminación por arrastre,”¹¹ aunque al término de cada medición y antes de almacenarse los electrodos también deben enjuagarse y/o lavarse. Es recomendable, de ser posible, contar con la cantidad de muestra suficiente para realizar enjuagues previos antes de iniciar la lectura de pH. “Debido a que el enjuague es hecho con agua destilada la cual tiene una pequeña capacidad buffer, cualquier exceso de agua en los electrodos no propicia un efecto”¹¹ significativo en la siguiente medición.

Lavar el electrodo o el par de ellos para la medida de pH implica la remoción de los restos presentes en el cuerpo del electrodo, principalmente cuando se trate de muestras sucias o no acuosas y este puede realizarse con ácidos, bases o mezcla de ellos así como solventes orgánicos. Posterior al lavado se debe realizar el enjuague con agua para remover los residuos de la solución de lavado, la cual debe ser finalmente miscible en agua.

4.3 SECADO DEL ELECTRODO

Si fuera necesario secar los electrodos se debe hacer “con papel absorbente. Una técnica inapropiada es frotar en lugar de limpiar los electrodos.”¹¹ Se deben eliminar los excesos presentes en la punta del electrodo solo cuando se realizan enjuagues con agua destilada, si así se desea; pero cuando se enjuaga con una porción de la muestra de prueba se puede omitir el secado.

4.4 AGITACIÓN DE LA MUESTRA

Es necesario realizar el ajuste (calibración) y la medición de pH en las mismas condiciones de operación, es decir, ambas acciones con o sin agitación. Pero la mejor recomendación es mantener siempre el sistema en agitación constante.

Medición sin agitación, ventajas: Se posee como ventaja el empleo de muestras pequeñas, como es el caso de mediciones a escala micro o en el caso de estándares de alto costo; al existir bajo intercambio con la temperatura ambiente, se evita el cambio de la temperatura en la muestra; no hay generación de corrientes y tampoco de remolinos que afectan la estabilidad del intercambio iónico y propician lecturas tardías, como se aprecia en la figura 15.

Medición sin agitación, desventajas: Si se cuenta con muestras heterogéneas puede presentarse separación de fases o el valor de pH obtenido no corresponde a una muestra representativa.

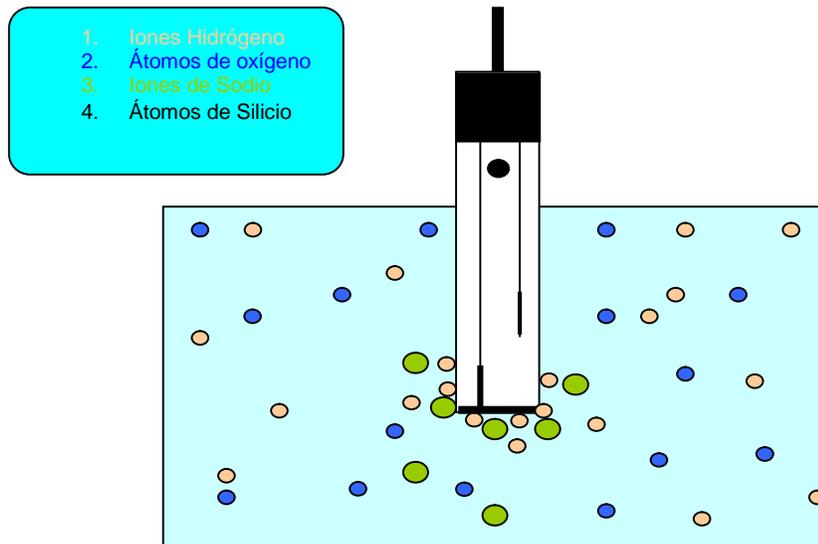


Figura 15. Representa la formación de una capa de gel sobre la superficie del electrodo formada principalmente por iones Na^+ , mismos que evitan el intercambio entre iones Na^+ y H^+ conllevando a retardo en las lecturas.

Medición con agitación, ventajas: Las ventajas que se obtienen al agitar una muestra para medición de pH es “mayor representabilidad en muestras heterogéneas, una respuesta rápida,”¹¹ debido a la provisión de un rápido intercambio de la solución presente alrededor del bulbo de vidrio, cada vez por solución fresca, como lo muestra la figura 16.

Medición con agitación, desventajas: Las principales desventajas que se tiene al agitar la muestra durante la medición de pH es la cantidad de muestra, si esta es poca se convierte en una limitante; la temperatura ambiente puede enfriar o calentar la muestra, proporcionando inestabilidad y retardo en la lectura y la agitación por si misma y/o el mecanismo de agitación pueden incrementar la temperatura de la muestra y generar vortex (remolino) dando inestabilidad al sistema.

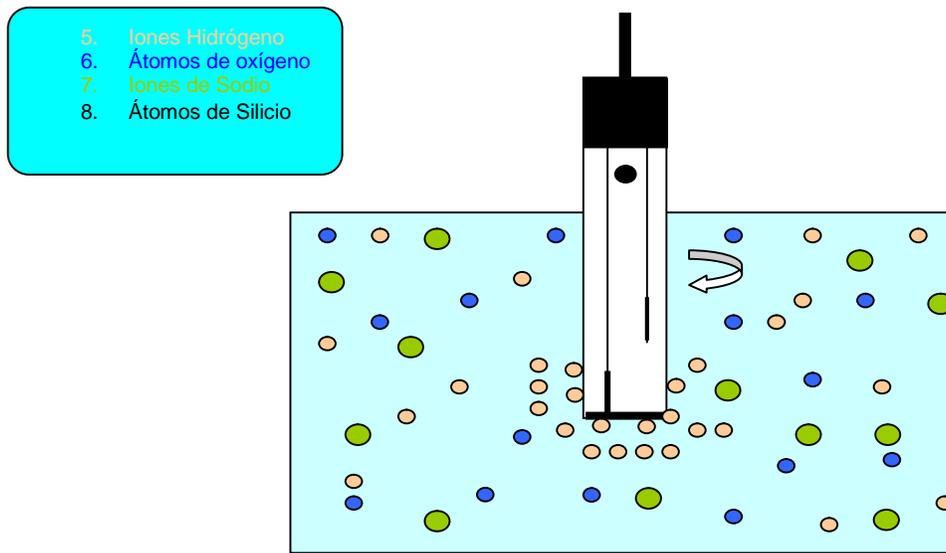


Figura 16. Representa la formación de una capa de gel sobre la superficie del electrodo formada principalmente por iones H^+ , con desplazamiento de iones Na^+ presentado lecturas rápidas por estabilidad en la lectura y valores representativos de pH y/o potencial asociado a la matriz medida.

4.5 TEMPERATURA

El pH es dependiente de la temperatura y durante su medición es vital conocer el valor de la temperatura de la solución a medir.

La medición de la temperatura se puede realizar por dos procedimientos: El primero es la medición de la temperatura mediante una termopar acoplado a un medidor de temperatura, externos e independientes del sistema de medición de pH, el termopar preferentemente se debe encontrar calibrado para conocer con exactitud el valor de la temperatura de la solución, por este procedimiento se debe tener en consideración que se trata de muestras totalmente homogéneas en temperatura. En segundo lugar se puede conocer el valor de la temperatura de la solución mediante termopares integrados directamente dentro del electrodo, de hecho algunos fabricantes indican que “en algunos electrodos convencionales la termosonda no está montada inmediatamente al interior de la

membrana, es decir, al pie del electrodo. Esto significa que no mide bien la temperatura de la solución y que la compensación del valor pH es errónea, ya que no se efectúan en el mismo lugar las medidas de temperatura y de pH. En los electrodos de pH modernos la termosonda debería encontrarse dentro del electrodo y muy próxima a la membrana de vidrio. Sólo así es posible una medida precisa del pH,¹⁸ pero no todas las marcas ni todos los modelos de medidores de pH así como los fabricantes de electrodos poseen o aportan esta cualidad, tanto en el instrumento como en el electrodo. Este tipo de electrodos llamados comercialmente triodos son tienen costos más elevados, de entre las marcas que manejan este tipo de electrodos se encuentran: BECKMAN®, METROHM®, SCHOTT®, METTLER TOLEDO®, HANNA®, WTW®, entre otras. HANNA® indica que “un perfecto equilibrio entre el electrodo de pH y la muestra se logra después de transcurridos 15 minutos.”²⁵

Se pueden encontrar comercialmente instrumentos para medir el pH con la opción ATC (Compensación Automática por Temperatura) pero para hacer uso de esta opción es necesario tener en cuenta que “la magnitud del error debido a una incorrecta compensación de temperatura es del orden de 0.003 pH/°C/unidad de pH a partir de la calibración.”¹¹ Cabe mencionar que cuando el intervalo de aceptación es muy amplio puede no afectar el error debido al cambio de temperatura.

Si se requieren evitar cálculos innecesarios para la estimación del valor de pH y minimizar los errores debidos a la desviación de temperatura, lo más recomendable es realizar el ajuste y las mediciones de pH a la temperatura reportada en el certificado de la solución amortiguadora, generalmente 25°C y ocasionalmente 20°C; si bien la USP 30/NF 25 edición en español en el apartado <791> denominado **pH** indica que “las mediciones se hacen a $25 \pm 2^\circ\text{C}$,”¹³ es responsabilidad del usuario del electrodo y del instrumento de medición reportar la temperatura a la cual se está determinando el valor de pH de la muestra en cuestión.

Cuando se requiera realizar la medición de la temperatura de la muestra a medir el pH empleando el sensor de temperatura integrado en el electrodo será necesario calibrar el sensor de temperatura; debido a que el la diferencia de potencial medida está directamente relacionada con la temperatura, como lo muestra la tabla 1 y lo representa la gráfica de la figura 17.

Tabla 1. Tensión Nernst U_N en función de la temperatura ¹⁸

Temperatura T (°C)	Pendiente U_N (mV)	Temperatura T (°C)	Pendiente U_N (mV)
0	54,20	50	64,12
5	55,19	55	65,11
10	56,18	60	66,10
15	57,17	65	67,09
20	58,16	70	68,08
25	59,16	75	69,07
30	60,15	80	70,07
35	61,14	85	71,06
37	61,54	90	72,05
40	62,13	95	73,04
45	63,12	100	74,03

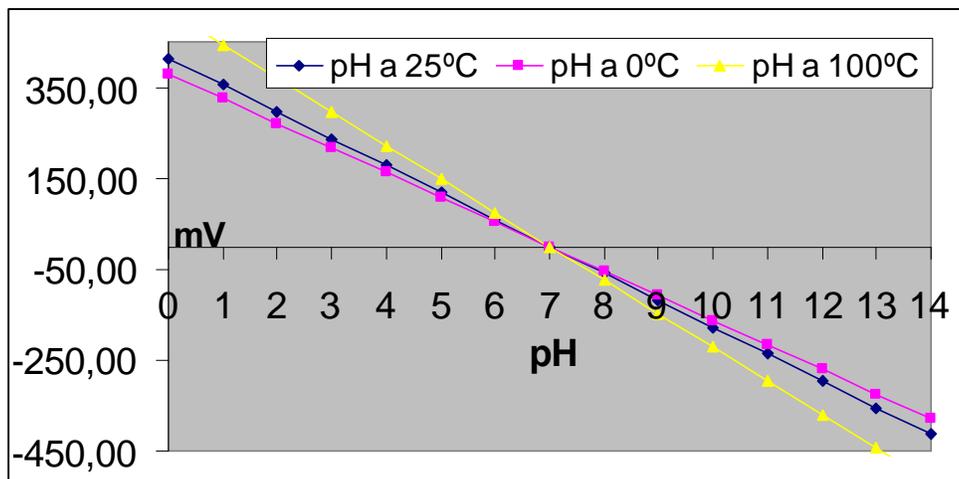


Figura 17. Representación gráfica de la medición y/o calibración de un sistema de pH vs Tensión de Nernst a distintas temperaturas

“Si el control de compensación se deja a la temperatura de calibración y la muestra tiene una temperatura diferente el valor correcto de pH puede ser calculado con la formula:

$$pH = 7 - \frac{T_1}{T_2} (7 - pH_0)$$

Donde T_1 es la temperatura de calibración en °K (normalmente 298,15 K= 25.0 °C); T_2 = temperatura de la matriz a medir ó medida y pH_0 = el valor de pH obtenido en la matriz medida.”¹¹

4.6 MEDICIÓN DE pH

Ajuste del medidor de pH.

Una vez que se han revisado los puntos anteriores debe ajustarse el instrumento en conjunto con el electrodo mediante Soluciones Amortiguadoras (Trazables), farmacopeicamente se le denomina a esté ajuste “Normalización”¹³ y a las Soluciones Amortiguadoras “Soluciones Amortiguadoras de Normalización.”¹³ Para fines explicativos se entenderá como Ajuste de pH a todas las siguientes: Normalización, Calibración o Estandarización.

El ajuste del instrumento requiere:

- A. Para ajustar “el medidor de pH, **seleccionar dos Soluciones Amortiguadoras de Normalización cuya diferencia de pH no exceda de 4 unidades y de tal manera que el pH esperado del material en análisis se encuentre entre éstos.**”¹³
- B. “En primer lugar se ajusta el punto cero del electrodo,”¹⁸ es decir, la primer Solución Amortiguadora a emplear es la de valor 7,00.
- C. Conocimiento forzoso de la temperatura de las soluciones de ajuste (Soluciones Amortiguadoras de pH), de ser posible **ajustar la temperatura de las Soluciones Amortiguadoras a 25°C ± 0,5°C** ver punto 4.5.
- D. Enjuague de los electrodos con Solución Amortiguadora o con agua destilada, ver punto 4.2.

- E. En el caso de electrodos rellenables **retirar el tapón del orificio de relleno**.
- F. **Sumergir los electrodos en suficiente Solución Amortiguadora** tal que sea capaz de cubrir el bulbo de vidrio del electrodo y colocarlos evitando el contacto con las paredes del recipiente que contiene la Solución Amortiguadora y **agitar a velocidad constante y moderada evitando la formación de vortex**; el nivel de la Solución Amortiguadora nunca debe rebasar el nivel de la solución de relleno del electrodo y menos aún llegar hasta el orificio de relleno.
- G. Poner el medidor de pH en Modo Activo, si la temperatura de las Soluciones Amortiguadoras es igual a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$, apagar el Compensador Automático por Temperatura o desconectar la terminal para medición de temperatura, esperar el tiempo necesario para que estabilice la lectura, esto se logra cuando se alcanza el equilibrio entre el electrodo y la Solución Amortiguadora. Ajustar el control de Calibración hasta que el valor observado sea igual al valor reportado en el certificado de la Solución Amortiguadora o al valor esperado.
- H. Enjuagar los electrodos con la segunda Solución Amortiguadora (pH = 4,01 ó 10,01) o con agua destilada y secar.
- I. Sumergir los electrodos en suficiente Solución Amortiguadora tal que sea capaz de cubrir el bulbo de vidrio del electrodo y colocarlos evitando el contacto con las paredes del recipiente que contiene la Solución Amortiguadora y agitar a velocidad constante y moderada evitando la formación de vortex; el nivel de la Solución Amortiguadora nunca debe rebasar el nivel de la solución de relleno del electrodo y menos aún llegar hasta el orificio de relleno.
- J. Esperar el tiempo necesario para que estabilice la lectura, esto se logra cuando se alcanza el equilibrio entre el electrodo y la Solución Amortiguadora. El valor observado de la segunda Solución Amortiguadora debe ser $\pm 0,07$ unidades de pH del valor esperado, sin realizar ajuste alguno. Ajustar el control de Pendiente hasta que el valor

observado sea igual al valor reportado en el certificado de la Solución Amortiguadora o al valor esperado.

- K. Si el valor de la segunda Solución Amortiguadora es mayor a $\pm 0,07$ unidades de pH, del valor de referencia, después de realizar el ajuste del control de Pendiente, repetir el ajuste desde el principio, cuantas veces sea necesario hasta que las Soluciones Amortiguadoras “den valores de pH observados con una aproximación de 0,02 unidades de pH del valor tabulado sin ajuste adicional de los controles.”¹³
- L. Cuando el sistema está funcionando satisfactoriamente, enjuagar los electrodos y la celda varias veces con unas pocas porciones del material de prueba, llenar la celda con el material de prueba y leer el valor de pH y poner el instrumento en Modo de Espera.
- M. Medición de pH
- N. **Medir la temperatura de la muestra** y ajustar el control de Temperatura a la temperatura medida.
- O. **Colocar los electrodos en el recipiente que contiene la muestra a medir**, poner el instrumento en Modo Activo y **agitar a velocidad constante y moderada evitando la formación de vortex**; esperar el tiempo necesario para que estabilice la lectura, esto se logra cuando se alcanza el equilibrio entre el electrodo y la solución a medir y **registrar el valor de pH**.

NOTA 1: Con la finalidad de llevar a cabo el Ajuste y Medición de las lecturas de pH se pueden adecuar los puntos G y J, ajuste del instrumento, en la parte correspondiente al ajuste del control de Calibración y Pendiente, respectivamente. Debido a que la instrumentación actual ha cambiado es posible que algunos instrumentos presenten solo Teclas u Opciones para el ajuste de pH denominadas CAL o STD, además de realizar el ajuste automático después de tomar en consideración el valor inicial y el valor final alcanzado durante la operación de ajuste. En el punto C de medición de pH, se puede omitir la acción de, esperar el tiempo necesario para que estabilice la lectura, siempre y cuando el instrumento posea la función de autolectura. Ningún otro punto podrá ser modificado si se requiere un buen funcionamiento del Medidor de pH en conjunto con su electrodo y el cumplimiento con las Buenas Prácticas de Laboratorio en Medición de pH.

NOTA 2: Cuando ha de ser medido el potencial en agua de uso farmacéutico tal como: agua destilada, desionizada, ultrapura, entre otra es común tener respuesta tardías e inestables, para lo cual se recomienda agregar 0,3 mL de solución de KCl saturado por cada 100 mL de agua.”²⁶

Como Buena Práctica de Laboratorio y para tener mayor confiabilidad en las lecturas de pH es recomendable después de realizar el ajuste del medidor de pH verificar que el valor reportado por el certificado de las soluciones estándar o amortiguadoras se cumpla. También resulta conveniente verificar el valor de cualquier solución amortiguadora, de valor cercano al valor de lectura, cada que se realice una lectura para no reportar lecturas erróneas debidas a deriva por tiempo y temperatura sobre el valor de ajuste; de observar un valor distinto al certificado se debe realizar nuevamente el ajuste del medidor de pH, tantas veces como sea necesario a lo largo de una jornada laboral o de uso.

4.7 ENJUAGUE Y LAVADO DEL ELECTRODO DESPUES DE SU USO

Una vez realizada la medición y/o ajuste de pH correspondiente es necesario enjuagar los electrodos para retirar de ellos los residuos remanentes y para evitar la obstrucción de la membrana o del bulbo de vidrio, así como del diafragma.

Recomendación: Todos y cada uno de los usuarios de los electrodos y del medidor de pH deben conocer la solubilidad de la muestra a medir con la finalidad de realizar el enjuague y/o lavado necesario al terminó de su uso según corresponda.

Por ejemplo, si la muestra es totalmente soluble en agua, es suficiente con enjuagar el electrodo con agua destilada; sin embargo si se trata de una muestra de naturaleza grasa, insoluble en agua, como: medicamentos -suspensiones o/w ó w/o (aceite en agua o agua en aceite), emulsiones-; artículos de belleza –lápiz labial, rímel, maquillaje-; alimentos –chocolatería, aderezos- entre otros no es suficiente el enjuague con agua, sino que se debe de realizar un lavado, con algún detergente capaz de remover la muestra remanente, con una solución ácida o mezcla de solventes capaces de remover por completo la muestra adherida a los electrodos y terminar con un enjuague con agua destilada.

4.8 ALMACENAMIENTO

Una vez terminado el Ajuste del Medidor de pH o después de realizar la última lectura el instrumento se debe colocar en Modo de Espera, si el instrumento cuenta con esta opción, y el electrodo se debe colocar en Solución de Almacenamiento, Solución de Mantenimiento o bien seguir las indicaciones de Almacenamiento durante su Uso según lo marque el fabricante de los electrodos. Ver el apartado dedicado especialmente a Mantenimiento y Almacenamiento del Electrodo.

CAPITULO 5**INTERPRETACIÓN DE LA INFORMACIÓN MOSTRADA U OBTENIDA EN EL AJUSTE DE UN MEDIDOR DE pH****5.1 PENDIENTE****5.2 pH DE ASIMETRÍA**

Después de realizar el ajuste correspondiente y conforme se marca en los procedimientos o en la normatividad se obtienen datos tales como pendiente y pH de asimetría. Cabe hacer mención de instrumentos digitales-análogos donde ambos parámetros no son evaluados, existen otros más donde solo es evaluado el parámetro pendiente y el pH de asimetría no y aquellos donde se presentan ambos. Cualquier individuo que tenga conocimiento de cálculos estadísticos debe ser capaz de realizar el cálculo manual de ambos parámetros, considerando que el pH se ubica en el eje de las “X” y el potencial medido asociado se ubica en el eje de las “Y”.

5.1 PENDIENTE

Existen dos formas de expresar la pendiente en un instrumento, aunque ambas formas de expresión son equivalentes no lo parece puesto que la unidad de expresión es diferente. La primera de ellas esta expresada en función de mV y la segunda en por ciento.

- La pendiente expresada en mV tiene correspondencia con la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln L$$

Donde $E^0 = -\Delta G^0/nF$, y $L = (a_M^m a_N^n / a_A^a a_B^b)^{20}$ así mismo ΔG^0 es el cambio de energía libre, n es el número de equivalentes de electricidad transferidas en la reacción de la pila, F es el

Faraday, o un equivalente de electricidad; $F = 96\,493\text{ C}$. Para L , se supone a es la actividad molar de equilibrio de cada especie involucrada.

- La pendiente expresada en por ciento se obtiene por simple regla de tres de la forma expresada en mV:

Una pendiente del 58,98 mV, a 25°C, corresponde a:

Si se sabe que la pendiente perfecta, teórica, es igual a 1 o su equivalente en por ciento 100% y que está pendiente, también, equivale a 59,16 mV a 25°C entonces tenemos que:

$$\begin{array}{rcl} 59,16\text{ mV} & \rightarrow & 100\% \\ 58,98\text{ mV} & \rightarrow & X = ?\% \end{array}$$

$$X = 99,695\,740\% \approx 99,70\%$$

Así, la pendiente teórica para la medición del pH supone que **la pendiente es el equivalente a una unidad de pH medido.**

Tabla 2, muestra la correspondencia de pH vs mV y acentúa los valores de pH de las soluciones amortiguadoras de calibración @ 25°C

pH	mV
0,000	414,12
1,000	354,96
2,000	295,60
3,000	236,64
4,000	177,48
5,000	118,32
6,000	59,16
7,000	0,00
8,000	-59,16
9,000	-118,32
10,000	-177,48
11,000	-236,64
12,000	-295,60
13,000	-354,96
14,000	-414,12

En la tabla anterior se puede apreciar que la equivalencia de pH de las unidades en mV son simétricas, es decir, el pH 0,000 es correspondiente con el pH 14,000 en unidades de mV, con la única salvedad de poseer signo contrario.

Actualmente algunas marcas, y de estas algunos modelos, de potenciómetros están provistos de alarmas, bien sea visuales o auditivas, indicadoras del estatus del electrodo o más bien de la pendiente del electrodo. Cuando la pendiente se encuentra por debajo del 90% se considera que se tiene una pendiente mala o fuera de especificación, en la tabla 3 mencionaremos algunas marcas y/o modelos de potenciómetros que cuentan con este recurso:

Tabla 3, Alarma visual y auditiva de fuera de rango para pendiente de algunos potenciómetros.

MARCA	MODELO	ALARMA VISUAL	ALARMA AUDITIVA
Termo Electrón Corp.	Orion	Error XX	No
WTW	InoLab Level 3	□□□□	Bip
Corning	pH XXX	Error XX	
Mettler Toledo	Seven	□□□□	Bip-Bip
Hanna	HI	BAD	No
Metrohm	781	Análisis total	No

Tomando en consideración la tabla 3, podemos encontrar 3 especificaciones de pendiente que han de tomarse encuentra cuando se realiza el ajuste de un medidor de pH en conjunto con su electrodo y esto se visualiza en la tabla 4.

Tabla 4, Pendiente expresada en por ciento, según estado del electrodo.

PENDIENTE %	ESTADO	ACCIÓN
95 ^{26, 27 y 28} – 102	Bueno, se puede utilizar	Ninguna (Mantenimiento)
90 – 94,99	Regular, no utilizar	Restituir, según aplicación
> 89,99	Malo, no utilizar	Restituir hasta NH ₄ HF ₂ O reemplazar

5.2 pH DE ASIMETRÍA

El pH de asimetría también es conocido como PUNTO CERO o pH ISO. “El punto cero del electrodo está en $\pm 0,015$ V. Sin embargo, el punto cero del electrodo y la pendiente

pueden variar por el proceso de envejecimiento de la membrana o la contaminación del diafragma.”¹⁸ El pH de asimetría es justamente el valor de pH donde intercepta la curva de mV vs pH, después de realizar el ajuste del potenciómetro con Soluciones Amortiguadoras de Normalización o con soluciones secundarias para verificación, sobre la abscisa partiendo de la ordenada, es decir, para el pH de asimetría se debe conocer el valor en unidades pH y el valor en unidades de mV. **“El punto cero pH₀ es el valor del pH para un potencial de 0 mV.”**²⁹ Es de particular importancia conocer el punto cero cuando han de realizarse mediciones potenciométricas, tales como titulaciones a punto final o neutralización de medios y/o mediciones en sistemas no acuosos y especialmente cuando se usan electrodos metálicos.

Solo se puede tener acceso a la pendiente, así como al pH de asimetría en instrumentos capaces de proporcionar mediciones en “milivolts y en unidades de pH,”²⁸ además deben ser instrumentos que permitan realizar el ajuste de pH por lo menos con dos soluciones amortiguadoras; ambos requisitos son indispensables para el cumplimiento de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM) y de la United States Pharmacopoeia (USP). “La variación de la pendiente del electrodo en función de la temperatura requiere el conocimiento de la temperatura de la calibración y de la medida. Se obtiene información sobre el estado del electrodo a través de la pendiente del electrodo y el punto cero especialmente en función del tiempo de uso”¹⁸ tal como lo muestra la siguiente figura.

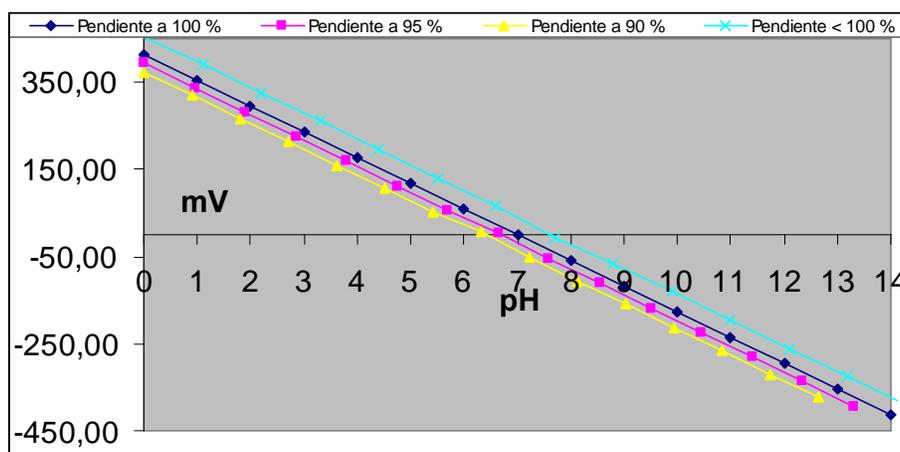


Figura 18. Representación gráfica de la medición y/o calibración de un sistema de pH vs Tensión de Nernst obteniendo distintas pendientes

CAPITULO 6

PUESTA EN MARCHA DE UN ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH

6.1 PUESTA EN MARCHA DE UN ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH NUEVO

6.2 PUESTA EN MARCHA DE UN ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH EN USO

6.3 PUESTA EN MARCHA DE UN ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH DESPUES DE DAR MANTENIMIENTO, RESTITUCIÓN O ACONDICIONAMIENTO

Todos los electrodos, independientemente de su estado, previo a la medición de pH, se deben mantener perfectamente humectados, así como durante y después de su uso, por lo menos la porción correspondiente a la membrana y el diafragma.

6.1 PUESTA EN MARCHA DE UN ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH NUEVO

Los electrodos nuevos, previos a su puesta en marcha o funcionamiento, deben desembalarse (sacar del empaque, desempacarse) y revisar su estado físico, tanto del cable de conexión como del electrodo mismo; dentro de la revisión del electrodo se debe poner especial énfasis en:

- A. Nivel de la solución de referencia: éste se debe encontrar a la altura del orificio de relleno o a no más de 1 cm por debajo de éste, en electrodos de gel el nivel es similar. Si un electrodo, rellenable o no, no cumple con este requisito es posible que posea alguna avería de operación durante o después de su puesta en marcha. Para mayor información al respecto es recomendable tener como base o sustento la información proporcionada por el fabricante del electrodo.
- B. Calidad de la solución de referencia: normalmente los electrodos vienen provistos de una solución de referencia saturada o de concentración molar conocida, por ejemplo 3,0 ó 3,5 M. Sin embargo debido a la procedencia de los electrodos y al tipo de traslado se pueden originar pérdida por deshidratación o por cambio de presión en los

compartimentos de carga, lo cual origina formación de cristales en el interior, pudiendo ser observados en el fondo y cercanos al diafragma; si es debido a derrame se puede apreciar del orificio de relleno hacia el exterior e inclusive incrustaciones en el empaque. Actualmente se encuentran disponibles electrodos de la marca RADIOMETER ANALYTICAL[®] que por su tecnología funcional poseen cristales de KCl en el compartimiento de la solución de referencia y en la membrana.

En caso de presentar anomalía en la calidad de la solución de referencia se debe seguir el siguiente procedimiento:

- Descubrir el orificio de relleno.
 - Retirar completamente la solución de referencia.
 - Enjuagar con agua destilada hasta no presenciar cristales en el interior, excepto para la marca RADIOMETER ANALYTICAL[®].
 - Enjuagar con la solución de referencia dos veces.
 - Rellenar hasta el nivel del orificio de relleno y pasar al inciso D.
- C. Los electrodos nuevos tienen la cualidad de traer la membrana y el diafragma inmersos en solución de referencia o almacenamiento, misma que se verá más adelante, esta solución posee como función primordial mantener hidratada la membrana así como el diafragma, por lo tanto es crucial mantener siempre inmerso el electrodo en esta solución. Cuando exista ausencia de la solución en la parte externa del electrodo será necesario colocarlo en una cantidad suficiente de agua o solución de relleno. Para este fin el electrodo está provisto de un capuchón, regularmente de PEHD (polietileno de alta densidad) o algún otro polímero, en el cual se deposita la solución de hidratación.
- D. Normalmente los usuarios desconocen la aplicación del capuchón o el porqué se encuentra ahí y es usado como contenedor si es bote, como tapón para pipetas o buretas si es flexible o simplemente es tirado a la basura. Como ya se comentó en el párrafo anterior es un accesorio para almacenamiento o traslado del electrodo. Los usuarios suelen acertar a uno de los usos del capuchón, pues de fábrica también es

empleado como medio de protección para evitar golpes en la membrana durante el traslado.

- E. Revisar los puntos anteriores y proceder al acondicionamiento inicial para poder hacer uso del electrodo para medición de pH.
- F. “Los electrodos de vidrio deberán permanecer sumergidos en agua destilada durante toda la noche antes de utilizarlos por primera vez...,”²⁰ se recomienda una permanencia de ocho a doce horas.
- G. Enjuagar con una o varias porciones de agua destilada fresca y colocar en solución de almacenamiento o de referencia durante dos horas.
- H. Retirar la solución de almacenamiento o de referencia y enjuagar nuevamente con agua destilada con una o varias porciones.
- I. Conectar el cable de conexión del electrodo al medidor de pH/mV y realizar el ajuste del instrumento con soluciones amortiguadoras.
- J. Evaluar repetibilidad del instrumento, “Repetir la normalización hasta que ambas *Soluciones Amortiguadoras de Normalización* den valores de pH observados con una aproximación de 0,02 unidades de pH del valor tabulado sin ajuste adicional de los controles. La cual queda comprendida entre $\pm 0,02$ unidades de pH...,”¹³ o bien como lo indica el CENAM, “Repetibilidad $\pm 0,02$ pH en una serie de 10 mediciones.”¹¹
- K. Evaluar tiempo de respuesta del instrumento “98% de la lectura final en 10 segundos...,”¹¹ la mayoría de los fabricantes de electrodos indican esta especificación, ya sea en el manual de uso del electrodo o en el certificado que se emite de fábrica.
- L. Evaluar linealidad, misma que es aceptable con una desviación de “ $\pm 0,02$ pH/unidad de pH a partir de la calibración.”¹¹
- M. Si la especificación de repetibilidad se cumple para los ajustes realizados o para las mediciones realizadas y el tiempo de respuesta se cumple para el 100% de la lectura en 60 segundos, entonces el instrumento en conjunto con el electrodo se encuentran

aptos para su uso. “Si la mayoría de los valores de pH medidos están cerca del punto de calibración el intervalo de linealidad tiene poca importancia...”¹¹ Cuando la especificación de repetibilidad y tiempo no cumplen con la especificación, ya sea de la USP o la referenciada por el CENAM, se puede buscar el cumplimiento con los requerimientos del usuario, de su análisis o algún otro previsto en la documentación interna y finalmente se puede recurrir a técnicas de restitución y o acondicionamiento, que veremos más adelante. Adicionalmente es recomendable revisar el valor que se posee de pH de asimetría y el valor de pendiente obtenidos durante los ajustes iniciales del instrumento con el electrodo nuevo. También es importante realizar, tantos como sean necesarios, los ajustes en el instrumento de forma independiente y repetida durante una o varias sesiones a fin de promover la migración de los iones de la solución de relleno hacia el exterior, donde se encuentra la solución o muestra a leer.

6.2 PUESTA EN MARCHA DE UN ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH EN USO

No solo los electrodos nuevos requieren de revisiones y/o cuidados, un electrodo en uso requiere más rigor, debido a que el valor mostrado y/o calculado es un parámetro de aceptación o rechazo de un lote de un producto, cambio de fase móvil en HPLC, desnaturalización no prevista de proteínas, entre otros. Por lo tanto en un electrodo en uso se debe revisar:

- A. Solución de referencia, debe poseer la cantidad necesaria y suficiente para alcanzar el orificio de llenado.
- B. Presencia de sales, cristales o material extraño en el interior de la solución de relleno son un mal indicio para mediciones futuras. No aplica la presencia de cristales en los electrodos de la marca RADIOMETER ANALYTICAL®, es deseable la revisión en electrodos con gel como solución de referencia, debido a que en su interior puede haber presencia de material remanente y/o microorganismos.

- C. Limpieza externa, tanto de la membrana como del diafragma; no debe existir la presencia de contaminantes o materia remanente de muestras anteriores en la membrana y su periferia, así como en el diafragma, para lo cual se sugiere después de cada uso emplear un procedimiento de enjuague o lavado, según la aplicación y el uso o materias a analizar.
- D. Ajuste con Soluciones Amortiguadoras, preferentemente se debe contar como Buena Práctica de Laboratorio con una bitácora de uso del instrumento, donde se puede visualizar si esté ya fue ajustado; actualmente algunos instrumentos cuentan con memoria interna suficiente para almacenar datos de los últimos ajustes realizados. Para que el usuario tenga mayor confianza sobre su medición se puede implementar una verificación antes de realizar cualquier medición, independientemente de que haya sido ajustado, es decir, medir la solución amortiguadora del valor próximo al valor de la muestra a analizar y corroborar que la deriva por tiempo es baja o nula, se puede aceptar una deriva por tiempo de $\pm 0,05$ unidades de pH sobre el valor de referencia de la solución amortiguadora a cualquier tiempo.
- E. Si el instrumento con su electrodo se ven favorecidos con las previsiones anteriores, entonces se puede confiar en las lecturas tomadas bajo estas condiciones. De lo contrario se debe dar mantenimiento al electrodo.

6.3 PUESTA EN MARCHA DE UN ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH DESPUES DE DAR MANTENIMIENTO, RESTITUCIÓN O ACONDICIONAMIENTO

Como se ha visto en los puntos 5.1 y 5.2 cuando no se cumple con la especificación requerida se debe de realizar una acción correctiva al electrodo, misma que se puede prevenir con el buen uso y con el mantenimiento preventivo como parte del ciclo de medición de una muestra. En esté punto se abordarán las acciones posteriores al mantenimiento correctivo.

En todos los casos en los que el electrodo a de ponerse en marcha después de un mantenimiento correctivo, un acondicionamiento o una restitución, el electrodo ha de quedar en solución de almacenamiento o en solución de referencia, en estos casos se recomienda:

- A. Retirar de la solución de almacenamiento o de referencia y colocar en agua destilada por lo menos una hora antes de realizar cualquier lectura.
- B. Realizar el ajuste del instrumento con Soluciones Amortiguadoras de Normalización.
- C. Evaluar repetibilidad del instrumento, “Repetir la normalización hasta que ambas *Soluciones Amortiguadoras de Normalización* den valores de pH observados con una aproximación de 0,02 unidades de pH del valor tabulado sin ajuste adicional de los controles. La cual queda comprendida entre $\pm 0,02$ unidades de pH...,”¹³ o bien como lo indica el CENAM, “Repetibilidad $\pm 0,02$ pH en una serie de 10 mediciones.”¹¹
- D. Evaluar tiempo de respuesta del instrumento “98% de la lectura final en 10 segundos...,”¹¹ la mayoría de los fabricantes de electrodos indican está especificación, ya sea en el manual de uso del electrodo o en el certificado que se emite de fabrica.
- E. Evaluar linealidad, misma que es aceptable con una desviación de “ $\pm 0,02$ pH/unidad de pH a partir de la calibración.”¹¹
- F. Si por lo menos se cumple con la especificación de repetibilidad y tiempo de respuesta se puede considerar un electrodo apto para su uso, de lo contrario optar por otro procedimiento y repetir nuevamente desde el punto **A** hasta el punto **E**, las veces que sea necesario antes de descartar el uso de un electrodo.

Cuando se trate de electrodos que han permanecido durante períodos prolongados fuera de uso es recomendable colocarlos en agua durante la noche previa a su puesta en marcha a fin de reactivar la movilidad de los iones en la membrana, aunque desafortunadamente en estos casos la pérdida del electrodo puede ser muy probable.

CAPITULO 7

USO DEL INFORME DE CALIBRACIÓN

7.1 CONTENIDO DE LOS CERTIFICADOS

7.2 BENEFICIOS DEL USUARIO

7.3 PRECAUCIONES AL USAR UN CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Es de particular importancia el conocer el contenido mínimo necesario proporcionado por un informe de calibración, mismo que es emitido normalmente por los laboratorios de calibración y/ metrología cuya actividad primordial es llevar a cabo la calibración de los instrumentos de medición, la calibración se puede realizar partiendo de una de las siete magnitudes medibles físicamente o de las derivaciones que de ellas se desprenden.

Normalmente un instrumento debe tener una rutina de mantenimiento y calibración, estos eventos se deben proporcionar a los instrumentos con cierta periodicidad, según el uso, observando preferentemente los siguientes puntos:

- Mantenimiento Preventivo
- Mantenimiento Correctivo
- Ajuste
- Calibración
- Verificación

Una vez realizada la calibración del instrumento se expide un informe o reporte de calibración de acuerdo a lo estipulado en la normatividad nacional o internacional.

7.1 “CONTENIDO DE LOS CERTIFICADOS

El contenido de los certificados de calibración está prescrito en la cláusula 5.10 de la norma NMX-17025-IMNC: 2000, que, en términos generales, incluye:

- Identificación del instrumento bajo calibración,

- Identificación del poseedor del instrumento,
- Resultados de la calibración, compuestos esencialmente por: errores de medición de las lecturas del instrumento respecto a los valores indicados del patrón e incertidumbre de tales errores (la información sobre los errores y sus incertidumbres puede presentarse en forma de tablas, gráficas o ecuaciones);
- Condiciones relevantes observadas durante la calibración, el método de calibración, en ocasiones el origen de la trazabilidad;
- Información que avala su validez, limitaciones y advertencias. Aun cuando un certificado de calibración no incluye obligatoriamente la verificación del cumplimiento con un requisito, frecuentemente los emisores incluyen resultados de verificación con respecto a normas, reglamentos o especificaciones. Debe notarse que tales requisitos pueden ser establecidos por el propio usuario del instrumento y por lo tanto el laboratorio de calibración no dispone generalmente de tal información.

7.2 BENEFICIOS PARA EL USUARIO

1. **Correcciones:** El principal beneficio para un usuario, es usar la información sobre el error de medición de las lecturas del instrumento en relación al patrón para corregirlas, y asegurar su trazabilidad con una incertidumbre apropiada. Si esta información no se aprovecha, el costo de la calibración se convierte en un dispendio.

INFORMACIÓN EN EL CERTIFICADO			ACCIONES DEL USUARIO	
lectura	indicación del patrón	error	corrección a la lectura	lectura corregida
5,7	5,9	-0,2	+0,2	5,9

2. **Incetidumbre:** El resultado de una medición es incompleto sin la expresión de su incertidumbre. El usuario debe estimar la incertidumbre de su medición considerando las contribuciones pertinentes, en las cuales debe incluir necesariamente la proveniente de la calibración, tomada del certificado, y combinarlas apropiadamente

INFORMACIÓN EN EL CERTIFICADO	ACCIONES DEL USUARIO	
incertidumbre 0,10	otras contribuciones a la incertidumbre 0,15	incertidumbre de la medición 0,18 = 0,2

3. **Evidencia de calibración:** El certificado de calibración constituye una evidencia que demuestra que el instrumento ha sido calibrado, útil en aquellos esquemas, como ISO 9000, en los que la calibración de los instrumentos de medición es un requisito. Desafortunadamente, éste es el único uso que frecuentemente se da a los certificados de calibración y se ignoran los demás, siendo por lo tanto muy alta la relación costo / beneficio para el usuario.

4. **Evidencia de trazabilidad:** Un certificado de calibración también constituye una evidencia de la trazabilidad de los resultados de calibración, trazabilidad que se trasladaría a las mediciones del usuario si se le asocia la respectiva incertidumbre. Esta evidencia usualmente está soportada en la declaración del laboratorio de calibración. Cuando el laboratorio está acreditado, el soporte de dicha declaración se amplía al respaldo del sistema de acreditación.

7.3 PRECAUCIÓN AL USAR UN CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN

Un certificado de calibración comunica los resultados de la calibración obtenidos bajo las condiciones en el laboratorio de calibración y mediante los procedimientos del mismo. Por tanto, estrictamente los resultados sólo son válidos bajo estas circunstancias. Sin embargo, para fines prácticos se considera que los resultados siguen siendo válidos por un lapso que depende de las características del instrumento y el uso que se le da, por lo que en el certificado no se encontrará la vigencia de la validez de los resultados. Por otro lado, si las condiciones de uso son diferentes a las del laboratorio, como ocurre frecuentemente, el usuario debe considerar las correcciones pertinentes a las lecturas.”³⁰

CAPITULO 8

MANTENIMIENTO Y/O ACONDICIONAMIENTO Y/O ALMACENAMIENTO DEL ELECTRODO PARA MEDICIÓN DE pH SEGÚN EL USO O APLICACIÓN

- 8.1 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO COMBINADO PARA MEDICIÓN DE pH EN CONDICIONES NORMALES DE OPERACIÓN
- 8.2 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO EN USO PARA MEDICIÓN DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN PROTEÍNAS O EL MEDIO ES GRASO
- 8.3 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO EN USO PARA MEDICIÓN DE SOLUCIONES NO ACUOSAS
- 8.4 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO FUERA DE USO O CUANDO LA MEMBRANA SE ENCUENTRA DESHIDRATADA

Día a día se realiza el análisis de pH a muestras de naturaleza química: soluciones homogéneas, soluciones heterogéneas y medios semisólidos entre otros. Principalmente la industria química posee grandes intervalos de aceptación, se llega a adoptar hasta ± 1 unidad de pH; sin embargo, en la industria farmacéutica es importante tener el conocimiento con una aproximación de " $\pm 0,05$ "²⁸ unidades de pH; por lo tanto se debe garantizar que los instrumentos y los electrodos para la medición de pH se encuentren aptos para obtener valores precisos y exactos. Cabe señalar la necesidad del conocimiento por parte del usuario de las propiedades fisicoquímicas de la muestra a medir, principalmente es importante el conocimiento de la solubilidad y reacciones con otros iones.

8.1 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO COMBINADO PARA MEDICIÓN DE pH EN CONDICIONES NORMALES DE OPERACIÓN

Consideremos un electrodo combinado para la medición de pH como aquel electrodo destinado al uso de mediciones de pH en muestras en solución acuosa (no aplica para soluciones donde la cantidad de agua es ínfima o donde la calidad del agua sea para uso en

el laboratorio farmacéutico o para análisis, así como para uso inyectable, agua destilada, desionizada, desmineralizada, bidestilada, entre otras donde la cantidad de iones es ausente, excepto el ión hidronio) homogéneas con cantidad de muestra o matriz suficiente y preferiblemente libre de partículas insolubles o en suspensión y de carácter no graso. En estas condiciones un electrodo no requiere mayor mantenimiento que enjuague, después de cada uso, con cantidad suficiente de agua, por lo menos con dos porciones y ocasionalmente lavado del bulbo y el diafragma con un cepillo de cerda natural y alguna solución detergente neutra para lavado de cristal de laboratorio, habitualmente extran al 20%; si es rellenable verificar el nivel de relleno, como Buena Práctica de Laboratorio, todas las tardes, fines de semana o antes de un período prolongado de almacenamiento con la finalidad de permitir a la solución mantener el equilibrio entre el electrolito de relleno y el electrolito de almacenamiento. Nunca rellenar el electrodo justo antes de su uso, esta mala práctica propiciará inestabilidad, así como deriva por tiempo, en la respuesta del electrodo. Lo recomendable es rellenar y “almacenar durante la noche en solución de relleno”.³¹

Durante períodos prolongados de almacenamiento se recomienda mantener el electrodo en solución de almacenamiento (storage solution), solución de relleno (filling solution). Una práctica común dentro de los laboratorios es el almacenamiento en cualquier otra solución acuosa; entre ellas agua o alguna solución amortiguadora de calibración o ajuste, solución amortiguadora pH 4,01 + KCl saturado, solución amortiguadora pH 7,00 ó 10,01; cualquier solución que no corresponda a las dos primeras puede generar, con el tiempo, envejecimiento de la membrana y por consiguiente retardo en el ajuste y medición de pH, no autoreconocimiento en instrumentos automáticos, grandes desviaciones en el valor esperado o valores incorrectos entre otros; el mayor problema encontrado por almacenamiento en soluciones diferentes a la solución de almacenamiento o solución de referencia es la pérdida del electrodo cuando se llega a pasmar la señal que debe emitirse hacia el medidor de pH, problema irreversible.

8.2 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO EN USO PARA MEDICIÓN DE SOLUCIONES QUE CONTIENEN PROTEÍNAS O EL MEDIO ES GRASO

La industria farmacéutica dentro de la gama de productos que fabrica o comercializa incluye formulas lácteas, grasas o derivados proteicos, por ello resulta necesario dar cuidado específico y diferente al electrodo que ha de emplearse en la medición del pH de estos productos. Así mismo, la industria de los alimentos, principalmente las industrias lácticas, poseen dentro de la gama de productos comerciales leche, yogurt y crema entre otros productos con altos contenido de grasas y proteínas, en estos casos también es recomendable dar un tratamiento adicional al electrodo para la medición del pH. El tratamiento consiste en lavar perfectamente con algún solvente conocido, según el tipo de matriz; con una solución ácida o con detergente neutro, tanto el bulbo como el diafragma y se requiere mantener el electrodo durante por lo menos 1 hora en una solución que contenga “pepsina al 5% en HCl 0,1 mol/L,”¹⁸ al menos 1 vez a la semana preferentemente durante el período de reposo, después de lo cual se deberá enjuagar perfectamente el bulbo y la membrana y mantener en solución de almacenamiento. Actualmente existe en el mercado un producto llamado RENOVO-X^{®32} de la marca RADIOMETER[®], filial de HACH[®]; la marca SARTORIUS[®] cuenta con una solución llamada CLEANING SOLUTION,³³ ambas contienen pepsina al 5% en HCl 0,1 mol/L. La marca RADIOMETER también posee un producto llamado RENOVO-N^{®32} con la única diferencia de tener una concentración menor que el RENOVO-X[®] y la permanencia del electrodo en esta solución es de aproximadamente 12 a 16 horas. Este procedimiento se puede llevar a cabo como una rutina de mantenimiento o cuando se presenten problemas de “ajuste lento, deriva del punto cero o disminución de la pendiente”¹⁸ después de haber realizado mediciones de pH en la matrices antes indicadas; además es aconsejable mantener el electrodo durante los períodos de reposo en solución de almacenamiento.

Cuando se visualice la presencia de materia extraña en el diafragma del electrodo, normalmente se puede apreciar material sólido sobre el diafragma, se puede escobillar o

cepillar; si el problema persiste se puede proceder a lijar el diafragma con una lija de agua o una lima de diamante, solo en diafragmas de porcelana; lavar nuevamente el electrodo y sumergir en solución de almacenamiento antes de su uso. En diafragmas de fibra se puede optar por separar las pequeñas fibras unidas, permitiendo la apertura de nuevos canales para la migración de la solución de referencia.

Una alternativa, una vez presente el problema de ajuste lento, deriva del punto cero o disminución de la pendiente, es reactivar el electrodo por cauterización. La cauterización implica sumergir el electrodo, por lo menos el bulbo y el diafragma en una solución de “ NH_4HF_2 al 10% (1 minuto), enjuagar con $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ concentrado 1:1, después con H_2O destilada.”¹⁸ Después de la reactivación con el disolvente de cristal no hay más alternativa que el cambio del electrodo.

8.3 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO EN USO PARA MEDICIÓN DE SOLUCIONES NO ACUOSAS

Es de particular importancia tener conocimiento de el uso de electrodos cuando se trata de mediciones en soluciones no acuosas, por ejemplo fases móviles para HPLC donde se puede dar lugar a la precipitación de la solución de referencia y o se pueden presenciar señales inestables. En este tipo de eventos resulta conveniente cambiar el electrodo y en su lugar emplear un electrodo para uso especial el cual posee como diferencia el electrolito de referencia “2 mol/L de LiCl en etanol o LiCl saturado en etanol”¹⁸ también en estos casos es conveniente el empleo de electrodos separados, donde el electrodo de referencia es el que utiliza como solución interna el LiCl. En este tipo de electrodos se debe poner especial énfasis en el almacenamiento que será en la misma solución de LiCl.

8.4 MANTENIMIENTO DEL ELECTRODO FUERA DE USO O CUANDO LA MEMBRANA SE ENCUENTRA DESHIDRATADA

Cuando se trata de electrodos que han sido almacenados por períodos prolongados en seco y o la membrana expuesta al medioambiente, esta debe de ser “hidratada por lo menos 24 horas antes de su uso en una solución ácida”³¹ bien puede ser solución amortiguadora pH = 4,01 en la cual se adicionarán algunos cristales de KCL para promover el equilibrio entre el electrolito de referencia y el diafragma. Cuando no se encuentra respuesta después de haber efectuado el procedimiento anterior, entonces debemos recurrir al procedimiento ya citado en electrodos para medición de matrices de origen graso, aunque con algunas variables, “sumergir el electrodo en una solución de NH_4HF_2 al 20% durante un minuto, seguido de una segunda inmersión en solución de HCl 6M,”³¹ continuando con lo indicado en el punto 6.1

La vida media de un electrodo depende del “buen uso y mantenimiento y el pronto envejecimiento se consigue cuando se utiliza el electrodo en mediciones a altas temperaturas, soluciones fuertemente ácidas o alcalinas y un mal mantenimiento. Un electrodo bien cuidado debe tener una vida útil de 1 a 2 años”³¹ dado a conocer así por la marca Radiometer Analytical®. Sin embargo, la marca Hanna® indica “1-3 años a temperatura ambiente, menos de 4 meses a una temperatura entre 80 y 90 °C y menos de 1 mes a temperaturas de 100 a 120 °C,”²⁵ por ello es recomendable utilizar electrodos diferentes y específicos para cada una de las matrices en estudio y los datos de vida media enunciados anteriormente corresponden a electrodos de propósitos o usos generales. Es importante saber que el mayor número de ocasiones los electrodos se pierden por descuido del usuario debido a un mal uso y normalmente se rompen las membranas al ser golpeadas contra alguna superficie rígida.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo se abordaron las Buenas Prácticas de Laboratorio en la Medición de pH, donde se trataron puntos importantes, según jerarquía, sobre las acciones a seguir para realizar la medición de pH correctamente. Para tener la certeza de la correspondencia del valor medido contra una solución estándar es necesario tener presentes los fundamentos del fenómeno de medición de pH, así como el fundamento de operación del instrumento y la aplicación de la técnica de medición; de otra forma seremos capaces de resolver problemas de medición de pH solo parcialmente, es decir tendremos un comportamiento meramente intuitivo y falto de fundamento de donde se desprenden fallas que suelen resultar menores cuando los límites o intervalos de aceptación son enormes, resultando ser fatales cuando los límites de aceptación se invierten.

Actualmente la medición del Potencial de Hidrógeno (pH) es considerada como una técnica sin sentido y es minimizada de tal forma que se realiza como algo cotidiano, mientras que técnicas analíticas como Cromatografía Líquida de Alta Presión (HPLC), Electroforesis Capilar (EC), Resonancia Magnética Nuclear (RMN), Espectrofotometría de Infra Rojo (IR), Cromatografía de Gases (CG) y Absorción Atómica, entre otras, han cobrado relevancia para el análisis químico, tanto cualitativo como cuantitativo e inclusive con fines de identificación; sin embargo para que estos análisis tengan el éxito durante la etapa de la investigación así como en su fase de aplicación es importante mantener al analito de estudio en un medio amortiguado a cierto valor de pH, o bien las enzimas, las células o los microorganismos requieren una condición específica de pH para su existencia, reproducción y/o desarrollo y si la técnica de medición de pH no es empleada correctamente nos llevará a obtener resultados poco o nulamente satisfactorios y la siguiente opción, aunque no la solución, es repetir el análisis cuantas veces sea necesario hasta obtener un resultado satisfactorio, pero el siguiente paso es que tan repetible es el método y ¿Qué hay de la reproducibilidad? o ¿Como saber si el método es confiable o no?. La única vía viable es considerar a todas las técnicas analíticas con una importancia tal que una puede preceder a otra, sin restar importancia y sin importar que tan fácil o difícil sea de llevarse a cabo.

RECOMENDACIONES

La parte que me ocupó durante la realización del presente trabajo es el servicio de calibración, por un tercero, en laboratorios de Control de Calidad y Producción, en la mayoría de los casos; realizando dicha actividad en industrias Farmacéuticas, de los Alimentos, Cosméticas, Químicas, Farmoquímicas, escuelas tanto Públicas como Privadas e Institutos entre otros. Donde observé la falta de cultura en el ámbito de la lectura y por ende de la concepción de conocimientos en el rubro de la medición de pH, lo más crítico es que se puede observar este fenómeno en todos los puestos o jerarquías, desde el jefe de departamento hasta el operario del instrumento en cuestión en la parte del Control de Calidad. Por otro lado se encuentra un problema similar en el área de metrología, donde es de esperarse se tenga el conocimiento pleno de las actividades de calibración que se realizan.

Todo lo anterior me orilló a tener mayor conocimiento sobre la medición de pH, con la finalidad de coadyuvar a la aplicación de las Buenas Prácticas de Laboratorio en la técnica de medición ya citada. La recomendación mayor es que en la medida de lo posible se sigan los lineamientos que se dan en este informe así como la normatividad que regula dicha medición. Hoy, en el siglo XXI, es basta la cantidad de fuentes existentes en las bibliotecas; el número de industrias dedicadas al servicio de capacitación; fuentes, a veces poco confiables, en Internet; industrias con portales WEB con información importante en sus bancos de datos de acceso libre, en fin hay tantas posibilidades que resulta imposible pensar en la solución de los problemas por sí solos.

A continuación se enlistan algunas de las Buenas Prácticas de Laboratorio para la medición de pH:

- Limpieza del material.
- Usar Soluciones Amortiguadoras de Normalización trazables.
- Verificar el nivel de la disolución del electrodo de referencia.

- Eliminar las burbujas, si se presentan, en la disolución del electrodo de referencia.
- Al momento de realizar la medición, asegurarse que el orificio de llenado del electrodo de vidrio se encuentre destapado y que tenga disolución en su interior.
- Enjuagar los electrodos entre una medición y otra.
- Evitar frotar el bulbo de vidrio del electrodo.
- Registrar las actividades.
- Registrar la temperatura de las muestras.
- Etiquetar disoluciones.
- Utilizar Soluciones Amortiguadoras de Normalización frescas y desecharlas después de pasados 90 días de su apertura.
- Aplicar agitación durante la medición, de ser posible.

CONCLUSIONES

Hoy en día el común denominador de todas y cada una de las acciones y actividades que realizamos están entrelazadas y persiguen un solo fin, la CALIDAD, como resultado de las Buenas Prácticas de Fabricación y las Buenas Prácticas de Laboratorio.

Dentro de cualquier laboratorio de control, el compromiso humano, la ética profesional, la aptitud y la actitud de cada uno de los individuos deben ser empleados en la mejora continua de cada una de las actividades realizadas.

En el presente trabajo se abordaron la Buenas Prácticas de Laboratorio en la medición de pH, dado que esta es una de las mediciones más frecuentes en cualquier laboratorio, y el desconocimiento de cualquiera de las variables que lo afecta puede repercutir en un error metodológico.

La medición de pH no debe ser tomada como una medición irrelevante o de poca importancia debido a que muchos de los analitos para ser cuantificados deben estar en condiciones adecuadas de pH.

LAS TECNOLOGÍAS PODRÁN CAMBIAR, MÁS NO LOS PRINCIPIOS

BIBLIOGRAFÍA

1. [ROUESSAC, Francis. *Análisis Químico, Métodos y Técnicas Instrumentales Modernas*. Ed. Mc Graw Hill, España, 2003. ©](#)
2. *Biblioteca de Consulta Encarta 2007*. Ácidos y bases.
3. HARVEY, David. *Química Analítica Moderna*. Ed. Mc Graw Hill, Colombia, 2004. Trad. Ruizalvar, S. L.
4. SKOOG Douglas, A. *Química Analítica*. Ed. Mc Graw Hill, México, 2001©. 7ª edición.
5. ARLEY Marroquín, Artemio. *El medidor de pH y sus inicios*. Inolab, México, 2005. Plática informativa.
6. http://images.google.com.mx/imgres?imgurl=http://www.chemheritage.org/explore/Beckman/images/beckanheadshot.jpg&imgrefurl=http://www.chemheritage.org/explore/Beckman/all.htm&h=449&w=358&sz=43&hl=es&start=2&um=1&tbnid=oJ_wrzy5Wr43NM:&tbnh=127&tbnw=101&prev=/images%3Fq%3Darnold%2Bbeckman%26um%3D1%26hl%3Des, consultada el 16/03/08
7. http://html.rincondelvago.com/acidos-y-bases_1.html, consultada el 07/02/08
8. SHERMAN, Alan, et al. *Conceptos básicos de Química*. Ed. Compañía Editorial Continental, México, 2006.
9. BURNS Ralph, A. *Fundamentals of Chemistry*. Ed. Prentice Hall, USA, 2003©. Fourth Edition.
10. <http://www.cyvs.com.mx/sitio/pdf/Principios%20y%20quias%20del%20pH.pdf>, consultada el 07/02/08
11. TORRES Lozano, Maritza. *Buenas Prácticas de Laboratorio en Mediciones de pH*. Ed. CENAM, México, 1997. (Publicación Técnica CNM-MRD-PT-024)
12. SEAGER Spencer, L. & Michael R. Slabaugh. *Introductory Chemistry for Today*. Ed. Thomson, China, 2005©.
13. USP 30/NF 25 edición en español.
14. <http://www.beckmancoulter.com/literature/Bioresearch/511329AA.pdf>, consultada el 13/02/08
15. <http://www.beckmancoulter.com/literature/Bioresearch/BR-8274C.pdf>, consultada el 13/02/08

16. http://www.ekob.com.ve/pdf/a1es_aps-z.pdf, consultada el 07/02/08
17. http://www.schottinstruments.com/fileadmin/upload//Gebrauchsanleitungen/Elektroden/LabElektr_Science-Line/UK/pH%20and%20redox_650%20KB_Spanish-PDF.pdf, consultada el 07/02/08
18. *Manual de Electroodos Metrohm 2007*, Publicación de Metrohm, Suiza, 2007.
19. [PRADEU, Dominique. *Análisis Químicos Farmacéuticos de Medicamentos*. Ed. Noriega Editores, México, 1998.](#)
20. CONNORS Kenneth, A. *Curso de Análisis Farmacéutico (Ensayo de Medicamentos)*, Ed. Reverté, S.A., España, 1981.
21. HERNÁNDEZ Hernández, Lucas y Claudio González Pérez. *Introducción al análisis instrumental*. Ed. Ariel Ciencia, España, 2002.
22. AVIDAD Castañeda, Ramiro e Ignacio de Orbe Payá. *Análisis Químico*. Ed. Universidad de Granada, España[©].
23. TORRES Lozano, Maritza. *Verificación y calibración de sistemas de medición de pH y conductividad*, Ed. CENAM, México, 2002. (Publicación Técnica CNM-MRD-PT-024)
24. SKOOG Douglas, A. et al. *Principios de análisis instrumental*. Ed. Mc Graw Hill, España, 2001[©].
25. Instruction Manual by HI 9321, HI 931400 & HI 931401 Microprocessor-based Bench pH/mV/°C Meters, Hanna[©], Italia, 1997.
26. *Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos*, Octava edición, Volumen 1, 2004
27. *Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean la técnica de medición de pH*. CENAM, México, 2008.
28. NMX-AA-008-SCFI-2000, *Análisis de Agua – Determinación del pH – Método de Prueba*.
29. [Guía de manejo para tituladores DL50/DL53/DL55/DL58](#), Mettler Toledo, 2007.
30. LAZOS Martínez, Rubén J. *Uso de certificados de calibración*. Ed., CENAM, México, 2002.
31. pH Theory and Practice, Radiometer Analytical, Francia, 2006.
32. RENOVO-X, RENOVO-N. Ed. Radiometer Analytical, Francia, 2001
33. Complete Catalogue Laboratory Mechatronics, Ed. Sartorius, Alemania, 2008
34. <http://www.beckmancoulter.com/literature/Bioresearch/A17333AA.pdf>, consultada el 13/02/08

ANEXO A

MGA 0701. pH²⁶

La escala de pH es una serie de números que expresan el grado de acidez (o alcalinidad) de una solución, en comparación con la cantidad total de ácido o base de algún material previamente determinado, por medio de una titulación acidimétrica (o alcalimétrica).

Esta prueba se basa en la determinación de la actividad de iones hidrógeno, empleando un instrumento potenciométrico, con una sensibilidad para reproducir valores de pH de 0,05 unidades usando un electrodo indicador al ión hidrógeno como electrodo de vidrio y un electrodo de referencia apropiado, tal como el de calomel o el de cloruro de plata-plata. El aparato detecta el potencial en milivolts y en unidades de pH a través del par de electrodos.

El pH se define convencionalmente como el logaritmo negativo de la actividad del ión hidrógeno. Para la medición de pH, se utiliza ampliamente el electrodo de vidrio, porque da una respuesta inmediata a los cambios rápidos de las concentraciones de iones hidrógeno aún en soluciones poco reguladas. Como el mecanismo de este electrodo, no implica un cambio de electrones, resulta ser el único electrodo sensible a los iones hidrógeno, al cual no perturban los agentes de oxidación o de reducción. Los valores de pH, de las soluciones o suspensiones que son solo parcialmente acuosas y que pueden considerarse solamente como “valores aparentes de pH” pueden medirse con un electrodo adecuado y normalizando adecuadamente el medidor de pH.

Como los valores de pH dependen de la temperatura, las mediciones se efectúan a determinadas temperaturas constantes. Las soluciones empleadas para determinar el pH se preparan con agua exenta de dióxido de carbono.

ESCALA DE pH

La diferencia de pH entre dos soluciones X y S a la misma temperatura, puede definirse para efectos prácticos de la siguiente manera: la fuerza electromotriz E_x de la celda Pt[H₂] solución X[3,5 mol/L KCl] electrodo de referencia y la fuerza electromotriz E_s de la celda: Pt[H₂] solución S[3,5 mol/L KCl] electrodo de referencia; midiendo ambas celdas a la misma temperatura durante toda la operación. Los electrodos de referencia y las “soluciones puente” son iguales en las dos celdas.

El pH de la solución X expresado por $\text{pH}(X)$ está entonces en relación con el pH de la solución S expresado por $\text{pH}(S)$ mediante la ecuación: $\text{pH}(X) = \text{pH}(S) + (E_x - E_s)/K$, siendo $K = 2,3026 RT/F$, en la cual R es la constante de los gases, T es la temperatura termodinámica (en K) y F es la constante de Faraday. Así definida la cantidad pH es un número adimensional. En la tabla 53 se dan los valores numéricos del factor (K) $2,3026 RT/F$ en algunas temperaturas.

TABLA 53

Temperaturas (en °C)	$2,3026 RT/F$ (en mV)
10	56,18
15	57,17
20	58,17
25	59,16
30	60,15

SOLUCIONES AMORTIGUADORAS, PARA SER USADAS COMO PATRONES SECUNDARIOS

Las soluciones amortiguadoras (SA) se preparan, como se indica a continuación, y se emplean para la calibración del aparato. El período máximo de uso de las soluciones amortiguadoras es de 3 meses, siempre que se almacenen en recipientes de vidrio de borosilicato con tapón esmerilado. Se pueden usar soluciones preparadas por casas comerciales, bajo la responsabilidad del usuario y con verificaciones, previas y posteriores, programadas.

PREPARACIÓN

- ⇒ **SOLUCIÓN A. TETRAOXALATO DE POTASIO 0,05 M.** Disolver 12,61 g de tetraoxalato de potasio dihidratado $[\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ en agua hasta obtener 1 000 mL.
- ⇒ **SOLUCIÓN B. BIFTALATO DE POTASIO 0,05 M.** Disolver 10,12 g de biftalato de potasio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) previamente secado a 110°C durante 1 h, en agua hasta obtener 1 000 mL.
- ⇒ **SOLUCIÓN C. FOSFATO EQUIMOLAL 0,05 M.** Disolver 3,53 g de fosfato bibásico de sodio (Na_2HPO_4) y 3,39 g de fosfato monobásico de potasio (KH_2PO_4), cada uno previamente secado a 120°C durante 2 h en agua, hasta obtener 1 000 mL.
- ⇒ **SOLUCIÓN D. TETRABORATO DE SODIO 0,01 M.** Disolver 3,80 g de tetraborato de sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) en agua hasta obtener 1 000 mL. Proteger la solución de la absorción de bióxido de carbono.
- ⇒ **SOLUCIÓN E. HIDRÓXIDO DE CALCIO SATURADO.** A 25°C. Agitar un exceso de hidróxido de calcio $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$ en agua, decantar a 25°C antes de su uso. Proteger la solución de la absorción de bióxido de carbono.

TABLA DE VALORES DE pH DE LAS SA PARA CALIBRACIÓN

La tabla 54 indica los valores de pH que presentan las soluciones amortiguadoras en función de la temperatura.

TABLA 54

Temperatura °C	A	B	C	D	E
10	1,67	4,00	6,92	9,33	13,00
15	1,67	4,00	6,90	9,28	12,81
20	1,68	4,00	6,88	9,23	12,65
25	1,68	4,01	6,86	9,18	12,45
30	1,68	4,02	6,85	9,14	12,29
35	1,69	4,02	6,84	9,10	12,13
40	1,69	4,04	6,84	9,07	11,98
45	1,70	4,05	6,83	9,04	11,84
50	1,71	4,06	6,83	9,01	11,71
55	1,72	4,08	6,83	8,99	11,57
60	1,72	4,09	6,84	8,96	11,45

En caso necesario las soluciones deberán ajustarse al pH indicado, con otra solución de referencia.

APARATO. Este aparato opera sobre el principio de equilibrio cero, proporcionando lecturas del tipo digital o de aguja de deflexión directa con escala amplia. La fuente de energía puede ser corriente directa o alterna. El aparato tendrá una perilla de ajuste, manual o automática, con el objeto de igualar las condiciones de temperatura del aparato con las de las soluciones de prueba. El aparato va a medir el potencial de la solución a través de los electrodos en milivolts y en unidades de pH.

ELECTRODO DE REFERENCIA. Emplear como electrodos de referencia el de calomel o el de cloruro de plata-plata, cuyas composiciones son: a) calomel-mercurio. $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}); \text{KCl}(\text{liq.})$. b) Plata-cloruro de plata $\text{Ag} \cdot \text{AgCl}(\text{s}); \text{HCl}(\text{liq.})$. La conexión del electrodo de calomel a la solución de prueba, se hace a través de una solución saturada de cloruro de potasio y la conexión eléctrica es a través de un alambre de platino en contacto con el mercurio.

ELECTRODO DE VIDRIO. Se emplea como electrodo indicador. Es del tipo de membrana y su uso primordial es para la determinación de la concentración de iones hidrógeno en soluciones acuosas. La red de silicatos de la membrana provoca un intercambio de iones en las superficies exteriores e interiores del vidrio, tomando potenciales que dependen de la solución con la que se encuentran en contacto; por lo tanto el potencial del electrodo varía solo con el pH de la solución externa. La membrana del electrodo tiene alta resistencia (1 000 meohms a 25°C). La corriente que sale de esta celda, se mantiene menor de 10 amperes a 11 amperes, para evitar errores en la medición (1mV). Todos los electrodos de vidrio se acondicionan sumergiéndolos por algún tiempo en agua o en SA diluida.

CALIBRACIÓN. Debido a las variaciones en la naturaleza y en la operación de potenciómetros apropiados, no es práctico indicar direcciones aplicables universalmente para las determinaciones potenciométricas de pH. Los principios generales son efectuados siguiendo las instrucciones previstas para cada instrumento por su fabricante. Examinar los electrodos antes de usarlos observando si presentan el puente salino, previo a su uso, si es necesario, abastecer de solución salina el puente y observar las precauciones indicadas por el fabricante para el instrumento y el electrodo. Encender el aparato y dejarlo calentar lo suficiente, siguiendo las instrucciones del fabricante. Seleccionar dos soluciones

amortiguadoras, patrón de referencia certificadas para calibración, cuya diferencia en pH no exceda de 4 unidades. Llenar el recipiente con una de las soluciones amortiguadoras para calibración, teniendo en cuenta a la cual el material de prueba es medido. Colocar el control de temperatura a la de la solución y ajustar el control de calibrado hasta hacer que los valores de pH observados sean idénticos a los tabulados. Enjuagar los electrodos y los recipientes con varias porciones de la segunda solución amortiguadora, seleccionada para la calibración. Llenar los recipientes a la misma temperatura a la que el material es medido. El pH de la segunda solución amortiguadora está dentro de $\pm 0,07$ unidades del pH del valor tabulado. Si se observa mayor desviación revisar los electrodos y si están afectados, reemplazarlos. Ajustar el control de calibración para hacer que el valor de pH observado sea igual al valor tabulado (véase tabla 54)

Repetir la calibración hasta que las dos soluciones amortiguadoras den valores observados de pH dentro de 0,05 unidades de los valores tabulados, sin más ajuste de los controles. Evitar frotar los electrodos durante las mediciones, ya que se pueden cargar electrostáticamente y provocar alteraciones en la lectura.

AJUSTE DEL APARATO. Aplicar el mismo procedimiento descrito para la calibración, pero utilizando patrones secundarios. Esto se realizará inmediatamente antes de cada determinación.

PROCEDIMIENTO. Efectuar las determinaciones a $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ a menos que se indique otra cosa en la monografía correspondiente. Ajustar el aparato de acuerdo al punto anterior, a continuación, lavar los electrodos y recipientes varias veces con agua destilada, dejando que los electrodos escurran el agua, y secar el recipiente con papel absorbente. Ajustar la temperatura con el control, a la que tiene la solución de prueba. Enjuagar los electrodos y el recipiente con la solución de prueba. Posteriormente, llenar el recipiente con esta solución y efectuar la determinación de pH. Repetir el procedimiento con una segunda muestra. La diferencia no deberá ser mayor a 0,05.

RESULTADOS. Los valores de pH determinados, mediante este procedimiento, se deben reportar hasta 0,01 unidades. Las determinaciones (por duplicado) que presenten variaciones dentro de 0,02 unidades de pH, son aceptables para promedio, con un nivel de 95 por ciento de confiabilidad.

FEUM, Octava edición, Volumen 1, 2004

ANEXO B

<791> pH¹³

Para propósitos farmacopeicos, se define el pH como el valor dado por un instrumento potenciométrico (medidor de pH) apropiado, adecuadamente normalizado, capaz de reproducir valores de pH de hasta 0,02 unidades de pH que emplea un electrodo indicador sensible a la actividad del ión hidrógeno, el electrodo de vidrio y un electrodo de referencia apropiado. El instrumento debe ser capaz de detectar el potencial a través del par de electrodos y, a los fines de normalización del pH, de aplicar un potencial regulable al circuito mediante la manipulación de los controles de “normalización”, “cero”, “asimetría” o “calibración” y debe poder controlar el cambio de milivoltios por cada cambio de unidad en la lectura de pH a través de un control de “temperatura” y/o “pendiente”. Las mediciones se hacen a $25 \pm 2^\circ$, a menos que se especifique algo diferente en la monografía individual o en este texto.

La escala de pH se define por la ecuación:

$$\text{pH} = \text{pH}_s + (E - E_s) / k$$

en donde E y E_s son los potenciales medidos cuando la celda galvánica contiene la solución de análisis, representada por pH y la *Solución Amortiguadora de Normalización* apropiada, representada por pH_s , respectivamente. El valor de k es el cambio en el potencial por cambio de unidad en pH y teóricamente es $[0,05916 + 0,000198 (t - 25^\circ)]$ voltios a cualquier temperatura t .

Se debe enfatizar que las definiciones de pH, la escala de pH y los valores asignados a las *Soluciones Amortiguadoras de Normalización* tienen el propósito de establecer un sistema práctico y operativo para que los resultados se puedan comparar entre laboratorios.

Los valores de pH así medidos no se corresponden exactamente con los obtenidos por la definición, $\text{pH} = -\log a_{\text{H}^+}$. Siempre que la solución que se está midiendo sea lo suficientemente similar en composición a la solución amortiguadora usada para la normalización, el pH operacional será bastante cercano al pH teórico. Aunque no se hace ninguna afirmación en lo que se refiere a la aptitud del sistema para medir la actividad o la concentración del ión hidrógeno, los valores obtenidos están estrechamente relacionados con la actividad del ión hidrógeno en soluciones acuosas.

Cuando un medidor de pH se normaliza mediante el uso de una solución amortiguadora acuosa y luego se la emplea para medir el "pH" de una solución o suspensión no acuosa, la constante de ionización del ácido o de la base, la constante dieléctrica del medio, el potencial de unión líquida (que puede originar errores de aproximadamente 1 unidad de pH) y la respuesta del electrodo de vidrio al ión hidrógeno cambian totalmente. Por estas razones, los valores así obtenidos con soluciones que son sólo de carácter parcialmente acuoso pueden considerarse únicamente como valores aparentes de pH.

SOLUCIONES AMORTIGUADORAS DE NORMALIZACIÓN DE MEDIDORES DE pH

Las *Soluciones Amortiguadoras de Normalización* se deben preparar como se indica en la tabla adjunta.* Las sales amortiguadoras de la pureza requerida pueden obtenerse en el National Institute of Science and Technology. Las soluciones se pueden almacenar en frascos de polietileno o vidrio duro con un cierre impermeable o con un tubo de absorción de dióxido de carbono (cal sodada). Se debe preparar soluciones nuevas a intervalos que no excedan los 3 meses usando agua libre de dióxido de carbono. La tabla indica el pH de las soluciones amortiguadoras como una función de la temperatura. Las instrucciones que se presentan en este documento son para la preparación de soluciones que tengan las concentraciones molales (m) especificadas. Sin embargo, por conveniencia y para facilitar su preparación, las instrucciones se dan en función de la dilución a un volumen de 1 000 mL en lugar de especificar el uso de 1 000 g de disolvente, que es la base de concentración de

soluciones en el sistema de molalidad. Las cantidades indicadas no se pueden calcular simplemente sin información adicional.

Valores de pH de Soluciones Amortiguadoras de Normalización

Temperatura, °C	Tetraoxalato de Potasio, 0,05 <i>m</i>	Biftalato de Potasio, 0,05 <i>m</i>	Fosfato equimolal, 0,05 <i>m</i>	Tetraborato de Sodio, 0,01 <i>m</i>	Hidróxido de Calcio, Saturado a 25°
10	1,67	4,00	6,92	9,33	13,00
15	1,67	4,00	6,90	9,28	12,81
20	1,68	4,00	6,88	9,23	12,63
25	1,68	4,01	6,86	9,18	12,45
30	1,68	4,02	6,85	9,14	12,29
35	1,69	4,02	6,84	9,10	12,13
40	1,69	4,04	6,84	9,07	11,98
45	1,70	4,05	6,83	9,04	11,84
50	1,71	4,06	6,83	9,01	11,71
55	1,72	4,08	6,83	8,99	11,57
60	1,72	4,09	6,84	8,96	11,45

- ⇒ **Tetraoxalato de Potasio, 0,05 m** – Disolver 12,61 g de $\text{KH}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ en agua para obtener 1 000 mL.
- ⇒ **Biftalato de Potasio, 0,05 m** – Disolver 10,12 g de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ previamente secado a 110° durante 1 hora, en agua para obtener 1 000 mL.
- ⇒ **Fosfato Equimolal, 0,05 m** – Disolver 3,53 g de Na_2HPO_4 y 3,39 g de KH_2PO_4 , cada uno previamente secado a 120° durante 2 horas, en agua para obtener 1 000 mL.
- ⇒ **Tetraborato de Sodio, 0,01 m** – Disolver 3,80 g de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ en agua para obtener 1 000 mL. Proteger de la absorción de dióxido de carbono.
- ⇒ **Hidróxido de Calcio, saturado a 25°** - Agitar un exceso de hidróxido de calcio con agua y decantar a 25° antes de usar. Proteger de la absorción de dióxido de carbono.

Debido a las variaciones en la naturaleza y funcionamiento de los medidores de pH disponibles, no es práctico dar instrucciones de aplicación universal para las determinaciones potenciométricas del pH. Los principios generales a seguir para llevar a cabo las instrucciones estipuladas para cada instrumento por su fabricante se establecen en los párrafos siguientes. Examinar los electrodos y, si está presente, el puente salino antes de usar. Si fuera necesario, volver a llenar la solución del puente salino y cumplir con otras precauciones indicadas por el fabricante del instrumento o del electrodo.

Para normalizar el medidor de pH, seleccionar dos *Soluciones Amortiguadoras de Normalización* cuya diferencia de pH no exceda de 4 unidades y de tal manera que el pH esperado del material en análisis se encuentre entre éstos. Llenar la celda con una de las *Soluciones Amortiguadoras de Normalización* a la temperatura a la que se medirá el material de prueba. Ajustar el control de “temperatura” a la temperatura de la solución y ajustar el control de calibración para que el valor de pH observado sea idéntico al valor tabulado. Enjuagar el electrodo y la celda con varias porciones de la segunda *Soluciones Amortiguadoras de Normalización*, luego llenar la celda con esa solución a la misma temperatura que el material a medir. El pH de la segunda solución amortiguadora esta dentro de $\pm 0,07$ unidades de pH del valor tabulado. Si se observa una desviación mayor, examinar los electrodos y, si estuvieran defectuosos, reemplazarlos. Ajustar la “pendiente” o control de “temperatura” para hacer que el valor de pH observado sea idéntico al tabulado. Repetir la normalización hasta que ambas *Soluciones Amortiguadoras de Normalización* den valores de pH observados con una aproximación de 0,02 unidades de pH del valor tabulado sin ajuste adicional de los controles. Cuando el sistema está funcionando satisfactoriamente, enjuagar los electrodos y la celda varias veces con unas pocas porciones del material de prueba, llenar la celda con el material de prueba y leer el valor de pH. Usar agua libre de dióxido de carbono (ver *Agua* en la sección *Reactivos, Indicadores y Soluciones*) para disolver o diluir el material de prueba para las determinaciones de pH. En todas las mediciones de pH, dejar que transcurra un tiempo suficiente para la estabilización.

Cuando los valores de pH aproximados sean suficientes, los indicadores y papeles de prueba (ver *Indicadores y Papeles de Prueba*, en la sección *Reactivos, Indicadores y Soluciones*) pueden ser adecuados.

Para ver una discusión sobre las soluciones amortiguadoras del pH y la composición de las soluciones amortiguadoras estándar necesarias para las pruebas y valoraciones farmacopeicas, ver *Soluciones Amortiguadoras* en la sección de *Reactivos, Indicadores y Soluciones**

* Se pueden emplear soluciones amortiguadoras disponibles comercialmente para la normalización de los medidores de pH, normalizadas mediante métodos reconocidos por el National Institute of Standard and Technology (NIST) cuya etiqueta indica un valor de pH con una aproximación de 0,01 unidades de pH. Para las soluciones de normalización que tengan un pH menor que 4, se acepta una exactitud etiquetada de 0,02. Se pueden usar soluciones preparadas con materiales de grado reactivo de la ACS u otros materiales adecuados, en las cantidades declaradas, siempre y cuando el pH de la solución resultante sea el mismo que el de la solución preparada con el material certificado por el NIST.

USP 30/NF 25 EDICIÓN EN ESPAÑOL

ANEXO C

GLOSARIO DE TÉRMINOS METROLÓGICOS

Calibración: Conjunto de operaciones que establecen bajo condiciones especificadas, la relación entre los valores indicados por un aparato o sistema de medición o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud realizada por los patrones.

Patrón: Medida materializada, aparato de medición o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad, o uno o varios valores conocidos de una magnitud, para servir de referencia.

Trazabilidad: Propiedad del resultado de una medición o de un patrón, tal que ésta pueda ser relacionada a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas incertidumbres determinadas.

Incertidumbre: Parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando.

Error de medición: El resultado numérico de una medición menos un valor verdadero del mensurando (pH).

Ajuste: Operación de llevar un instrumento de medición a un estado de funcionamiento adecuado para su uso.

Linealidad: Define la habilidad del método para obtener resultados proporcionales a la concentración del analito en la prueba.

NOTA: Se infiere que el intervalo lineal es *el intervalo de concentraciones del analito sobre las cuales el método proporciona resultados de pruebas proporcionales a la concentración del analito.*

Magnitud: Atributo de un fenómeno, cuerpo o sustancia que puede ser diferenciado cualitativamente y determinado cuantitativamente.

Mensurando: Magnitud particular sujeta a medición.

CRITERIO: Para mayor claridad en mediciones analíticas, la identificación del mensurando debe ser acompañada por la matriz, el método de prueba y la técnica de medición con que se determina, ya que en muchos casos existen resultados de un mismo mensurando que son diferentes y dependientes del método analítico, por ejemplo calcio soluble en agua residual por la NMX AA 051 SEMARNAT 2001. (AAE) es diferente a calcio soluble en agua potable por volumetría.

Medición: Conjunto de operaciones que tienen por objetivo determinar el valor de una magnitud.

Método de medición: Secuencia lógica de operaciones, descrita genéricamente, usada en la realización de mediciones.

Principio de medición: Es la base científica de una medición.

NOTA: En mediciones químicas se utiliza el concepto de “Técnica analítica” para designar el principio químico o físico en que se fundamenta una medición analítica.

Procedimiento de medición: Conjunto de operaciones, descritas específicamente, usadas en la realización de mediciones particulares de acuerdo a un método dado.

Repetibilidad (de los resultados de mediciones): Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones sucesivas del mismo mensurando, con las mediciones realizadas con la aplicación de la totalidad de las siguientes condiciones:

- El mismo procedimiento de medición;
- El mismo observador;
- El mismo instrumento de medición utilizado en las mismas condiciones;
- El mismo lugar;
- La repetición dentro de un período corto de tiempo.

Reproducibilidad (de los resultados de mediciones): Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones del mismo mensurando, con las mediciones realizadas haciendo variar las condiciones de medición.

NOTAS:

1. Para que una expresión de la reproducibilidad sea válida, es necesario especificar las condiciones que se hacen variar.
2. Las condiciones que se hacen variar pueden ser:
 - El principio de medición;
 - El método de medición;
 - El observador;
 - El instrumento de medición;
 - El patrón de referencia;
 - El lugar;
 - Las condiciones de uso;
 - El tiempo.

Sistema de medición: Conjunto completo de instrumentos de medición y otro equipo, acoplados para realizar mediciones específicas.

Selectividad (o especificidad): La capacidad de un método para determinar exactamente y específicamente el analito de interés en la presencia de otros componentes en la matriz bajo condiciones de prueba establecidos.

Verificación: Existen varias definiciones que se aplican a éste término:

La Ley Federal sobre Metrología y Normalización tiene la siguiente definición: La constatación ocular o comprobación mediante muestreo y análisis.

La Guía ISO 8402 define verificación como: Confirmación por examen y la provisión de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos especificados.

ANEXO D

CARTA DE CONTROL PARA VERIFICACIÓN DE POTENCIÓMETRO

CARTA CONTROL PARA VERIFICACIÓN DE POTENCIÓMETRO

4,005 y 177,0 mV@25°C		
HORA	VALOR pH	VALOR mV
08:00		
10:00		
12:00		
14:00		
16:00		

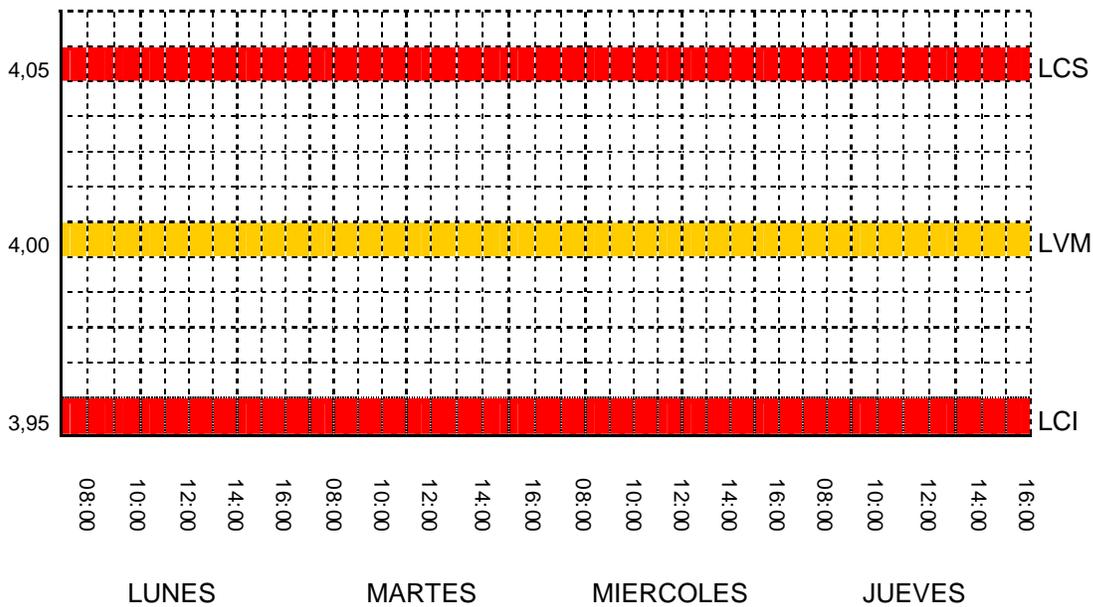
7,000 y 0,0 mV@25°C		
HORA	VALOR pH	VALOR mV
08:00		
10:00		
12:00		
14:00		
16:00		

10,012 y -177,0 mV@25°C		
HORA	VALOR pH	VALOR mV
08:00		
10:00		
12:00		
14:00		
16:00		

4,005 y 177,0 mV@25°C		
HORA	VALOR pH	VALOR mV
LUNES		
MARTES		
MIÉRCOLES		
JUEVES		
VIERNES		

7,000 y 0,0 mV@25°C		
HORA	VALOR pH	VALOR mV
LUNES		
MARTES		
MIÉRCOLES		
JUEVES		
VIERNES		

10,012 y -177,0 mV@25°C		
HORA	VALOR pH	VALOR mV
LUNES		
MARTES		
MIÉRCOLES		
JUEVES		
VIERNES		



ANEXO E

E.1 LISTA DE ELECTRODOS PARA MEDICIÓN DE pH METROHM®¹⁸

Aplicación	Particularidades	Electrodo
General	Soluciones claras y limpias, acuosas, pH 0...14	Solitróde con Pt 1000
	Uso general en el laboratorio, pH 0...14	Unitróde con Pt 1000
Agua	General (agua desmineralizada, agua potable, agua de mar, agua de proceso, protección del medio ambiente)	Aquatróde Plus con Pt 1000
Aguas residuales	General	Unitróde con Pt 1000
	Aguas residuales que contienen sulfuros	Profitróde
Muestras de suelos	General (suspensiones acuosas)	Electrodo de pH con membrana plana
Agricultura Horticultura	Abonos	Unitróde con Pt 1000
	Soluciones que contienen proteínas	Porotróde
	Purines	Porotróde
	Pequeños volúmenes de muestra, caldos de cultivo	Biotróde
	Soluciones de cultivo	Viscotróde
Alimentos Bebidas	General	Unitróde con Pt 1000
	Alimentos con proteínas, cerveza	Porotróde
	Pan, carne, queso, masa (medidas por pinchazo)	Electrodo <<tipo aguja>>
	Zumos de frutas y hortalizas, vinos, licores	Unitróde con Pt 1000
	Agua potable	Aquatróde Plus con Pt 1000
Farmacia Biología	Cremas, formulas líquidas, jarabes medicinales, enjuagues bucales, control de materias primas según farmacopeas	Viscotróde
	Soluciones de diálisis, orina	Unitróde con Pt 1000
	Soluciones que contienen proteínas	Porotróde
	Soluciones de infusiones	Aquatróde Plus con Pt 1000
	Pequeños volúmenes de muestra, jugo gástrico, suero	Biotróde
	Plantas piloto (síntesis)	Syntrode con Pt 1000
Cosmética	General (emulsiones, champués, geles de ducha, jabones líquidos, lociones, enjuagues bucales, perfumes)	Viscotróde
	Piel (superficies)	Electrodo de pH con membrana plana
	Maquillaje	Microelectrodo
Productos de lavado Detergentes	General (detergentes, productos para lavavajillas, productos de lavado, soluciones de tensioactivos)	Viscotróde
	Muestras con valores de pH > 10	Profitróde
	Muestras de alta viscosidad	Unitróde con Pt 1000
Cuero, Papel Textiles	Baños de blanqueo y tintura, lejías de curtido	Profitróde
	Agua de baño para impresión offset, cola	Unitróde con Pt 1000
	Cuero, papel, textiles (superficie)	Electrodo de pH con membrana plana
	Lejías de lavado	Viscotróde
Pinturas Barnices Disolventes	Decapantes (madera), baños de pintura, tintas	Profitróde
	Pinturas de dispersión, emulsiones, resinas, barnices, suspensiones	Unitróde con Pt 1000
	Capas de pintura (superficies)	Electrodo de pH con membrana plana
	Disolventes polares, no acuosos	Solvotróde
Galvanotecnia Trabajo de metales	General (baños decapantes y desengrasantes, baños galvánicos y fosfatantes alcalinos)	Profitróde
	Baños galvánicos ácidos	Unitróde de antimonio combinado
	Baños decapantes que contienen fluoruros o ácido fluorhídrico	Electrodo de antimonio combinado
	Emulsiones de aceite de taladrinas	Viscotróde
Aplicaciones especiales	Medidas por pinchazo	Electrodo <<tipo aguja>>
	Soluciones que contienen proteínas	Porotróde
	Muestras con valores de pH >12 a temperaturas de 50...80 °C	Unitróde con Pt 1000
	Temperaturas 80...100 °C	Unitróde con Pt 1000; electrolito de referencia: idrolyte
	Soluciones pobres en iones y mal tamponadas	Aquatróde Plus con Pt 1000
	Pequeños volúmenes de muestra	Biotróde
	Medidas de superficie	Electrodo de pH con membrana plana
	Baños fotográficos, ácidos concentrados	Profitróde
	Emulsiones o suspensiones	Unitróde con Pt 1000

E.2 LISTA DE ELECTRODOS PARA VALORACIÓN METROHM®¹⁸

Aplicación	Particularidades	Electrodo
Valoración ácido-base acuosa	General	Ecotrode
	Muestras alcalinas, lejías Bayer	Unitrode
	Valoraciones a altas temperaturas	Unitrode con electrolito de referencia Idrolyte
	Contenido de ácido en bebidas alcohólicas	Unitrode con Pt 1000
	Valoraciones con pequeños volúmenes de muestras	Microelectrodo O BIEN electrodo de pH de membrana plana
	Valoraciones en medios acuosos pobres en iones	Aquatrode Plus
	Dureza de carbonatos, capacidad ácida del agua, valoraciones TA y TAC	Aquatrode Plus con Pt 1000
	Baños galvanicos, baños decapantes, baños fosfatantes	Profitrode
Baños decapantes que contienen fluoruros o ácido fluorhídrico	Electrodo de antimonio combinado	
Valoración ácido-base no acuosas	Valoraciones con ácido perclórico, ciclohexilamina, HCl alcohólico, determinación de índice de basicidad (TBN) de productos derivados del petróleo	Solvotrode con $c(\text{LiCl}) = 2 \text{ mol/L}$ en etanol
	Valoraciones con KOH, NaOH, TBAOH alcohólicos, metilato de potasio, determinación del índice de acidez (TAN) de productos derivados del petróleo, ácidos grasos libres o índice de hidroxilo en aceites y grasas	Solvotrode con $c(\text{TEABr}) = 0,4 \text{ mol/L}$ en etilenglicol
Valoraciones redox Reactivos: Arsenito Sulfato sérico Hierro (III), yodo Bromato de potasio Nitrito sódico Ácido oxálico Permanganato Tiosulfato Titanio (III), Hg(NO ₃) ₂	Valoraciones sin modificación del valor de pH	Titrode Pt
	Valoraciones con modificación del valor de pH	Electrodo de anillo de Pt combinado LL
	Demanda química de oxígeno (DQO) en aguas	Electrodo de anillo de Au combinado LL
	Penicilina, ampicilina	Electrodo de anillo de Au combinado LL
	Bromatometría, iodometría, cerimetría según farmacopeas Pharm. Europa y USP	Titrode Pt
Reactivo Karl Fischer	Determinación de agua según Karl Fischer	Electrodo doble de hilo de Pt
Valoraciones en el modo <<Ipol>>		Electrodo doble de hilo de Pt
Valoraciones por precipitación Reactivo: Nitrato de plata	Cloruros en general, contenido de sal (NaCl) en alimentos	Titrode Ag
	Cloruro en soluciones de diálisis e infusiones	
	Valoraciones según farmacopeas Pharm. Europea y USP	
	Determinación de sulfuro de hidrógeno, mercaptanos, sulfuros de carbonilo, sulfuros	Titrode Ag con capa de Ag ₂ S
	Cloruro, bromuro, ioduro y cianuro en baños galvanicos	
Fluoruro/ácido fluorhídrico en baños decapantes	EIS F ⁻ -membrana cristalina	
Complejometría Reactivos: EDTA, Complexon® III y IV	Valoraciones de retroceso de exceso de Ba ²⁺ con EDTA	EIS Ca ²⁺ -membrana polimera
	Determinación de Ca ²⁺ y Mg ²⁺ en soluciones acuosas	EIS Ca ²⁺ -membrana polimera
	Determinación de Al, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Fe, Mg, Ni, Pb, Zn (según AB 125)	EIS Cu ²⁺ - membrana cristalina
Tensioactivos en medios no acuosos Hidrocarburos aromáticos y alifáticos, cetonas, gasolina, queroseno, dicloretoano y tricloretoano	Valoración de tensioactivos aniónicos y catiónicos, valoraciones en cloroformo, formulas que contienen aceite tales como lubricantes refrigerantes, aceites de corte y de taladrinas, geles de ducha que contienen aceite, pH < 10	Surfatrode Resistant
	Valoración de tensioactivos aniónicos y catiónicos, valoración de formulas de tensioactivos, productos de lavado, jabones, pH > 10	Sulfatrode refill
Tensioactivos en medios acuosos	Valoración de tensioactivos aniónicos y catiónicos	Electrodo para tensioactivos <<Cationic Susfactant>>
	Valoración de tensioactivos no iónicos Valoración de ingredientes farmacéuticos con tetrafenilborato sódico	Electrodo NIO

E.3 LISTA DE ELECTRODOS PARA MEDICIÓN DE pH BECKMAN³⁴

Sample	Constant Temperature < 60° C		Constant Temperature > 60° C		Sample & Buffer Temperatures Vary	Sample Monitoring Required	Low Maintenance Preferred
	Electrode Pair	Combination	Electrode Pair	Combination	Combination	Electrode Pair	Combination
High Ionic Strength							
Acetic Acid; Other weak Acids and Bases	51 1090/51 1100	51 1080	51 1091/51 1103	51 1060 ³³	51 1070	51 1090/51 1100	51 1050 ¹¹
Brines and Other Concentrated Salt Solutions	51 1090/51 1100	51 1080	51 1091/51 1103	51 1060 ³³	51 1070	51 1090/51 1100	----
Pickling Brines	51 1090/51 1100	51 1081	51 1091/51 1103	51 1061 ¹²	51 1071	51 1090/51 1100	----
Seawater and Sodium Citrate	51 1090/51 1100	51 1080	51 1091/51 1103	51 1060 ³³	51 1070	51 1090/51 1100	----
Low Ionic Strength							
Acid Rains	51 1091/51 1100	51 1070	51 1091/51 1103	51 1070	51 1070	51 1091/51 1100	511050 ¹¹
Boiler Feed Water	51 1091/51 1100	51 1070	51 1091/51 1103	51 1070	51 1070	51 1091/51 1100	----
Distilled Water	51 1091/51 1100	51 1070	51 1091/51 1103	51 1070	51 1070	51 1091/51 1100	----
Tap and Drinking Water	51 1091/51 1100	51 1070	51 1091/51 1103	51 1070	51 1070	51 1091/51 1100	511050 ¹¹
Rain and Well Water	51 1091/51 1100	51 1070	51 1091/51 1103	51 1070	51 1070	51 1091/51 1100	511050 ¹¹
Nonaqueous Media							
Acetone	51 1091/51 1100	----	51 1091/51 1103	----	----	----	----
Acetonitrile	51 1091/51 1100	----	51 1091/51 1103	----	----	----	----
Alcohols	51 1091/51 1100	----	51 1091/51 1103	----	----	----	----
Aromatics	51 1091/51 1100	----	51 1091/51 1103	----	----	----	----
Dioxanes	51 1091/51 1100	----	51 1091/51 1103	----	----	----	----
Ethylene Glycol	51 1091/51 1100	----	51 1091/51 1103	----	----	----	----
Hexanes	51 1091/51 1100	----	51 1091/51 1103	----	----	----	----
Biologicals							
Agar (Liquid)	51 1090/51 1100	51 1081	----	----	----	51 1090/51 1102	----
Proteins	51 1090/51 1100	51 1081	----	----	----	51 1090/51 1100	----
Tris, < 1M	51 1090/51 1100	51 1081	----	----	----	51 1090/51 1100	----
Tris, > 1M	51 1090/51 1100	51 1081	----	----	----	51 1090/51 1100	----
Enzyme Preparations	51 1090/51 1100	51 1081	----	----	----	51 1090/51 1100	----
Suspensions							
Cheese, Spreads	51 1090/51 1102	51 1080	51 1091/51 1104	51 1060 ³³	51 1070	51 1090/51 1102	----
Detergents and Inks	51 1090/51 1100	51 1081	51 1091/51 1103	51 1061 ¹²	51 1071	51 1090/51 1102	----
Diatomac, Earth & Soils	51 1090/51 1102	51 1070	51 1091/51 1104	51 1070	51 1070	51 1090/51 1102	511050 ¹¹
Jams and Jellies	51 1090/51 1100	51 1080	51 1091/51 1103	51 1060 ³³	51 1070	51 1090/51 1102	----
Gelatins	51 1090/51 1102	51 1071	51 1091/51 1104	51 1070	51 1071	51 1090/51 1102	----
Milk	51 1090/51 1100	51 1080	51 1091/51 1103	51 1060 ³³	51 1070	51 1090/51 1102	511050 ¹¹
Paints	51 1090/51 1102	----	51 1091/51 1104	----	----	51 1090/51 1102	----
Sludges and Sturries	51 1090/51 1102	51 8080	51 1091/51 1104	51 1060 ³³	51 1070	51 1090/51 1102	511050 ¹¹
Tomato Products	51 1090/51 1102	51 1080	51 1091/51 1104	51 1060 ³³	51 1070	51 1090/51 1102	----
Emulsions							
Cosmetic Oils and Creams	51 1090/51 1102	51 1081	51 1091/51 1104	51 1061 ¹²	51 1071	51 1090/51 1102	----
Salad Dressings	51 1090/51 1102	51 1081	51 1091/51 1104	51 1061 ¹²	51 1071	51 1090/51 1102	----
Freon Cleaning Agents	51 1090/51 1102	51 1081	51 1091/51 1104	51 1061 ¹²	51 1071	51 1090/51 1102	----
Cutting Oils	51 1090/51 1102	51 1081	51 1091/51 1104	51 1061 ¹²	51 1071	51 1090/51 1102	----
Extreme pH							
Strong Acids, > 0.1 N (< 1 pH)	51 1090/51 1100	----	51 1091/51 1103	----	----	51 1090/51 1102	----
Strong Bases, > 0.1 N (> 13 pH)	51 1090/51 1100	----	51 1091/51 1103	----	----	51 1090/51 1102	----
Surface pH							
Cheese, Solid	----	51 1066	----	51 1066	----	----	----
Papers	----	51 1066	----	51 1066	----	----	----
Hair	----	51 1066	----	51 1066	----	----	----
Skin	----	51 1066	----	51 1066	----	----	----

Notes: For details on each electrode part number, refer to the following pages.

This table references standard size electrodes only; micro and long electrodes can be found on the following pages below the standard electrodes.

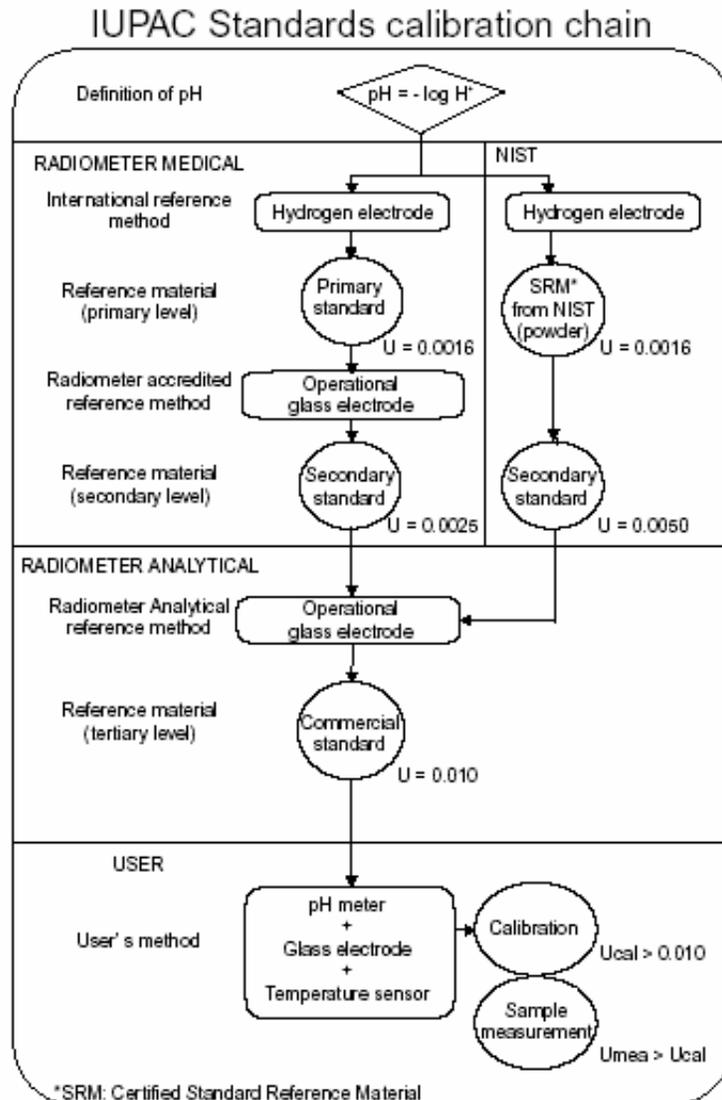
¹¹ 3-in.-1" electrode 511052/511053 with integrated temperature sensor (ATC) may be preferred.

¹² pHRESH electrode 511111 with flow-on-demand may be preferred.

³³ pHRESH electrode 511110 with flow-on-demand may be preferred.

ANEXO F

EJEMPLO DE CARTA DE TRAZABILIDAD DE UNA SOLUCIÓN AMORTIGUADORA DE LA MARCA RADIOMETER ANALYTICAL³¹

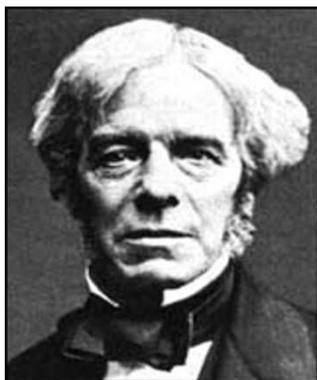


It is compulsory to use a Hydrogen Electrode to certify primary standard solutions. Only a few laboratories in the world such as the National Institute of Science and Technology (USA) and Radiometer A/S (Denmark) have this accreditation. Primary standards are used to calibrate secondary standards, which are too expensive for everyday use. Secondary standards are used by standard solution manufacturers to calibrate their products, making affordable tertiary standard solutions available.

Radiometer Analytical, France 2006. www.radiometer.fr

ANEXO G

PRINCIPALES CIENTÍFICOS RELACIONADOS CON EL ESTUDIO Y DESARROLLO DEL POTENCIÓMETRO Y LA MEDICIÓN DE Ph



MICHAEL FARADAY



SVANTE AUGUST ARRHENIUS



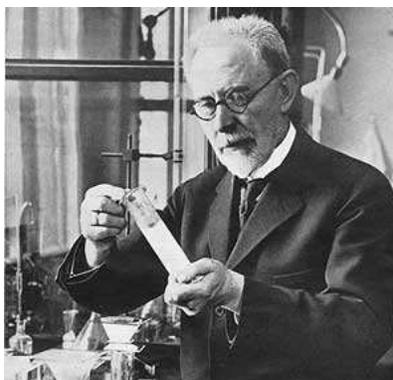
WALTHER NERNST

BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO EN LA MEDICIÓN DE pH



HABER

De izquierda a derecha, sentados: Hevesy, Agnes Petersen y Fritz Haber. Detrás de pie: Niels Bohr, Einar Göntelberg y Johannes N. Brönsted. Foto tomada a la salida del Instituto Politécnico de Copenhague (18 de junio de 1920).



SØREN PETER LAURITZ SØRENSEN



LINDERSTRØM-LANG

BUENAS PRÁCTICAS DE LABORATORIO EN LA MEDICIÓN DE pH



GILBERT N. LEWIS



ARNOLD BECKMAN

NOTAS

NOTAS

NOTAS