

Capacitación SAC

Principios fundamentales de uso y calibración de pHmetros, según norma ISO/IEC 17025



BUENOS AIRES | JUNIO | 2024

Lic. Flavia Berho – SOQyA- INTI

fberho@inti.gob.ar



INTI

Instituto Nacional
de Tecnología Industrial



**Ministerio
de Economía**
República Argentina

**Secretaría de Industria
y Desarrollo Productivo**

Responsable Laboratorio Químico de Efluentes líquidos. (INTI PTM)

* Lic en Ciencias Químicas Flavia
Berho

* fberho@inti.gob.ar.

Tareas generales

- Análisis y caracterización de efluentes líquidos, aguas provenientes de rios, lagunas, arroyos, muestras sólidas (biosólidos, barro, lodos, suelos).
- Organización de Ensayos de aptitud (Ej. Fósforo total en agua de río).
- Asistencia técnica a laboratorios internos o externos en la puesta a punto de métodos de ensayo e incorporación a su SGC (ISO 17025).
- Capacitaciones para el desarrollo de métodos de ensayo, su incorporación al SGC, entre otras.
- Auditora interna 17025



Objetivo



Familiarizar al participante

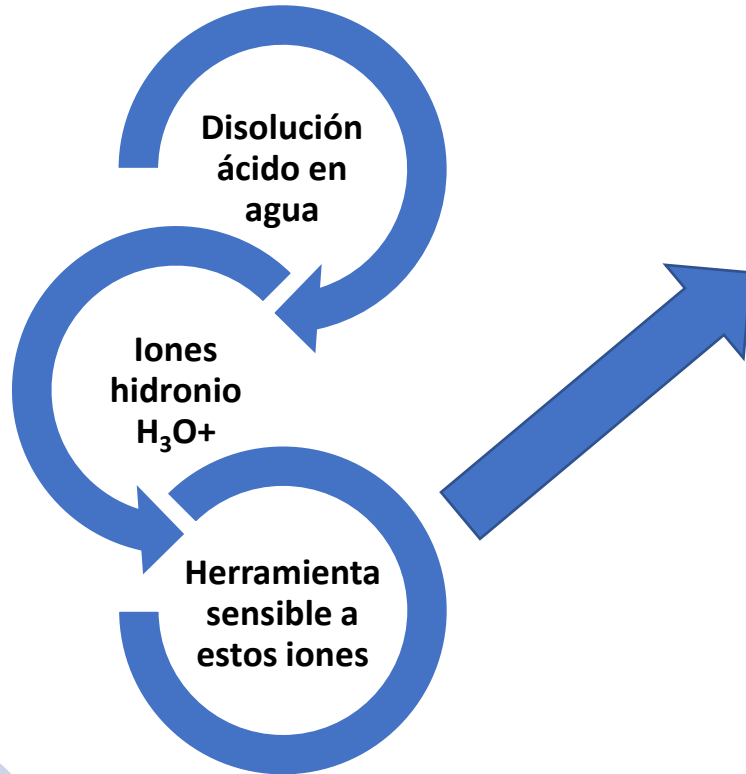
Buen uso y mantenimiento de pHmetros

Calibración, controles, aseguramiento de los resultados

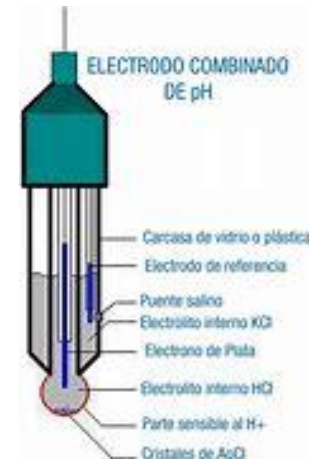
Según
ISO/IEC
17025

1. Fundamento de los pHmetros

Principios básicos de la medición de pH.

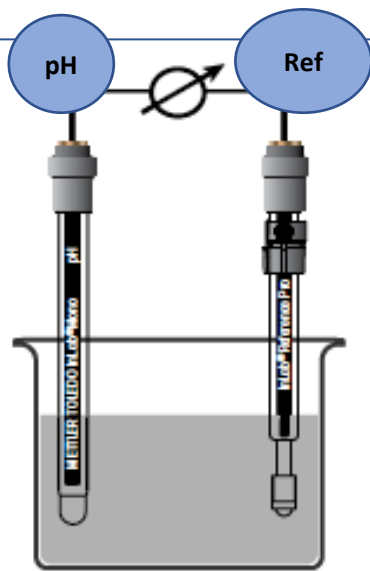


Electrodo de pH



1. Fundamento de los pHmetros

¿Cómo se logra la medición?



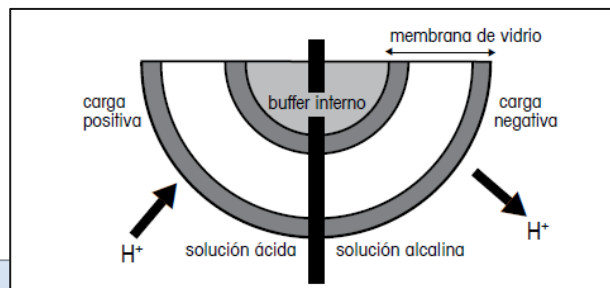
Electrodo pH

Membrana sensible a iones hidronio

Se genera potencial
(depende de la concentración de iones hidronio)

Electrodo Referencia

Genera señal estable de referencia para el electrodo de pH



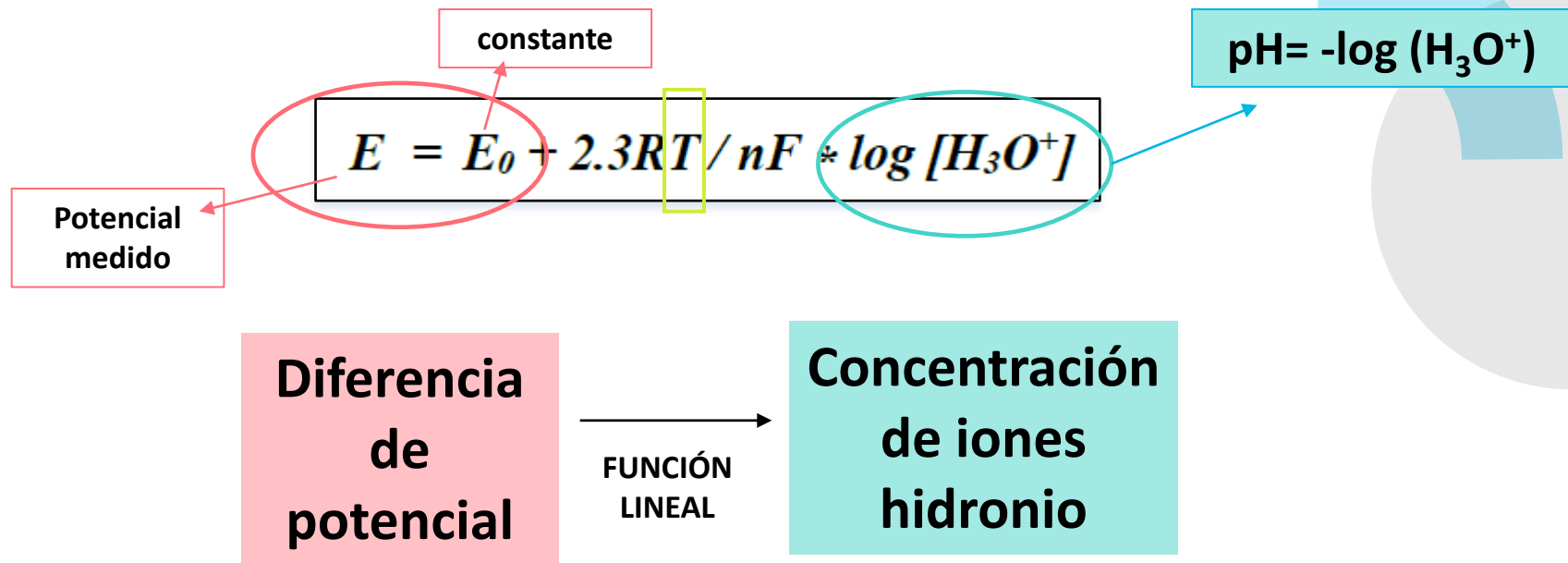
Dif de potencial



VALOR pH MUESTRA

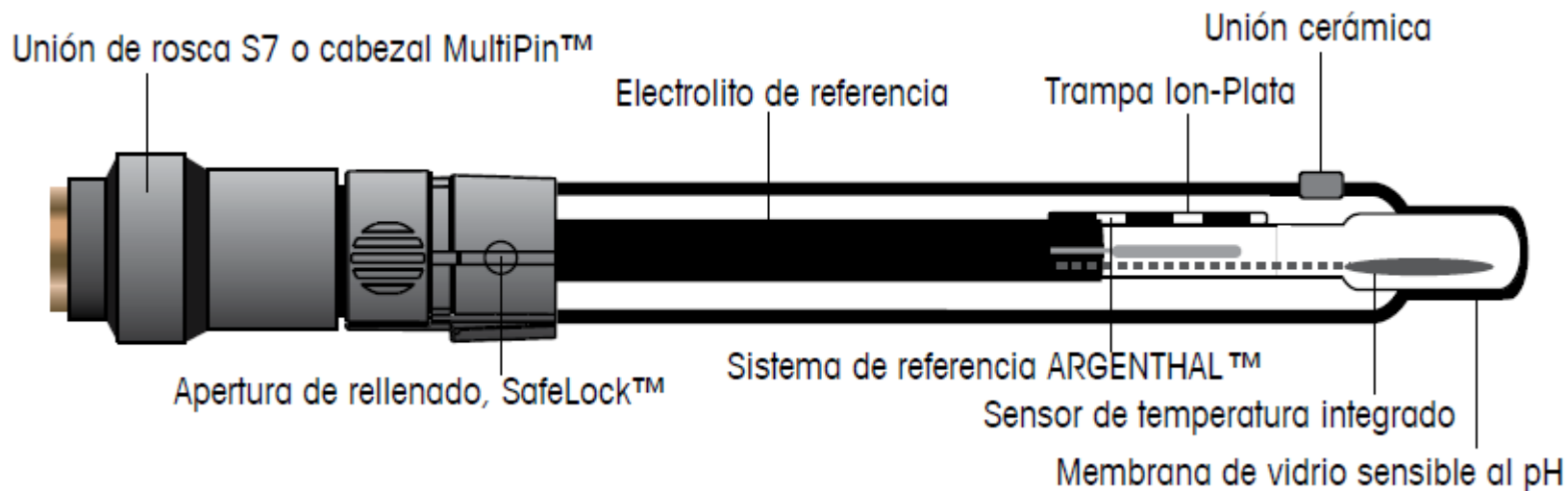
1. Fundamento de los pHmetros

Diferencia de potencial _ Ecuación de Nerst



1. Fundamento de los pHmetros

Electrodos combinados.



1. Fundamento de los pHmetros

Tipos de pHmetros

pHmetros
mesada



Mesada común



Mesada con agitador
incorporado



Mesada y
Campo

1. Fundamento de los pHmetros

Tipos de pHmetros

pHmetros
campo



Campo y
mesada



Campo con sonda de
Temperatura



Campo portátil
sencillo

2. Calibración de pHmetros

Conceptos clave de la calibración_Ecuación Nerst

CURVA

Correlacionar el valor de **mV** del electrodo con el valor de **pH** medido.

$$E = E_0 + 2.3RT / nF * \log [H_3O^+]$$

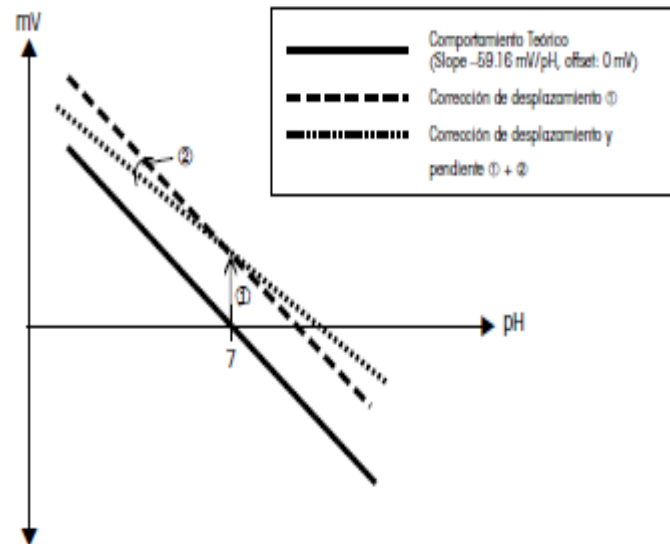
Desplazamiento
(0 mV a pH=7)

pendiente

pH

$$\text{Slope} = \frac{\text{measured slope}}{\text{theoretical slope at } T_{\text{meas}}} \times 100$$

(95-103%)



2. Calibración de pHmetros

Conceptos clave de la calibración_Temperatura

$$E = E_0 + \underbrace{2.3RT / nF * \log [H_3O^+]}$$

pendiente

$$- \frac{2.303 \times R \times T}{n \times F}$$

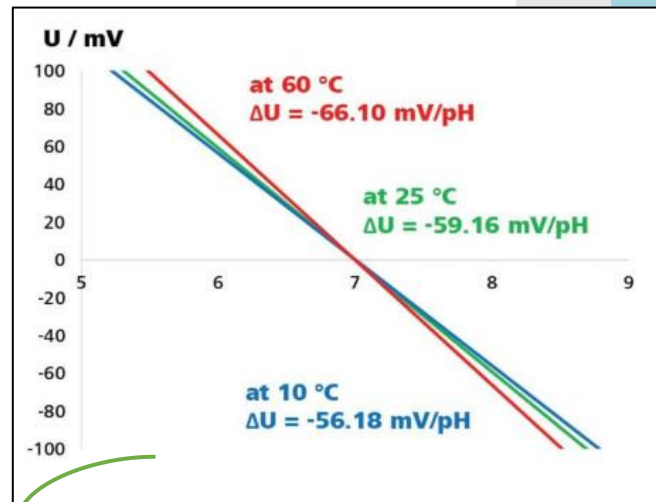
Los medidores de pH modernos corregirán la pendiente de esta variación de temperatura cuando la calibración y la medición no se realicen a la misma temperatura.



T°

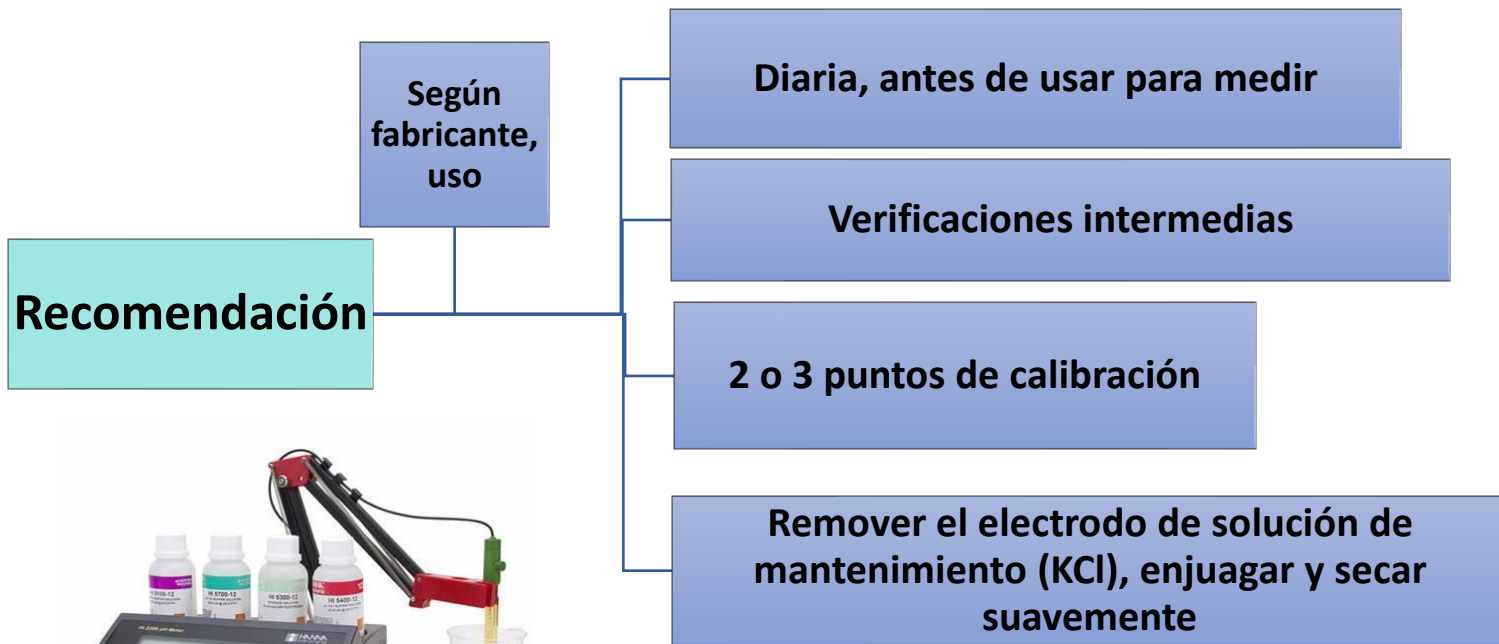


Pendiente



2. Calibración de pHmetros

Conceptos clave de la calibración



2. Calibración de pHmetros

Procedimientos de Calibración_buffers

buffers

De pH conocido

Dejar estabilizar T° cerca del pHmetro

Certificados y trazables al SI

Registrar fecha apertura, cerrar y almacenar correctamente (Tamb, sin luz solar)

No usar directamente en la botella

No usar vencido



2. Calibración de pHmetros

Trazabilidad metrológica y certificados de calibración



Storage: +15°C to +25°C tightly closed in the original container

Expiry date: 2024/02/29

Certified value

**Associated uncertainty, $U=k \cdot u$
($k=2$)**

pH value 4.01

± 0.02 (20°C)

IC: (3,99 ; 4,03)

Metrological traceability:

The pH value of this certified buffer solution is directly traceable to primary certified reference materials characterised by PTB and verified by SRMs from NIST.



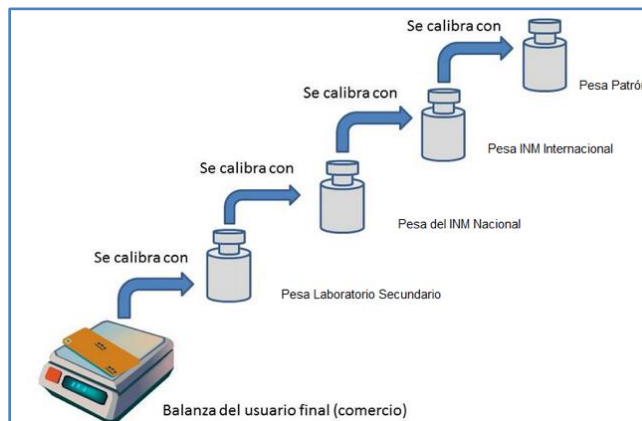
2. Calibración de pHmetros

Trazabilidad metrológica y certificados de calibración



ISO 17025:2017 ITEM 6.5

“El Laboratorio debe establecer y mantener la trazabilidad metrológica de los resultados de sus mediciones...”



3. Uso adecuado de pHmetros

Preparación de muestras y soluciones de calibración



Muestra homogénea

A temperatura ambiente y constante en el mismo ambiente que el pHmetro

Mezclar antes de tomar una alícuota

Agitación constante y suave durante la medición

Diferentes tipos de muestras y situaciones

Diferentes electrodos

3. Uso adecuado de pHmetros

Tomas de mediciones precisas

Verificaciones

Con buffer de pH conocido

Diferentes a los utilizados en la calibración

Comparar el valor medido con el certificado del buffer
→ SESGO

Aceptación: según validación

Replicas muestras

Al menos duplicado

Calcular la diferencia entre replica y comparar con el criterio de aceptación

Cartas de control

Tendencia en el pendiente de calibración

Verificación

Diferencia entre replicas

3. Uso adecuado de pHmetros

Cuidado y mantenimiento de los Equipos

Mantenimiento

- Prolongar la vida útil del electrodo
- Revisar nivel de electrolito líquido, renovar/rellenar con frecuencia

Almacenamiento

- En soluciones acuosas ricas en iones, KCl (3 M)
- Para asegurar la formación de la capa de gel
- Reacción fiable de la membrana

Limpieza

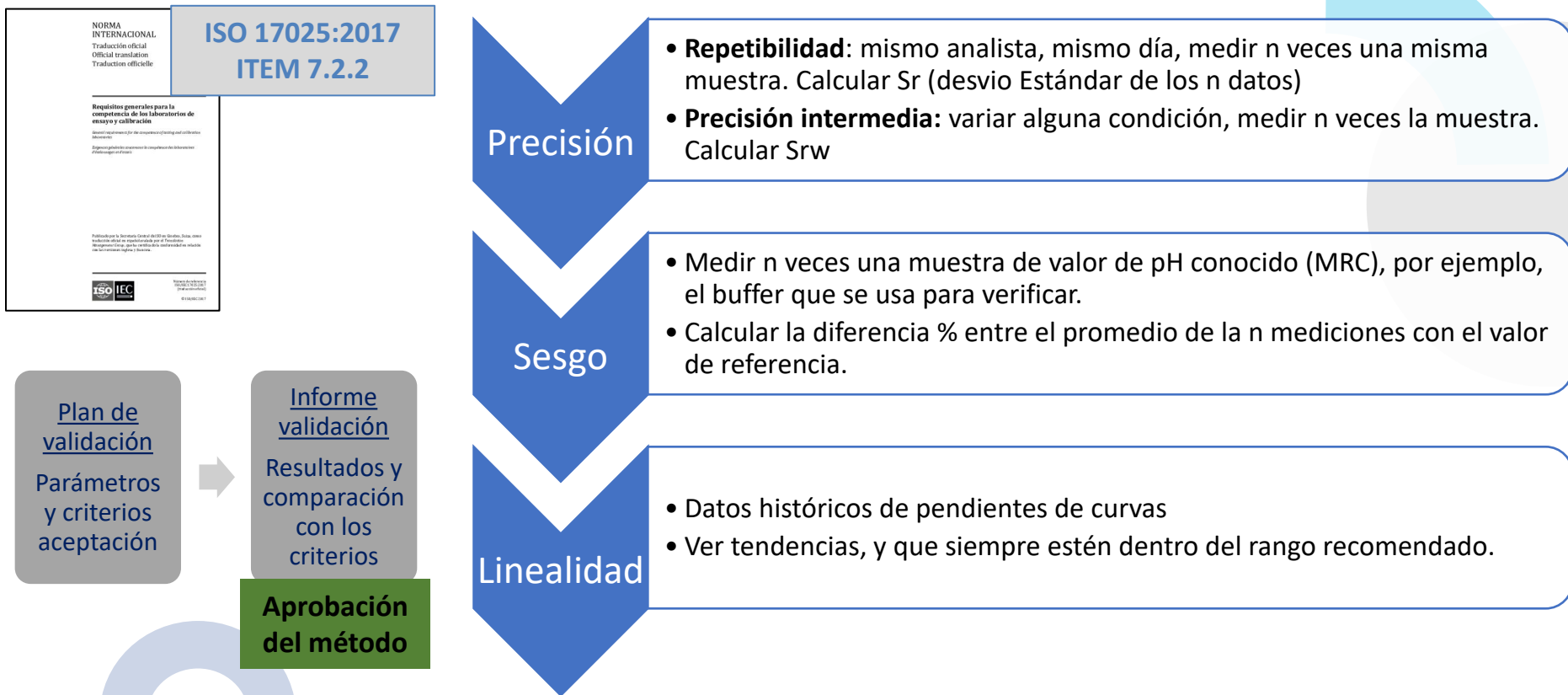
- Enjuagar con agua desionizada luego de cada medición
- No limpiar ni secar con papel

Regeneración

- Sacar una pequeña capa de membrana, dejando la superficie fresca
- Diferentes soluciones: HCl, HF, entre otras. Pocos minutos

4. Control de calidad y buenas prácticas

Validación de métodos de Ensayo



4. Control de calidad y buenas prácticas

Evaluación de Incertidumbre

ISO 17025:2017
ITEM 7.6



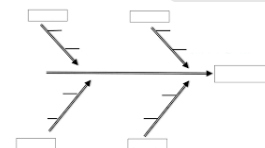
Top down (datos de VM o CCI)

$$u(y) = \sqrt{u^2(b) + u^2(p)}$$

- Combinación cuadrática de los aportes de los parámetros evaluados
- Precisión intermedia (S_{rw})
- Aporte sesgo + Sesgo (si este es significativo y no se corrige, test T-student)
- También se pueden usar datos de EA (Nordtest)

Bottom up
(según ISO/IEC Guide 98-3:2008)

- 1) especificar el mesurando
- 2) identificar las posibles fuentes de incertidumbre
- 3) determinar la incertidumbre de cada fuente
- 4) combinar las incertidumbres estándares

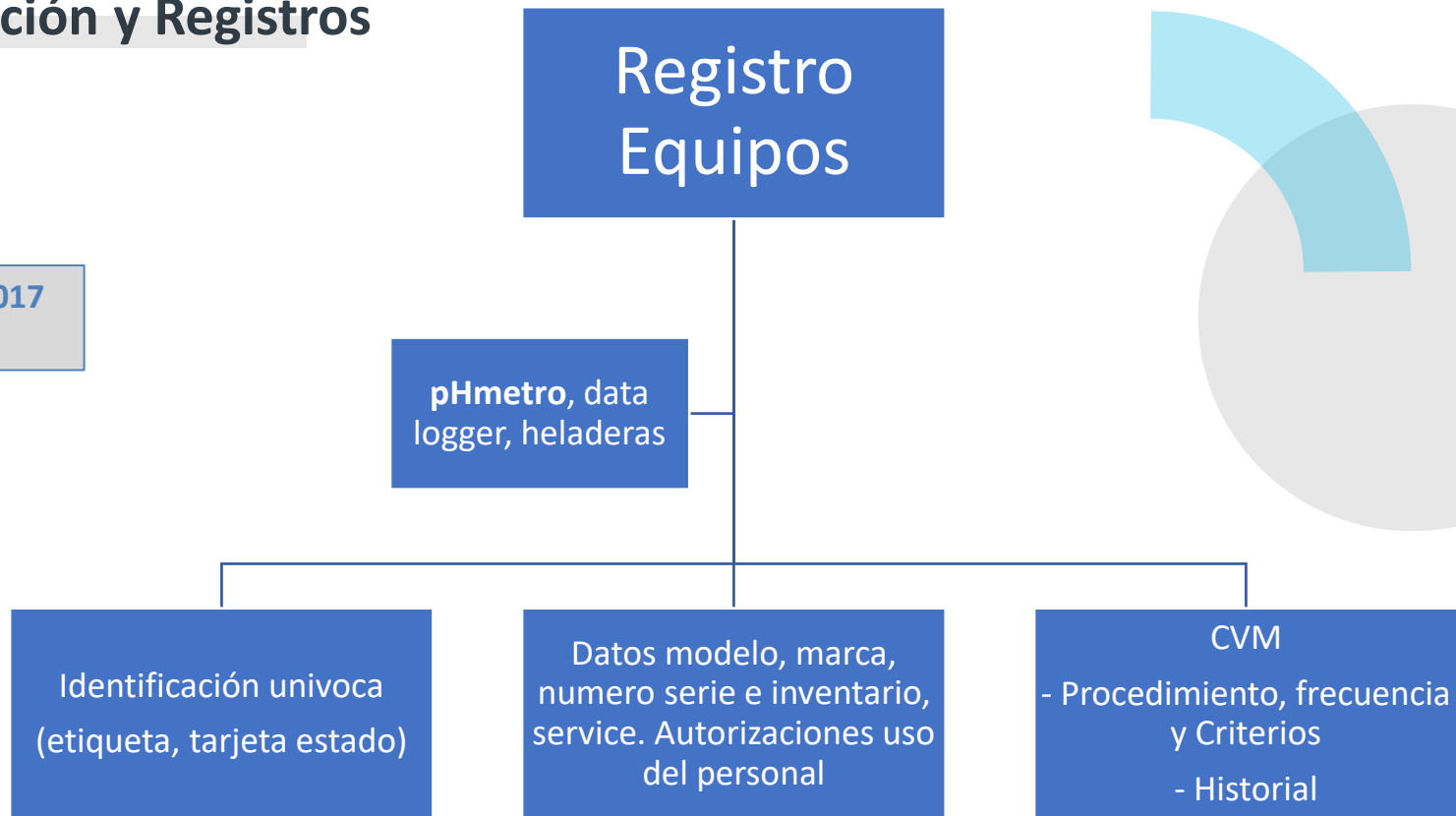


Mas complejo

4. Control de calidad y buenas prácticas

Documentación y Registros

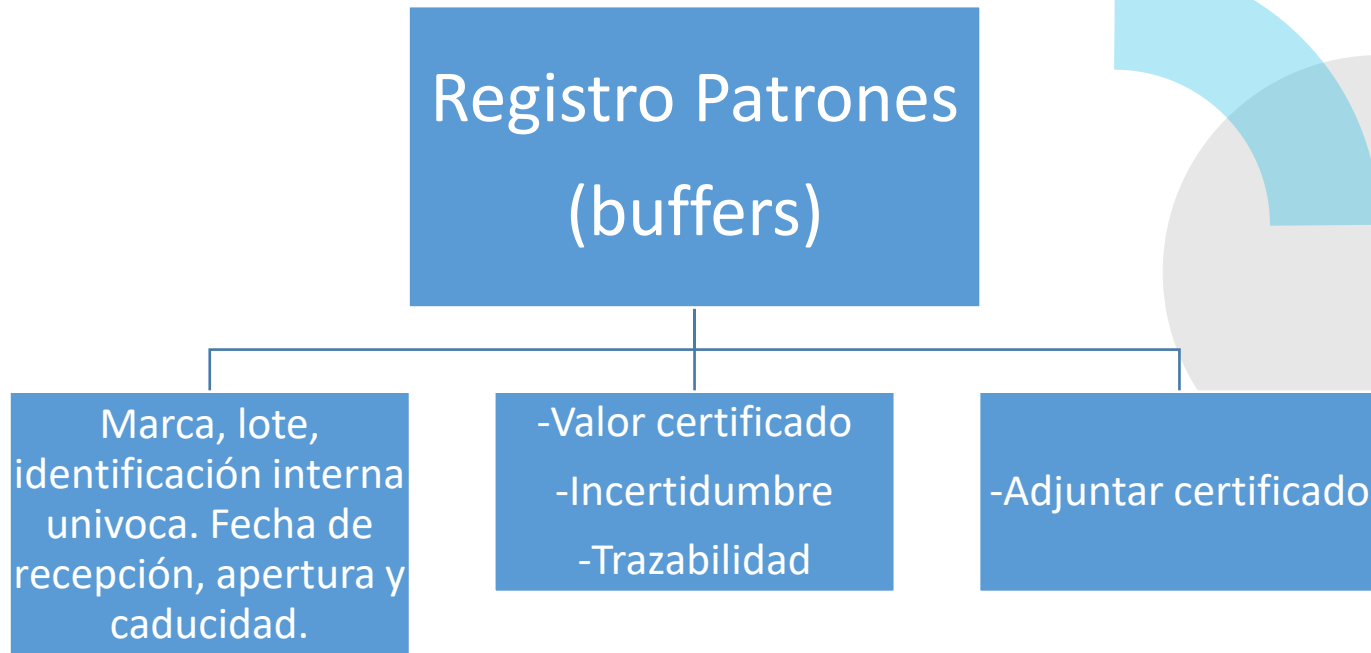
ISO 17025:2017
ITEM 6.4



4. Control de calidad y buenas prácticas

Documentación y Registros

ISO 17025:2017
ITEM 6.4
Equipamiento
ITEM 6.5
Trazabilidad



4. Control de calidad y buenas prácticas

Documentación y Registros

ISO 17025:2017
ITEM 6.3.3

Condiciones ambientales



Medición y almacenamiento de buffers a T° ambiente controlada



Almacenamiento de muestra, ejemplo muestras de aguas, efluentes, hasta su medición en heladera controlada



Data logger para monitorear las condiciones de temperatura ya sea en el espacio de almacenamiento de buffers, espacio donde se realiza la medición.



4. Control de calidad y buenas prácticas

Documentación y Registros

ISO 17025:2017
ITEM 6.4.13

CALIBRACIÓN

Buffers (lote,
valor
certificado)

Temperatura
Pendiente
(cumple con los
requisitos)

Información propia del equipo, se recomienda registrar en formulario propios del equipo.
Pueden servir para hacer seguimiento de tendencias (al estilo grafico de control)

VERIFICACIONES INTERMEDIAS

Buffer elegido
(lote, valor
certificado)

Evaluar si
cumple con el
criterio de
aceptación

Se pueden hacer en este caso dos tipos de registros:

- En el mismo formulario de resultados de muestras, como control de calidad
- Verificaciones históricas del equipo para evaluar su sesgo en el tiempo.

Documentación y Registros

Aseguramiento de la validez de los resultados (7.7)

Con gráficos de control



Replicas

4. Control de calidad y buenas prácticas

Documentación y Registros

ISO 17025:2017
ITEM 7.5

REGISTROS TÉCNICOS

Registros
primarios

- Cuaderno propio del analista o uno general para el ensayo en particular
- Foliado, firmas, con revisión de datos (aseguramiento de la validez de los resultados 7.7.1.i)

Formularios
asociados al
PE

- Información de la muestra
- Fecha medición
- QC (calibración, verificación)
- Resultados
- Doble chequeo de pasaje de datos, aprobación por parte de responsable o personal competente

INFORME DE
RESULTADOS
(ISO 17025; 7.8)

PERSONAL (ISO 17025 ; 6.2)
-Autorizaciones (uso equipo,
realizar ensayo, validación,
revisión de resultados, etc)



MUCHAS GRACIAS

- 
-  INTIArg
 -  @INTIargentina
 -  INTI
 -  @intiargentina
 -  canalinti



INTI

Instituto Nacional
de Tecnología Industrial



**Ministerio
de Economía**
República Argentina

**Secretaría de Industria
y Desarrollo Productivo**