

**Universidad de Guadalajara
Centro Universitario de los Lagos**



**"Análisis y Modelado de Parámetros Biocinéticos de Lodos Activados
Provenientes de la Planta Municipal de Tratamiento de Aguas
Residuales de Lagos de Moreno"**

Tesis para obtener el Título de Ingeniero Bioquímico

Presenta:
Luis David Rodríguez Centeno

Director de Tesis:
M. en C. Gabriela Camarillo Martínez

Lagos de Moreno, Jal. 16 de agosto de 2023

Índice

Índice de figuras	i
Índice de cuadros	ii
Resumen	iii
1 Introducción	1
2 Antecedentes	2
2.1 Aguas residuales	2
2.2 Características de las aguas residuales	4
2.2.1 Características Físicas	4
2.2.2 Características Químicas	4
2.3 Muestreo	4
2.4 Tratamiento de aguas residuales	4
2.4.1 Tratamientos biológicos	4
2.5 Lodos Activados	4
2.5.1 Organismos presentes en los lodos activados	5
2.5.2 Flóculos	5
2.5.3 Bulking filamentoso	5
3 Planteamiento del problema	6
4 Justificación	7
5 Objetivos	8
5.1 Objetivo general	8
5.2 Objetivos particulares	8
6 Materiales	9
7 Resultados	10
8 Discusión	11
9 Conclusiones	12

10 Perspectivas	13
Referencias	14
Anexos	I
Siglas	XXXII
Glosario	XXXIII

Índice de figuras

Índice de cuadros

Resumen

1 Introducción

2 Antecedentes

2.1 Aguas residuales

Las aguas residuales pueden estar constituidas por diversos constituyentes; dentro de los cuales se destacan los físicos, químicos y biológicos (Crites y Tchobanoglous, 2000). Es importante caracterizar los distintos tipos de aguas residuales antes de comenzar con algún proceso para la remoción de contaminantes.

Las aguas residuales son todas aquellas que, una vez son desechadas por cualquier actividad humana o provenientes de precipitaciones, son vertidas a un sistema de alcantarillado para su posterior tratamiento, o en los casos más comunes, son liberadas directamente en algún cuerpo de agua o sobre una superficie de terreno cualquiera. Según sea el caso de uso que recibe el agua es como se clasifica, siendo los principales: aguas residuales domésticas, aguas residuales industriales, aguas pluviales, aguas residuales de origen pecuario y agrícola; y por último las aguas residuales de origen minero-metalúrgico. Antes de ser vertidas en algún cuerpo de agua o suelo, estas deben ser acondicionadas de acuerdo con la normalidad presente en cada país. La misión de estas normativas es mantener una estabilidad en los diferentes ecosistemas, así como el de reducir el número de afecciones a la salud de la población en general (Lazcano Carreño, 2016; Martínez Delgadillo, 1999).

Cabe destacar a este tema que, en la mayoría de países subdesarrollados, la aplicación de estas normativas rara vez se cumplen, resultando en problemas ambientales y de salud graves. La aparición de nuevas industrias locales artesanales y fabricas clandestinas no reguladas provocan un aumento en la cantidad de contaminantes disueltos, entre los cuales, gran parte son metales pesados y/o compuestos de difícil degradación Tchobanoglous et al. (2003). Este problema se exagera cuando no se cuentan con sistemas de tratamiento para las aguas negras generadas por la población, contaminando las distintas fuentes de agua potable de la cuenca en cuestión.

Aguas residuales domésticas

Esta categoría se encuentra conformada por todo aquel flujo de agua proveniente de los hogares. Entre los principales constituyentes se incluyen heces y orina de la población; desechos de mascotas, residuos orgánicos producidos por actividades culinarias, desechos de lavandería.

Aguas residuales municipales

Este tipo de aguas provienen de la mezcla de los efluentes domésticos, de las distintas actividades realizadas en las áreas urbanas (oficinas, tiendas, centros comerciales, restaurantes, actividades recreativas, etc.) y de las pequeñas industrias locales, las cuales aumentan la cantidad de contaminantes y sustancias indeseadas que dificultan su tratamiento mediante sistemas convencionales aplicados a pequeñas comunidades (Lazcano Carreño, 2016).

Aguas residuales industriales

Este tipo de aguas provienen de las grandes industrias, a diferencia de las anteriores, estas se caracterizan por estar fuera de las zonas pobladas y debido a su alto contenido en partículas recalcitrantes, estas deben de recibir un tratamiento previo a ser vertidas a los sistemas de alcantarillado público. generalmente cuentan con un número elevado de metales pesados, pH extremo, altos niveles de materia orgánica, solventes y sustancias tóxicas (Lazcano Carreño, 2016).

Aguas residuales agropecuarias o agroindustriales

Son todos aquellos flujos de agua provenientes de cualquier actividad agrícola y pecuaria. Se encuentran constituidas por una gran cantidad de materia orgánica proveniente del estiércol y purines de los animales, residuos derivados del uso de pesticidas, fertilizantes y residuos farmacéuticos de uso veterinario (Lazcano Carreño, 2016).

Aguas residuales de origen minero-metalúrgico

Los efluentes provenientes de la actividad minera son considerados los más tóxicos debido a su alto contenido en metales pesados como el plomo, mercurio, cadmio y zinc; además de metaloides antimonio y el arsénico. En países donde la mayor parte de las regulaciones son ignoradas o no son tan estrictas, la cantidad de estos elementos tóxicos supera con creces los límites máximos permitidos, dificultando aún más el tratamiento por medios convencionales. Debido a su alto número en compuestos abióticos, es necesario que este tipo de afluentes reciban un tratamiento anterior a la entrada de cualquier sistema de tratamiento biológico (Lazcano Carreño, 2016).

Aguas pluviales

Aquellas aguas provenientes de las precipitaciones que terminan en las alcantarillas logran disminuir la carga orgánica que hay en el desagüe, sin embargo, el cambio en las concentraciones produce variaciones en las características fisicoquímicas del agua. Otro aspecto que se debe tomar en cuenta al momento de diseñar un sistema de alcantarillado y de tratamiento es el aumento en los caudales durante el temporal de lluvia (Lazcano Carreño, 2016).

2.2 Características de las aguas residuales

El

2.2.1 Características Físicas

Sólidos

Uno de los principales componentes físicos presentes en las aguas residuales son los materiales sólidos dispersos por todo el afluente. El tamaño de estas partículas puede variar desde cabellos hasta materiales coloidales.

2.2.2 Características Químicas

2.3 Muestreo

2.4 Tratamiento de aguas residuales

2.4.1 Tratamientos biológicos

El uso de organismos vivos con el fin de reducir la cantidad de materia orgánica presente en las aguas negras se remonta a finales del siglo 19 y principios del 20 en Inglaterra,...

A consecuencia de el desarrollo de las grandes ciudades, el uso de sistemas biológicos fue adquiriendo más usos a parte de la remoción de materia orgánica. Entre estos nuevos usos se destacan la nitrificación de aguas con alto contenido de nitrógeno amoniacal, la desnitrificación

Procesos biológicos de cultivo en suspensión

Procesos biológicos de soporte sólido

2.5 Lodos Activados

Dentro de los procesos basados en cultivo de microorganismos en suspensión, uno de los más importantes, y a su vez mas utilizados, es el que involucra la utilización de lodos activados como agentes reductores de la carga orgánica presente en el afluente a tratar.

2.5.1 Organismos presentes en los lodos activados

2.5.2 Flóculos

2.5.3 Bulking filamentoso

3 Planteamiento del problema

4 Justificación

5 Objetivos

5.1 Objetivo general

Establecer los parámetros cinéticos de crecimiento, degradación de sustrato, producción de biomasa y consumo de oxígeno óptimos para la remoción de contaminantes que permiten el diseño de sistemas más eficientes y la reducción de los costos de operación, empleando distintas fuentes de alimentación (aguas sintéticas y aguas crudas) a escala de laboratorio utilizando lodos activados.

5.2 Objetivos particulares

1. Calcular las constantes de crecimiento microbiano de manera experimental de lodos provenientes de una planta de tratamiento en función
2. Comparar las diferencias que se generan empleando agua residual de constituyentes conocidos frente a un afluente real.
3. Simular el proceso de remoción de contaminantes utilizando las herramientas presentes en el programa MATLAB® y las constantes que se generan en el proceso.

6 Materiales

7 Resultados

8 Discusión

9 Conclusiones

10 Perspectivas

Referencias

- Crites, R. y Tchobanoglous, G. (2000). *Tratamiento de aguas residuales en pequeñas poblaciones*. McGraw-Hill Interamericana, S.A., 1a edición.
- Lazcano Carreño, C. A. (2016). *Biotecnología ambiental de aguas y aguas residuales*. Ecoe Ediciones, 2da edición.
- Martínez Delgadillo, S. A. (1999). *Parámetros de diseños de sistemas de tratamiento de aguas residuales: métodos experimentales*. Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Azcapotzalco, División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Energía, 1a edición.
- Tchobanoglous, G., Burton, F. L., y Stensel, H. D. (2003). *Wastewater Engineering Treatment & Reuse*. McGraw-Hill Series in Civil and Environmental Engineering. McGraw-Hill, 6ta edición.

Anexos

Prueba de pH Norma Mexicana NMX-AA-008-SCFI-2000

NMX-AA-008-SCFI-2000

**ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DEL pH - MÉTODO DE
PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-008-1980)**

WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF pH - TEST METHOD

NMX-AA-008-SCFI-2000

CDU: 631.879

CANCELA A LA
NMX-AA-008-1980

ANÁLISIS DE AGUA - DETERMINACIÓN DEL pH - MÉTODO DE PRUEBA (CANCELA A LA NMX-AA-008-1980)

WATER ANALYSIS - DETERMINATION OF pH - TEST METHOD

0 INTRODUCCIÓN

Conceptualmente, el pH en fase acuosa se define como el logaritmo negativo de la actividad del ion hidronio (protón hidratado, H^+): $pH = -\log a_{H^+}$. De esta definición no puede inferirse directamente el procedimiento de medición de esta magnitud debido a que no es posible determinar de manera experimental la actividad de iones individuales.

Por acuerdo internacional se define la diferencia de pH entre dos disoluciones X y P de manera "operacional", esto es, con base en la operación o procedimiento para realizar experimentalmente la determinación. Para ello, se mide la fuerza electromotriz (fem), E, de las dos celdas siguientes, con el mismo electrodo de referencia, el mismo puente salino de KCl y en las mismas condiciones de temperatura y de presión del gas hidrógeno:

- (I) Electrodo de referencia | KCl, $c \geq 3,5$ m °Disolución X | H_2 | Pt fem = E(X)
- (II) Electrodo de referencia | KCl, $c \geq 3,5$ m °Disolución P | H_2 | Pt fem = E(P)

El símbolo " ° " representa una unión líquida y " | " representa una interfase.

El pH de la disolución X, pH(X), se relaciona por definición con el de la disolución patrón de referencia, pH(P), mediante la relación⁽¹⁾:

$$pH(X) = pH(P) + \frac{E(P) - E(X)}{(RT/F) \ln 10}$$



donde:

- E(X), E(P) es la fuerza electromotriz de las celdas (I) y (II) respectivamente, expresada en volt;
 R es la constante universal de los gases = $8,314\ 33\ \text{J mol}^{-1}\ \text{K}^{-1}$;
 T es la temperatura absoluta = $[t(^{\circ}\text{C}) + 273,15]\ \text{K}$, y
 F es la constante de Faraday = $96\ 487\ \text{C mol}^{-1}$.

Puesto que el coeficiente (RT/F) tiene la dimensión de diferencia de potencial, pH es un número puro (¡no es una concentración!).

Esta definición presupone que el potencial de unión líquida es el mismo entre el puente salino y cualesquiera de las disoluciones X y P, o sea que el potencial residual de unión líquida, es igual a cero y que la respuesta del electrodo indicador (electrodo de hidrógeno) obedece la ley de Nernst.

Con base en esta definición, el pH de una disolución problema X, pH(X), se determina sin ambigüedad después de asignar un valor de pH, para cada temperatura, a una o varias disoluciones patrón de referencia. Ello se realiza mediante una celda sin unión líquida e involucra un convenio relativo a un cálculo de coeficiente de actividad iónica.

Con base en la definición "operacional" anterior, cada país establece su escala de pH por selección de una o varias disoluciones patrón primario de pH. Las escalas más comúnmente utilizadas son las del NIST en E. U. (National Institute of Standards and Technology) que utiliza siete patrones primarios y la escala de la British Standards en el Reino Unido que se basa solamente en el biftalato de potasio como único patrón de referencia de pH.

La determinación rutinaria del pH se realiza de manera electrométrica con el electrodo de vidrio comercial en lugar del electrodo de hidrógeno considerado en las celdas (I) y (II) y un electrodo de referencia comercial.

A una temperatura especificada, la determinación del pH proporciona un valor característico relacionado con el nivel de acidez intrínseca de la disolución examinada.

Por el procedimiento de asignación del valor de pH a las disoluciones patrón, pH(P), se puede considerar que el pH de una disolución es un número representativo de la actividad del ión hidronio y en disoluciones cuyas concentraciones en electrólitos sean más pequeñas que 0,01 M, el valor del pH difiere poco del logaritmo del valor numérico de la concentración de protones hidratados, expresada en mol L^{-1} .



El valor de pH de las disoluciones acuosas es de gran importancia en la industria para definir la calidad de las mismas. Este valor se requiere para calcular el índice de Langelier que permite evaluar la agresividad o el poder incrustante del agua.

El valor de pH es un parámetro regulado por límites máximos permisibles en descargas de aguas residuales al alcantarillado o a cuerpos receptores, también es un parámetro de calidad del agua para usos y actividades agrícolas, para contacto primario y para el consumo humano.

1 OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACIÓN

Esta norma mexicana establece el método de prueba para determinar pH en aguas naturales, residuales y residuales tratadas.

2 REFERENCIAS

Para la correcta aplicación de esta norma se deben consultar las siguientes normas mexicanas o las que las sustituyan:

NMX-AA-007-SCFI-2000	Análisis de agua - Determinación de la temperatura en aguas naturales y residuales - Método de prueba.
NMX-AA-093-SCFI-2000	Análisis de agua - Determinación de la conductividad eléctrica - Método de prueba.

3 PRINCIPIO

El método se fundamenta en la existencia de una diferencia de potencial entre las dos caras de una membrana de vidrio, expuestas a disoluciones acuosas que difieren en su valor de pH. En primera aproximación, a temperatura constante, la magnitud de esta diferencia de potencial es directamente proporcional a la diferencia de pH entre dichas disoluciones.

En este método, se efectúa la determinación electrométrica del pH con base en la definición operacional antes expuesta. Sin embargo, en lugar de utilizar el electrodo



de hidrógeno, se utiliza el electrodo de membrana de vidrio y un electrodo de referencia comercial. Debido a que el electrodo de vidrio y los electrodos de referencia comerciales tienen un comportamiento imperfecto, es preciso calibrar el dispositivo de determinación del pH con dos disoluciones patrón. Para ello, se sumergen los electrodos sucesivamente en dos disoluciones patrón operacional de pH, P_1 y P_2 , a la misma temperatura que la disolución problema y seleccionadas de forma que el pH esperado para la disolución problema, $pH(X)$, satisfaga la relación: $pH(P_1) < pH(X) < pH(P_2)$:

Electrodo de referencia Disolución P_1 Electrodo de vidrio	(fem = $E(P_1)$)
Electrodo de referencia Disolución P_2 Electrodo de vidrio	(fem = $E(P_2)$)

La calibración consiste en efectuar los ajustes apropiados del medidor de pH para que las lecturas proporcionadas por dicho equipo, sean las mismas que los valores de pH asignados a los patrones operacionales utilizados. Este procedimiento de calibración permite compensar las deficiencias de respuesta del electrodo de vidrio.

Para determinar el pH de la disolución problema, se sumergen los mismos electrodos ya calibrados en dicha disolución:

Electrodo de referencia comercial || Disolución X || Electrodo de vidrio (fem = $E(X)$)

El medidor de pH correctamente calibrado permite obtener el valor de pH por lectura directa asumiendo:

- Que existe una relación lineal entre pH y E en el intervalo de pH definido por P_1 y P_2 ,
- Que el potencial de unión líquida es el mismo para las disoluciones patrón operacional de pH y la disolución problema. En estas condiciones, la relación entre el valor de pH de la disolución problema y el de las disoluciones patrón es:

$$pH(X) = pH(P_1) + \frac{E(X) - E(P_1)}{E(P_2) - E(P_1)} (pH(P_2) - pH(P_1))$$

Esta relación que corresponde a una determinación del pH de la disolución problema por interpolación entre los valores de las disoluciones patrón utilizadas, no requiere



que la respuesta del electrodo de vidrio obedezca la ley de Nernst. Sin embargo, se recomienda que la eficiencia electromotriz del electrodo no sea menor que el 95%.

4 DEFINICIONES

Para los propósitos de esta norma se establecen las siguientes definiciones:

4.1 Aguas naturales

Se define como agua natural el agua cruda, subterránea, de lluvia, de tormenta, residual y superficial.

4.2 Aguas residuales

Las aguas de composición variada provenientes de las descargas de usos municipales, industriales, comerciales, agrícolas, pecuarias, domésticos y similares, así como la mezcla de ellas.

4.3 Bitácora

Cuaderno de laboratorio debidamente foliado e identificado. En el cual los analistas anotan todos los datos de los procedimientos que siguen en el análisis de una muestra, así como todas las informaciones pertinentes y relevantes a su trabajo en el laboratorio. Es a partir de dichas bitácoras que los inspectores pueden reconstruir el proceso de análisis de una muestra tiempo después de que se llevó a cabo.

4.4 Calibración

Conjunto de operaciones que establecen, bajo condiciones específicas, la relación entre los valores de una magnitud indicados por un instrumento o sistema de medición, o los valores representados por una medida materializada y los valores correspondientes de la magnitud, realizados por los patrones, efectuando una corrección del instrumento de medición para llevarlo a las condiciones iniciales de funcionamiento.

4.5 Calibración inicial

El análisis de un mínimo de tres concentraciones distintas de estándares de los analitos de interés. Una concentración deberá estar cerca del límite de detección del método (LDM) y otra cercana al límite del intervalo lineal del método (LIL).



4.6 Deriva

Es el cambio lento y no aleatorio de la diferencia de potencial entre el electrodo de vidrio y el de referencia, observado cuando los electrodos permanecen sumergidos en una misma disolución de composición y temperatura invariables.

NOTA.- La deriva puede tener su origen en la variación del potencial de unión líquida del electrodo de referencia, en el potencial de asimetría del electrodo de vidrio o en la inestabilidad de la electrónica del medidor potenciométrico.

4.7 Descarga

Acción de verter, infiltrar o depositar o inyectar aguas residuales a un cuerpo receptor en forma continua, intermitente o fortuita, cuando éste es un bien del dominio público de la Nación.

4.8 Desviación estándar experimental

Para una serie de n mediciones del mismo mensurando, es la magnitud s que caracteriza la dispersión de los resultados, dado por la fórmula:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

En donde x_i es el resultado de la i -ésima medición y \bar{x} es la media aritmética de los n resultados considerados.

4.9 Diferencia de potencial de unión líquida

Es la diferencia de potencial que existe cuando se ponen en contacto dos disoluciones electrolíticas de composiciones diferentes.

Nota: La magnitud de esta diferencia de potencial depende de las velocidades relativas de difusión de todas las especies iónicas de cada lado de la unión líquida. Es frecuente encontrar diferencias de potencial de unión líquida de varias decenas de



mV. Una forma de reducir esta diferencia de potencial consiste en utilizar un electrólito como KCl con elevada concentración (> 3,5 M) en una de las disoluciones involucradas en la unión líquida

4.10 Disolución patrón del valor de referencia de pH:

Disolución acuosa de monohidrógeno ftalato de potasio cuya concentración es igual a 0,05 mol kg⁻¹ de agua. Su valor asignado de pH, mediante mediciones en celda sin unión líquida, constituye el valor de referencia para la definición de los valores de pH en el intervalo de temperatura de 0 a 95° C.

4.11 Disoluciones operacionales patrón de pH

Disoluciones cuyos valores de pH se asignaron por el método de la celda operacional, con unión líquida, con referencia a los valores del patrón de referencia de pH (ver inciso 4.15) a cada temperatura en el intervalo 0°C a 95°C.

4.12 Disoluciones patrón primario de pH

Disoluciones acuosas de seis sustancias amortiguadoras de referencia seleccionadas, a las que los valores de pH han sido asignados en el intervalo de temperatura de 0 a 95°C, por mediciones con celdas sin unión líquida.

4.13 Dispositivo de determinación del pH

Es el dispositivo constituido por el medidor de pH con el electrodo combinado conectado o con el par electrodo de vidrio y electrodo de referencia externo, conectados, de conformidad con las indicaciones de los fabricantes de los equipos y electrodos.

4.14 Eficiencia electromotriz del electrodo de vidrio

A una temperatura especificada, se define como el cociente:

$$\beta_e = \frac{E_X - E_S}{E_X' - E_S'}$$

donde

$E_X - E_S$ son los valores de la fuerza electromotriz del montaje electrodo de vidrio-electrodo de calomel sumergido en las disoluciones X y S respectivamente,



y $E_X' - E_S'$ son los valores de fuerza electromotriz observados cuando se sustituye el electrodo de vidrio por el de hidrógeno.

NOTA.- La eficiencia electromotriz es aproximadamente igual a la pendiente aparente determinada con los medidores de pH modernos cuando se utilizan dos disoluciones patrón de referencia de pH. Cuando la eficiencia electromotriz de un electrodo de vidrio, expresada como valor porcentual, es menor que 95%, el electrodo debe ser reactivado y si no se obtienen resultados satisfactorios, el electrodo debe descartarse.

4.15 Electrodo de referencia (externo)

Electrodo que mantiene un potencial virtualmente invariable en condiciones de realización de mediciones electroquímicas.

4.16 Electrodo de vidrio combinado

Electrodo de vidrio que incorpora en su cuerpo el electrodo de referencia externo, generalmente contenido en un tubo concéntrico con el del electrodo de vidrio.

4.17 Electrodo de vidrio para pH

Electrodo cuyo potencial depende del pH de la disolución en la que se sumerge, constituido por un tubo de vidrio de alta resistencia cuya extremidad es de vidrio especial en forma de bulbo o de cualquier otra forma apropiada, que contiene una disolución interna de pH invariable en la que se encuentra sumergido un electrodo interno de referencia.

4.18 Electrodo interno de referencia

Electrodo de referencia contenido dentro del electrodo de vidrio (ver inciso 4.22).

4.19 Error aleatorio

Resultado de una medición menos la medida que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones de repetibilidad.

4.20 Error de medición

Resultado de un mensurando menos un valor verdadero del mensurando o un valor convencionalmente verdadero.

4.21 Error del electrodo de vidrio



Desviación de la respuesta en potencial del electrodo de vidrio con respecto al electrodo de hidrógeno.

NOTA.- El error más común es el causado por los iones sodio en disoluciones alcalinas, el cual se considera positivo por convención. Otro error se observa generalmente en disoluciones de $\text{pH} < 1$.

4.22 Error relativo

Error de medición dividido por un valor verdadero o convencionalmente verdadero del mensurando.

4.23 Error sistemático

Medida que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones de repetibilidad menos un valor verdadero del mensurando.

4.24 Exactitud

Proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y un valor verdadero del mensurando.

4.25 Material de referencia

Material o sustancia en el cual uno o mas valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición, o para asignar valores a los materiales.

4.26 Material de referencia certificado

Material de referencia, acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece la trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad, y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.

4.27 Medición

Conjunto de operaciones que tiene por objeto determinar el valor de una magnitud.

4.28 Medidor de pH



Voltímetro de alta impedancia de entrada ($Z > 10^{12}$) cuya lectura de potencial se expresa directamente en unidades de pH.

4.29 Mensurando

Magnitud particular sujeta a medición.

4.30 Muestra simple

La que se tome en el punto de descarga, de manera continua, en día normal de operación que refleje cuantitativa y cualitativamente él o los procesos más representativos de las actividades que generan la descarga, durante el tiempo necesario para completar cuando menos, un volumen suficiente para que se lleven a cabo los análisis necesarios para conocer su composición, aforando el caudal descargado en el sitio y en el momento de muestreo.

4.31 Parámetro

Variable que se utiliza como referencia para determinar la calidad del agua.

4.32 Patrón (de medición)

Material de referencia, instrumento de medición, medida materializada o sistema de medición destinado a definir, realizar, conservar o reproducir una unidad o uno o más valores de una magnitud para utilizarse como referencia.

4.33 Patrón de referencia

Patrón, en general de la más alta calidad metrológica disponible en un lugar dado, o en una organización determinada del cual se derivan las mediciones realizadas en dicho lugar.

4.34 Patrón de trabajo

Patrón que es usado rutinariamente para calibrar o controlar las medidas materializadas, instrumentos de medición o los materiales de referencia.

4.35 Patrón nacional (de medición)



Patrón reconocido por una decisión nacional en un país, que sirve de base para asignar valores a otros patrones de la magnitud concerniente.

4.36 Patrón primario

Patrón que es designado o reconocido ampliamente como un patrón que tiene las más altas cualidades metrológicas y cuyo valor es aceptado sin referencia a otros patrones de la misma magnitud.

4.37 Patrón secundario

Patrón cuyo valor es establecido por comparación con un patrón primario de la misma magnitud.

4.38 Potencial de asimetría del electrodo de vidrio

Diferencia de potencial, de variación aleatoria y lenta en el tiempo, que se mide entre las caras interna y externa del electrodo de vidrio cuando los electrodos de referencia interno y externo así como las disoluciones de relleno interna y externa son iguales.

NOTA.- Por la existencia del potencial de asimetría es necesario controlar y eventualmente corregir periódicamente la calibración del dispositivo potenciométrico de determinación del pH con el electrodo de vidrio.

4.39 Precisión

Es el grado de concordancia entre resultados analíticos individuales cuando el procedimiento analítico se aplica repetidamente a diferentes alícuotas o porciones de una muestra homogénea. Usualmente se expresa en términos del intervalo de:

$$x = \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

donde:

\bar{x} es la media calculada a partir de un mínimo de tres mediciones independientes;
 $t_{\alpha/2}$ se emplea el valor de la t de Student para un nivel de significancia del 95 %;
 s es la desviación estándar de la muestra;
 n es el número de réplicas, y



x es el resultado que incluye el intervalo de confianza.

4.40 Repetibilidad

Es el grado de concordancia obtenido entre determinaciones independientes realizadas bajo las mismas condiciones operativas (analista, tiempo, equipo, laboratorio, reactivo, etc.)

4.41 Reproducibilidad

Proximidad de concordancia entre los resultados de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones variables de medición.

4.42 Tiempo de respuesta del electrodo de vidrio

Tiempo transcurrido entre el momento en que se sumergen los electrodos en la disolución y el momento en que se estabiliza la lectura de pH.

4.43 Trazabilidad

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas.

4.44 Unión líquida

Cualquier tipo de contacto entre dos disoluciones de electrolitos de composiciones diferentes.

4.45 Verificación de la calibración

Una verificación periódica de que no han cambiado las condiciones del instrumento en una forma significativa.

5 REACTIVOS Y PATRONES

Todos los productos químicos usados en este método deben ser grado reactivo, a menos que se indique otro grado.



SECRETARÍA DE
COMERCIO Y
FOMENTO INDUSTRIAL
DGN

- Agua: Debe entenderse agua que cumpla con las siguientes características: a) Resistividad, megohm-cm a 25°C: 0,2 min; b) Conductividad, $\mu\text{S}/\text{cm}$ a 25°C: 5,0 Máx. y c) pH: 5,0 a 8,0.
- Ácido Clorhídrico concentrado (HCl)
- Disolución de Ácido Clorhídrico (1:9): Adicionar un volumen de Ácido Clorhídrico concentrado (sección 6.1) a 9 volúmenes de agua.
- Disoluciones amortiguadoras comerciales de pH nominal cercano a 4, 7 y 10, cuyo valor de pH se conozca con dos cifras decimales.
- Carbonato de Calcio bajo en álcali (CaCO_3)
- Cloruro de Potasio (KCl)
- Disolución comercial de relleno de electrodos de referencia de plata/cloruro, de plata o calomel.
- Timol cristalizado (5-metilo-2-isopropilofenol)
- Tetraoxalato de Potasio ($\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- Monohidrógenotartrato de Potasio ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)
- Hidrógenoftalato de Potasio, ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)
- Fosfato de Potasio monobásico, (KH_2PO_4)
- Fosfato de Sodio dibásico, (Na_2HPO_4)
- Borato de Sodio decahidratado ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)
- Bicarbonato de Sodio (NaHCO_3)
- Hidróxido de Calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

5.1 Preparación de disoluciones patrón de pH

5.1.1 Agua para preparar las disoluciones

Hervir agua destilada o desionizada durante 15 min y enfriar hasta alcanzar la temperatura ambiente, tapándola para evitar la redisolución de CO_2 atmosférico. Cloruro de Potasio, utilizada para rellenar electrodos de referencia. Si el pH de esta disolución se encuentra entre 6 y 7, el agua es utilizable para preparar las disoluciones patrón operacional de pH.

5.1.2 Disolución de Tetraoxalato de Potasio (0,049 6 M, pH = 1,64 a 20°C)

Pesar aproximadamente y con precisión 12,61 g de Tetraoxalato de Potasio, disolver en agua preparada en el inciso 5.1.1 y aforar a 1 L. La disolución no debe conservarse más de dos meses.

5.1.3 Disolución de Monohidrógenotarttrato de Potasio (0,034 M, pH = 3,56 a 20°C)



Pesar aproximadamente 10 g de Monohidrógenotartrato de Potasio, agregar agua preparada en el inciso 5.1.1 hasta tener aproximadamente 1 L. Agitar vigorosamente durante algunos minutos para alcanzar la saturación. Dejar el frasco en un baño de agua a 25°C y agitar ocasionalmente hasta que la temperatura de la disolución se equilibre. Separar la disolución transparente por decantación o, de ser necesario, filtrarla. Para preservar la disolución, añadir un cristal de timol por cada 200 mL de disolución. En estas condiciones la disolución puede conservarse aproximadamente 2 meses.

5.1.4 Disolución de hidrógenoftalato de Potasio, (0,049 6 M, pH = 4,00 a 20°C)

Secar aproximadamente 20,0 g de hidrógenoftalato de Potasio, durante 2 h a 110°C. Pesar aproximadamente y con precisión 10,13 g del reactivo seco y disolver en agua preparada en el inciso 5.1.1, aforar a 1 L.

5.1.5 Disolución de Fosfatos, (0,024 9 M, pH = 6,87 a 20°C)

Secar aproximadamente 5,0 g de Fosfato de Potasio monobásico y 5,0 g de Fosfato de Sodio dibásico durante 2 h a 110-130°C. Pesar aproximadamente y con precisión 3,388 g de Fosfato de Potasio monobásico y 3,534 g de Fosfato de Sodio dibásico, disolver en agua preparada en el inciso 5.1.1 y aforar a 1 L.

5.1.6 Disolución de Borato de Sodio (0,009 96 M, pH = 9,22 a 20°C)

Pesar aproximadamente y con precisión 3,80 g de Borato de Sodio, disolver en agua preparada en el inciso 5.1.1 y aforar a 1 L. La disolución debe protegerse contra la absorción del Dióxido de Carbono atmosférico. La porción de disolución utilizada para calibrar el medidor de pH debe descartarse después de 10 min de exposición a la atmósfera.

5.1.7 Disolución de Carbonatos (0,024 9 M, pH = 10,05 a 20°C)

Pesar aproximadamente y con precisión 2,092 g de Bicarbonato de Sodio, secar aproximadamente 10 g de carbonato de sodio, (sección 6.4) durante 2 h a 275°C y pesar aproximadamente y con precisión 2,640 g. Disolver ambos reactivos en agua preparada en el inciso 5.1.1 y aforar a 1 L. La disolución debe protegerse contra la absorción del Dióxido de Carbono atmosférico. La porción de disolución utilizada para calibrar el medidor de pH debe descartarse después de 10 min de exposición a la atmósfera.



5.1.8 Disolución de Hidróxido de Calcio, (0,020 25 M a 25°C, pH = 12,60 a 20°C)

En una cápsula, calentar lentamente 5 g de Carbonato de Calcio en polvo, hasta 1 000°C y mantener a esta temperatura durante 1 h. Enfriar en desecador. Vaciar en 250 mL de agua manteniendo agitación. Llevar a ebullición manteniendo agitación. Enfriar y filtrar el Hidróxido de Calcio obtenido, con filtro de vidrio sinterizado de porosidad mediana. Secarlo a 110°C, enfriarlo y molerlo hasta tener un polvo fino. En un frasco de polietileno de alta densidad o de Polipropileno de 1L con tapón de cierre hermético, añadir aproximadamente 3 g del polvo, añadir 1 L de agua y poner en agitación a 25°C durante una noche para alcanzar la saturación. Para utilizar la disolución, filtrar la cantidad necesaria con vidrio sinterizado de porosidad media. Descartar la disolución si aparece turbidez. La porción de disolución utilizada para calibrar el medidor de pH debe descartarse después de 10 min de exposición a la atmósfera.

NOTAS

- 1 Si no se efectúan determinaciones de pH arriba de 10, no es necesario preparar la disolución antes descrita.
- 2 Pueden prepararse cantidades mayores o menores a las indicadas tomando las cantidades proporcionales de reactivos, sin embargo, no deben prepararse volúmenes menores que 250 mL. La disoluciones deben descartarse si se observa la aparición de moho o de turbidez.

6 MATERIALES

Todo el material volumétrico utilizado en este procedimiento debe ser clase A con certificado o en su caso debe estar calibrado.



- Termómetro que cumpla con las especificaciones establecidas en la norma mexicana NMX-AA-007-SCFI
- Electrodo comercial de membrana de vidrio o electrodo combinado con compartimiento de referencia rellenable, para uso general, con intervalo de trabajo de pH comprendido por lo menos entre 2 y 12, cuya eficiencia electromotriz sea superior al 95%.

NOTA.- Si se utiliza un electrodo combinado, no se requiere el electrodo de referencia externo.

Si se efectúan determinaciones de pH en disoluciones muy alcalinas ($\text{pH} > 10$), se recomienda utilizar un electrodo de vidrio, de bajo error por el ion sodio.

La temperatura de la disolución problema debe tomarse en cuenta para seleccionar el electrodo de vidrio apropiado para las determinaciones de pH. Para mediciones de pH a temperatura apreciablemente mayor que la temperatura ambiente, se recomienda usar un electrodo de vidrio con elemento de referencia interno de tipo plata-cloruro de plata.

- Electrodo de referencia externo: Pueden utilizarse indistintamente un electrodo comercial (rellenable) de calomel con cloruro de potasio 3,5 M o saturado o uno de plata/cloruro de plata con disolución de relleno de KCl de concentración no menor que 1 M.

NOTA.- Para limitar errores causados por cambio de temperatura, se recomienda utilizar un electrodo de referencia externo del mismo tipo que el electrodo de referencia interno del electrodo de vidrio.

Pueden utilizarse electrodos de referencia de otros tipos siempre que se compruebe el correcto funcionamiento del dispositivo de determinación del pH. No se recomienda utilizar un electrodo de referencia de calomel cuando se determina pH en disoluciones cuya temperatura varía apreciablemente de una a otra.

- Barra magnética revestida de PTFE.



- Frascos para muestreo, de polietileno de alta densidad de pared gruesa o de vidrio, de boca ancha, de 100 mL a 250 mL de capacidad, provistos con tapón de cierre hermético.
- Conservación de los electrodos: Cuando no se utilizan, los electrodos deben conservarse de acuerdo a las recomendaciones de los fabricantes, o, en su defecto, los electrodos de vidrio deben conservarse en una disolución diluida de ácido clorhídrico 0,000 1 M (pH cercano de 4) o en una disolución preparada por adición de 1 mL de la disolución amortiguadora de hidrógenoftalato de potasio a 100 mL de agua. Los electrodos de referencia deben conservarse en disoluciones de cloruro de potasio de la misma concentración que la de su disolución de relleno. Los electrodos de vidrio combinados deben conservarse en una disolución de cloruro de potasio de concentración mayor o igual a 3,5 M y con un contenido de 5% de la disolución amortiguadora de hidrógenoftalato de potasio.
- Dispositivo de medición de conductividad electrolítica de acuerdo a lo establecido en la norma mexicana NMX-AA-093-SCFI (ver 2 Referencias).

7 EQUIPO

- Potenciómetro para determinación del pH en el laboratorio con escala de lectura analógica o digital, con error y resolución menor o igual a 0,02 unidades de pH, con compensador de temperatura manual o automático y corrección de pendiente. También debe permitir lecturas de diferencia de potencial con resolución menor o igual a 1 mV. Para determinaciones en el campo, se requiere de un equipo portátil que posea las mismas características que el equipo de laboratorio, y
- Agitador magnético.

8 RECOLECCION, PRESERVACION Y ALMACENAMIENTO DE MUESTRAS

- 8.1 Cuando sea posible, se efectúa la determinación de pH directamente en el punto de muestreo sin extraer muestra, sumergiendo los electrodos en el cuerpo de agua. Cuando sea preciso extraer una muestra, se toma un volumen mínimo de 100 mL en un envase de polietileno o de vidrio limpio y se determina pH de inmediato.
- 8.2 Para determinaciones de pH en el laboratorio, después de registrar la temperatura del agua en el punto de muestreo, se toma un volumen



mínimo de 100 mL de muestra en un recipiente de vidrio borosilicato limpio recubierto externamente con pintura negra para reducir las reacciones de fotosíntesis. El recipiente debe llenarse completamente con la muestra y taparse de forma que no quede aire en contacto con la muestra. No debe añadirse aditivo alguno. El transporte de la muestra al laboratorio debe efectuarse de inmediato en condiciones de refrigeración a 4°C. La determinación del pH en el laboratorio debe efectuarse de inmediato después de la recepción de la muestra, a la misma temperatura que la del punto de muestreo. El tiempo transcurrido entre el muestreo y la determinación no debe exceder de 2 h y señalarse en el informe final de laboratorio así como la temperatura a la que se efectuó la determinación.

9 CONTROL DE CALIDAD

9.1 Cada laboratorio que utilice este método está obligado a operar un programa de control de calidad (CC) formal.

9.2 Es obligatorio para el laboratorio mantener los siguientes registros:

- Los nombres y títulos de los analistas que ejecutaron los análisis y el encargado de control de calidad que verificó los análisis, y
- Las bitácoras manuscritas del analista y del equipo en los que se contengan los siguientes datos:
 - a) Identificación de la muestra;
 - b) Fecha del análisis;
 - c) Procedimiento cronológico utilizado;
 - d) Cantidad de muestra utilizada;
 - e) Número de muestras de control de calidad analizadas;
 - f) Trazabilidad de las calibraciones de los instrumentos de medición;
 - g) Evidencia de la aceptación o rechazo de los resultados, y
 - h) Además el laboratorio debe mantener la información original reportada por los equipos en disquetes o en otros respaldos de información.

De tal forma que permita a un evaluador externo reconstruir cada determinación



mediante el seguimiento de la información desde la recepción de la muestra hasta el resultado final.

- 9.3 Cada vez que se adquiriera nuevo material volumétrico debe de realizarse la verificación de la calibración de éste tomando una muestra representativa del lote adquirido.

10 CALIBRACIÓN

10.1 Calibración del dispositivo de determinación del pH

Seleccionar dos disoluciones patrón de pH cuyos valores encierren el valor de pH esperado para la muestra problema y que estén a la misma temperatura ($\pm 2^{\circ}\text{C}$) que esta última. La diferencia de pH entre las disoluciones patrón seleccionadas debe situarse aproximadamente entre 2 y 3 unidades. De cada disolución se transfiere una porción apropiada a un recipiente limpio.

NOTA.- Un valor aproximado del pH de la disolución problema puede obtenerse con papel pH universal.

Para determinaciones en el laboratorio, si la temperatura a la que se debe determinar el pH de la muestra problema difiere en más de 2°C de la temperatura ambiente, es preciso llevar las disoluciones patrón de pH, la disolución problema, los electrodos y el agua para el enjuague de los mismos a dicha temperatura.

10.2 Registrar la temperatura de las disoluciones patrón de pH y de la disolución problema.

10.3 Retirar los electrodos de su disolución de conservación. Enjuagarlos completa y cuidadosamente con agua y secarlos con papel absorbente suave, sin tallar.



SECRETARIA DE
COMERCIO Y
FOMENTO INDUSTRIAL
DGN

- 10.4 Con el dispositivo de determinación de pH listo para operar de acuerdo con las instrucciones de los fabricantes de los electrodos y del medidor de pH, sumergir los electrodos en la primera porción de disolución patrón de pH, de ser posible, agitar suavemente la disolución con el agitador magnético y la barra magnética, esperar entre 1 y 2 min que se establezca la respuesta del dispositivo de determinación. Ajustar la lectura del aparato de medición con el botón de calibración hasta obtener el valor de pH asignado para la temperatura de la disolución. Si se utiliza una disolución patrón operacional de pH, el valor de pH se obtiene directamente en la tabla 1.

NMX-AA-008-SCFI-2000
21/31



TABLA 1.- Valores de pH de disoluciones patrón operacionales

Disolución patrón de referencia operacional	Temperatura en °C														
	0	5	10	15	20	25	30	37	40	50	60	70	80	90	95
Tetraoxalato de potasio 0,05 mol/kg (a)	-	-	1,64	1,64	1,64	1,65	1,65	1,65	1,65	1,65	1,66	1,67	1,69	1,72	1,73
Hidrógeno tartrato de Potasio Saturado (25 °C)	-	-	-	-	-	3,56	3,55	3,54	3,54	3,54	3,55	3,57	3,60	3,63	3,65
Hidrógeno ftalato de potasio 0,05 mol/kg	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00	4,01	4,01	4,02	4,03	4,05	4,08	4,12	4,16	4,21	4,24
Hidrógeno fosfato de sodio 0,025 mol/kg + dihidrógeno fosfato de potasio 0,025 mol/kg	6,96	6,94	6,91	6,90	6,87	6,86	6,84	6,83	6,82	6,81	6,82	6,83	6,85	6,90	6,92
Tetraborato de disodio 0,01 mol/kg (Na ₂ B ₄ O ₇)	9,45	9,39	9,33	9,28	9,23	9,18	9,14	9,09	9,07	9,01	8,97	8,93	8,91	8,90	8,89
Hidrógeno carbonato de sodio 0,025 mol/kg + carbonato de sodio 0,025 mol/kg	10,27	10,21	10,15	10,10	10,05	9,99	9,95	9,89	9,87	9,80	9,75	9,73	9,73	9,75	9,77
Hidróxido de calcio saturado a 20°C	13,36	13,16	12,97	12,78	12,60	12,43	12,27	12,05	11,96	11,68	11,42	11,19	10,98	10,80	10,71

a, Trihidrógeno dioxalato de potasio KH₃C₄O₈ ;

NOTA.- Las disoluciones patrón de Borato de Sodio, Carbonato e Hidróxido de Calcio, tienen un coeficiente de temperatura grande por lo que la temperatura de estos patrones debe registrarse con precisión de 1°C y obtenerse el pH asignado por interpolación entre los valores reportados en la tabla 1 o en las tablas proporcionadas por los fabricantes de los patrones comerciales utilizados.



- 10.5 Retirar los electrodos de la disolución anterior, enjuagarlos cuidadosamente con agua y secarlos como se indica en el inciso 10.3.
- 10.6 Repetir 9.4 con la segunda porción de disolución patrón de pH. Ajustar la lectura del aparato de medición con el botón de corrección de pendiente hasta obtener el valor de pH asignado.
- 10.7 Repetir lo indicado en los incisos 10.4 a 10.6 para verificar y eventualmente rectificar los valores de calibración hasta que las lecturas de pH no difieran en más de 0,02 unidad al sustituir una disolución patrón por la otra.

NOTA.- Verificar que el valor de pendiente del electrodo no difiere en más de 5% del valor ideal. De ser necesario, investigar la causa del mal funcionamiento y corregir antes de proseguir con la calibración.

11 PROCEDIMIENTO

- 11.1 Se determina la conductividad de la disolución problema de acuerdo a lo establecido en la norma mexicana NMX-AA-093-SCFI (ver 2 Referencias). El valor obtenido no debe ser menor que 0,1 mS/cm ni mayor que 15 mS/cm a la temperatura ambiente. El dispositivo de determinación del pH debe estar calibrado de acuerdo a lo indicado en el inciso 10.1. De ser necesario, llevar la muestra problema a la temperatura requerida para efectuar la determinación. Dicha temperatura no debe diferir en más de 2°C de la de las disoluciones patrón de pH utilizadas para la calibración.
- 11.2 Enjuagar cuidadosamente los electrodos con agua. Transferir una porción de la disolución problema a un recipiente limpio de tamaño apropiado.
- 11.3 De acuerdo con las instrucciones del fabricante, sumergir los electrodos en una porción de la muestra problema durante 1 min para acondicionar el electrodo de vidrio; de ser posible, agitar suavemente con el agitador y la barra magnética. Retirar los electrodos de la disolución, secarlos con papel absorbente, sin enjuagarlos y sin tallar.

NOTA.- En caso de agitación mecánica de la disolución, debe tenerse cuidado para evitar la pérdida o disolución de gases ácidos o alcalinos por intercambios con la atmósfera.



11.4 Sumergir los electrodos en una porción fresca de la muestra problema. De ser posible, agitar suavemente la disolución con el agitador magnético. Esperar que la lectura de pH se estabilice (variación de lectura menor que 0,02 unidad de pH en un lapso no mayor de 1 min).

NOTA.- En las disoluciones problema de bajo amortiguamiento y conductividad electrolítica, el tiempo de alcance del equilibrio de lectura de pH puede ser mayor que 1 min; además es posible que se observe que las lecturas de pH con agitación difieren de los valores leídos en la misma disolución en reposo. En tal caso, debe tomarse la lectura de pH en la disolución en reposo. Si la deriva de lectura por agitación es mayor que 0,03 unidad de pH, es posible que el electrodo de referencia no sea el apropiado para efectuar determinaciones en disoluciones de baja conductividad.

11.5 Repetir lo indicado en el inciso 11.4 con otra porción fresca de la muestra problema. Si la lectura difiere en más que 0,02 unidad de pH con respecto del valor registrado en el inciso 11.4, se repite con otra porción fresca de la muestra problema.

NOTA.- una mala repetibilidad en las determinaciones puede deberse a que el dispositivo de determinación del pH no se encuentra en condiciones óptimas de operación y debe investigarse la causa.

En las disoluciones problema de bajo amortiguamiento y conductividad electrolítica, puede ser necesario repetir lo indicado en el inciso 11.4 de tres hasta seis veces hasta tener lectura sucesivas de pH que difieran en menos de 0,1 unidad.

11.6 Registrar los dos valores sucesivos de pH y la temperatura de la muestra.

11.7 Si la temperatura de la muestra difiere en más de 2°C, de la de la disolución amortiguadora, puede corregirse el pH determinado por ajuste con el compensador automático o manual del equipo de medición de conformidad con las instrucciones del fabricante del equipo medidor. No se recomienda efectuar correcciones cuando la diferencia de temperatura entre disoluciones patrón y disolución problema es mayor que 10°C. En tal caso, debe procurarse equilibrar la temperatura de las disoluciones patrón de pH con la de la muestra problema.

11.8 Después de las determinaciones, si los electrodos se ensuciaron por inmersión en aguas residuales, éstos deben limpiarse de acuerdo a lo



indicado en el inciso 13.6. Los electrodos limpios se regresan a su disolución respectiva de conservación. Las disoluciones patrón de pH utilizadas para la calibración se descartan.

12 CÁLCULOS

- 12.1 Registrar las dos lecturas de pH con dos cifras decimales así como la temperatura de la muestra.
- 12.2 Informar el método de calibración del dispositivo de determinación del pH de la forma siguiente:
- "Sistema calibrado con dos patrones operacionales:
pH (patrón 1) =..... pH (patrón 2) =
Valor de la pendiente :... Temperatura:°C
- 12.3 Informar la temperatura a la que se ha determinado el pH de la disolución problema con aproximación al °C más cercano.
- 12.4 Informar la hora a la que se tomó la muestra y a la que se efectuó la determinación.
- 12.5 Anexar el valor de conductividad electrolítica y la temperatura de la determinación.

13 INTERFERENCIAS

- 13.1 El dispositivo de determinación del pH con el electrodo de vidrio proporciona determinaciones confiables de pH en la mayoría de las disoluciones acuosas y en general está relativamente libre de interferencias debidas al color, turbidez, materia coloidal, sustancias oxidantes o reductoras.
- 13.2 Deben observarse las recomendaciones de uso y mantenimiento dadas por los fabricantes de los electrodos de vidrio y de referencia. Los electrodos de vidrio nuevos, conservados secos o reactivados deben acondicionarse dejándolos sumergidos en agua o en la disolución



apropiada recomendada por el fabricante por lo menos durante 24 h antes de utilizarse.

- 13.3 Una causa frecuente de error en la determinación del pH se debe a inestabilidad o a falta de reproducibilidad en el potencial de unión líquida del electrodo de referencia externo. Para mantener un potencial de unión líquida pequeño y reproducible, debe asegurarse un libre flujo del electrolito de relleno de los electrodos de referencia hacia la disolución en la que se sumerge. Por lo anterior, los electrodos de referencia deben sumergirse a una profundidad tal que el nivel del líquido de relleno siempre esté arriba del nivel de la disolución en la que se sumergen. Durante las determinaciones el tapón del orificio de relleno del electrodo de referencia debe estar abierto. Cuando sea preciso rellenar un electrodo, debe utilizarse la disolución apropiada de misma composición que la del electrodo nuevo.
- 13.4 Si se utiliza un electrodo de referencia de calomel saturado de KCl cuando se efectúan determinaciones de pH en disoluciones cuya temperatura varía apreciablemente de una a otra, es preciso controlar la saturación permanente de la disolución interna del electrodo en cada disolución utilizada. Debe dejarse estabilizar el electrodo a la nueva temperatura de la disolución durante 5 a 10 min antes de efectuar una calibración o una lectura de pH. La transferencia de un electrodo de calomel saturado con KCl, de una disolución a otra de menor temperatura, puede provocar la obstrucción de la unión líquida por cristalización de KCl. Este problema se resuelve sumergiendo el electrodo un tiempo suficiente en agua pura.
- 13.5 Los electrodos de referencia de calomel o de Plata-Cloruro de Plata con pastilla de cerámica porosa o de fibra no deben sumergirse directamente en disoluciones que contienen iones Plata, Perclorato, Sulfuro, Cianuro, Bromuro o Yoduro ya que se forman sales insolubles que obstruyen la unión líquida y producen potenciales de unión líquida no reproducibles e inestables. En estos casos deben usarse electrodos con doble unión líquida renovable. El problema de obstrucción de la unión líquida del electrodo de referencia es generalmente la causa de la observación de lecturas de pH que difieren cuando la disolución es inmóvil o cuando se agita.
- 13.6 Si se presentan dificultades para realizar la calibración, si se observan lecturas inestables o si el tiempo de respuesta del electrodo de vidrio es exagerado, ello puede ser una indicación de la contaminación del bulbo de vidrio o la obstrucción de la unión líquida del electrodo de referencia externo por grasas o aceites. En tal caso, lavar los electrodos con una disolución de un detergente suave, enjuagarlos con agua y sumergirlos en



una disolución de ácido clorhídrico (1:9). Finalmente los electrodos se enjuagan con agua. Si no se obtienen resultados satisfactorios, el problema puede deberse a la obstrucción de la unión líquida del electrodo de referencia externo por precipitados. En tal caso, aunque puede intentarse una restauración de la unión líquida por tratamiento químico, es preferible sustituir el electrodo de referencia defectuoso por uno nuevo.

13.7 El método no es aplicable a la determinación del pH de las disoluciones con alto contenido en sales (conductividad > aprox. 15 mS/cm). Tampoco es aplicable a disoluciones acuosas con alto contenido de sólidos en suspensión o a mezclas hidro-orgánicas.

13.8 Aunque el método puede dar resultados satisfactorios con aguas naturales cuyas conductividades sean menores que 0,1 mS/cm, debe tenerse en cuenta que para estas aguas, es preciso realizar un control más estricto del dispositivo de determinación del pH que el que se describe en el inciso 10.4.

NOTA.- Para estas aguas, es preciso elaborar otra norma basada en los trabajos recientes de determinación del pH en aguas naturales de baja conductividad o bajo amortiguamiento.

13.9 La respuesta en potencial de los electrodos de vidrio para uso general deja de ser lineal en función del pH cuando $\text{pH} < 1$ o $\text{pH} > 10$. El error de los electrodos de vidrio especiales para medio alcalino es menor que el de los electrodos para uso general. Dichos electrodos extienden su dominio de respuesta lineal hasta pH 12 o 13.

13.10 Un electrodo de vidrio cuya sensibilidad de respuesta a las variaciones de pH sea menor del 95 % de su valor teórico indicado en la tabla 2 o cuyo tiempo de respuesta sea demasiado largo (mayor de 2 min) conduce a incertidumbre de lectura que pueden rebasar los 0,02 a 0,05 unidad de pH. En tal caso, se puede intentar reactivar la respuesta del electrodo.

TABLA 2.- Valores de $\ln(10) RT/F$ en función de la temperatura

Temperatura (°C)	0	5	10	15	20	25	30
$\ln(10)RT/F \text{ (V}^{-1}\text{)}$	0,054 20	0,055 19	0,056 18	0,057 17	0,058 17	0,059 16	0,060 15
Temperatura (°C)	35	40	45	50	55	60	



$\ln(10)RT/F \text{ (V}^{-1}\text{)}$	0,061 14	0,062 13	0,063 13	0,064 12	0,065 11	0,066 10	
---------------------------------------	----------	----------	----------	----------	----------	----------	--

- 13.11 Las disoluciones de bajo índice de amortiguamiento cuyo pH sea mayor que 5,6 son sensibles al intercambio de gas carbónico con la atmósfera y deben protegerse de la pérdida o disolución de gas carbónico durante las determinaciones. Las disoluciones de pH mayor que 9 absorben rápidamente el dióxido de carbono de la atmósfera por lo que no deben exponerse a la atmósfera por tiempo más largo que el estrictamente necesario para efectuar las determinaciones de pH

14 SEGURIDAD

- 14.1 No ha sido determinada la carcinogenicidad de todos los reactivos, por lo que cada sustancia química debe tratarse como peligro potencial a la salud. La exposición a estas sustancias debe reducirse al menor nivel posible. Se sugiere que el laboratorio realice inspecciones de higiene ocupacional de cada reactivo a los que pueda estar expuesto el analista y que dichos resultados estén a su disposición.
- 14.2 Este método puede no mencionar todas las normas de seguridad asociadas con su uso. El laboratorio es responsable de mantener un ambiente de trabajo seguro y un archivo de las normas de seguridad respecto a la exposición y manejo seguro de las sustancias químicas especificadas en éste método. Debe tenerse un archivo de referencia de las hojas de información de seguridad el cual debe estar disponible a todo el personal involucrado en estos análisis.

15 MANEJO DE RESIDUOS

- 15.1 Es responsabilidad del laboratorio cumplir con todos los reglamentos federales, estatales y locales referentes al manejo de residuos, particularmente las reglas de identificación, almacenamiento y disposición de residuos peligrosos.



- 15.2 En pruebas de campo, después de realizar la determinación, la muestra que se haya tomado se regresa al cuerpo de agua muestreado.

16 BIBLIOGRAFÍA

- | | |
|-------------------|---|
| NOM-001-ECOL-1996 | Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 6 de enero de 1997. |
| NOM-002-ECOL-1996 | Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales a los sistemas de alcantarillado urbano y municipal, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 3 de junio de 1998. |
| NOM-008-SCFI-1993 | Sistema General de Unidades de Medida, publicada en el Diario Oficial de la Federación el 14 de octubre de 1993 |
| NOM-127-SSA1-1994 | Salud ambiental, agua para uso y consumo humano- límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, publicada en el Diario Oficial de la Federación, 18 de enero de 1996. |
| NMX-AA-003-1980 | Aguas residuales.- Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 25 de marzo de 1980. |
| NMX-AA-014-1980 | Cuerpos receptores.- Muestreo. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 5 de septiembre de 1980. |
| NMX-AA-089/1-1986 | Protección al ambiente - Calidad del agua - Vocabulario - |



Parte 1. Declaratoria de vigencia publicada en el Diario Oficial de la Federación el 15 de julio de 1986

NMX-AA-115-SCFI-2000 Análisis de agua.- Criterios generales para el control de la calidad de resultados analíticos.

NMX-AA-116-SCFI-2000 Análisis de agua - Guía de solicitud para la presentación de métodos alternos.

ASTM Designation: D 1293 - 84, "Standard Test Method for pH in Water", American Society for Testing and Materials, USA, ASTM Committee on Standards, Philadelphia PA, 1994.

ASTM Designation: E 70 - 90, "Standard Test Method for pH of Aqueous Solutions with the Glass Electrode", American Society for Testing and Materials, USA, ASTM Committee on Standards, Philadelphia PA, 1994.

Método 150.1 EPA-600/4-79-020 Revised 1983

Método 4500-H⁺ B "pH Value, Electrometric Method", en "Standard Methods for The Examination of Water and Wastewater", American Public Health Association, USA, Washington, DC 20005, 19th Edition 1995, 4-65 - 4-69.

(a) Bates, R. G., Determination of pH. Theory and Practice, 2nd Edn., Wiley, New York, 1973. (b) A.K. Covington, R.G. Bates, R.A. Durst "Definition of pH Scales, Standard Reference Values, Measurement of pH and Related Terminology", Pure & Appl. Chem., 57, (1985), 531-542.

17 CONCORDANCIA CON NORMAS INTERNACIONALES

Esta norma mexicana no es equivalente a ninguna norma internacional por no existir referencia alguna al momento de su elaboración.

XXX



APÉNDICE INFORMATIVO A

Cálculo de la pendiente aparente del electrodo de vidrio y estimación de la eficiencia electromotriz

De las operaciones realizadas en el inciso 10.4 se obtienen los valores de potencial E_1 y E_2 que corresponden respectivamente a las disoluciones de Hidrógenoftalato de Potasio y de Borato de Sodio, cuyos valores de pH asignados son respectivamente $\text{pH}(P_1)_t$ y $\text{pH}(P_2)_t$ a la temperatura, t , de trabajo registrada. La pendiente aparente, $m_{(t)}$, del electrodo se calcula mediante la fórmula:

$$m_{(t)} = \frac{E_2 - E_1}{\text{pH}(P_2)_t - \text{pH}(P_1)_t}$$

donde E_1 y E_2 se expresan en volt.

Si la prueba de respuesta del electrodo de vidrio descrita en la sección 9.4 es satisfactoria, se puede obtener una estimación aceptable de la eficiencia electromotriz, del electrodo:

$$5\,040\, m_{(t)} / (273,5 + t) \quad (5\,040 = F/\ln(10) R)$$

Si el valor de es menor que 0,95 el electrodo debe ser reactivado o sustituido por uno nuevo.

Siglas

DBO₅ Demanda Bioquímica de Oxígeno. *Glosario:* Demanda Bioquímica de Oxígeno

DQO Demanda Química de Oxígeno. *Glosario:* Demanda Química de Oxígeno

MO materia orgánica. *Glosario:* materia orgánica

pH Potencial Hidrógeno. *Glosario:* Potencial Hidrógeno

PTAR Planta de Tratamiento de Aguas Residuales. *Glosario:* Planta de Tratamiento de Aguas Residuales

SST Sólidos suspendidos Totales. *Glosario:* Sólidos suspendidos Totales

SSV Sólidos Suspendidos Volátiles. *Glosario:* Sólidos Suspendidos Volátiles

VUO Velocidad de Utilización de Oxígeno. *Glosario:* Velocidad de Utilización de Oxígeno

Glosario

D

Demanda Bioquímica de Oxígeno

Es una estimación de la cantidad de oxígeno que se requiere una población microbiana heterogénea para oxidar la materia orgánica de una muestra de agua en un periodo de 5 días. B

Demanda Química de Oxígeno

La concentración de masa de oxígeno es equivalente a la cantidad de dicromato consumida por la materia disuelta y suspendida, cuando una muestra de agua es tratada con este oxidante bajo condiciones definidas.

1 mol de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) es equivalente a 3 moles de Oxígeno

. B

E

efluente

agua que sale de un recipiente, o un estanque, o una planta de tratamiento o de cualquiera de sus secciones. 3

M

masa constante

Es la masa que se registra cuando el material ha sido calentado, enfriado y pesado, y que en dos ciclos completos consecutivos presenta una diferencia de ≤ 0.0005 g. D

P

Planta de Tratamiento de Aguas Residuales

. B

Potencial Hidrógeno

El pH se define en términos de la actividad relativa de los iones de hidrógeno en la disolución:

$$pH = -\log a_H = -\log\left(\frac{m_H \gamma_H}{m^0}\right)$$

Donde a_H es la actividad relativa del ión hidrógeno (en base molal); γ_H es el coeficiente de actividad molal del ión hidrógeno H^+ a la molalidad m_H , y m^0 es la molalidad estándar. La magnitud pH es considerada como una medida de la actividad de los iones hidrógeno en la disolución. B

S**Sólidos suspendidos Totales**

Es el material constituido por los sólidos sedimentables, los sólidos suspendidos y coloidales que son retenidos por un filtro de fibra de vidrio con poro de $1.5 \mu m$ secado y llevado a masa constante a una temperatura de $105 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. B

Sólidos Suspendidos Volátiles

Son aquellos sólidos suspendidos que se volatilizan en la calcinación a $550 \text{ }^\circ\text{C} \pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$. B

V**Velocidad de Utilización de Oxígeno**

. B