

Guía para la Calibración de Medidores de pH Digitales

**Versión 1.0
Borrador**

Fecha: 19 de junio de 2025

Basado en las normas NCh 2737:2002, ISO 23496:2019, DIN 19268:2021-10, ISO/IEC 17025:2017 y Procedimiento DU-003 (CEM)

**Elaborado por: Ing. Q. William Güin
Profesional de la Unidad de Coordinación y Supervisión de la Red Nacional de Metrología**

Contenido

1	Introducción	2
2	Objetivo	2
3	Alcance	2
4	Definiciones	2
5	Generalidades	2
5.1	Principios del pHmetro.....	2
5.2	Electrodo.....	3
5.3	Disoluciones tampón	3
5.4	Frecuencia	3
6	Requisitos Previos	3
6.1	Equipos y Materiales	3
6.2	Condiciones Ambientales.....	3
6.3	Operaciones Previas.....	3
7	Procedimiento de Calibración	4
7.1	Calibración del Sensor de Temperatura.....	4
7.2	Calibración en Milivolts (mV).....	4
7.3	Calibración en pH.....	4
7.4	Toma y Tratamiento de Datos	4
8	Cálculo de Incertidumbres	5
8.1	Componentes de Incertidumbre	5
8.2	Incertidumbre Expandida.....	6
9	Resultados	6
10	Documentación	6
11	Mantenimiento y Almacenamiento	6
12	Referencias	6
13	Anexo: Ejemplo de Calibración	7
13.1	Equipo.....	7
13.2	Resultados	7
13.3	Conclusión	7

1. Introducción

Esta guía establece un procedimiento estandarizado para la calibración de medidores de pH digitales, la calibración en pH con Material de Referencia Certificado (MRC), la calibración en milivoltios (mV) con un patrón generador y la calibración del sensor de temperatura mediante comparación con un patrón en temperatura. Se asegura la trazabilidad metrológica, se estima la incertidumbre de medición.

2. Objetivo

El objetivo es proporcionar un método sistemático para calibrar medidores de pH digitales, para garantizar resultados precisos y trazables en el rango de 0 a 14 pH, con evaluación de mV, temperatura y estimación de la incertidumbre.

3. Alcance

Esta guía establece el procedimiento para la calibración de medidores de pH digitales (también conocido como pHmetros) de laboratorio o portátiles con electrodos de vidrio u otros tipos cuyo rango de medición está comprendido entre 0 a 14 unidades de pH, con sensores de temperatura integrados, y medición en mV entre los ± 1000 mV. Cubre calibraciones en cinco puntos en pH, calibración en mV, calibración de temperatura, y análisis estadístico.

4. Referencias normativas

Los documentos normativos siguientes contiene disposiciones que, a través de referencias en el texto de la guía, constituye requisitos de la guía.

A la fecha de publicación de esta guía estaba vigente la edición que se indica a continuación.

NCh 2737:2002: Procedimiento para la calibración de medidores de pH

ISO 23496:2019: Determinación del valor de pH - Soluciones tampón de referencia para la calibración de equipos de medición de pH

ISO 23497:2019: Determinación del valor de pH - Soluciones tampón técnicas para la calibración de instalaciones técnicas de medición

DIN 19268:2021-10: Medición de pH: medición de pH de soluciones acuosas con cadenas de medición de pH con electrodos de vidrio de pH y evaluación de la incertidumbre de la medición.

ISO/IEC 17025:2017: Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y calibración.

DU-003: Procedimiento para la calibración de pHmetros digitales del Centro Español de Metrología (CEM).

NCh 426-2:1997: Agua grado reactivo para análisis - Especificaciones - Parte 2: Análisis físico-químico y microbiológico de agua potable, aguas crudas y aguas residuales

NCh 2450:1998 ISO/IEC Guide 99:2007: Vocabulario internacional de metrología - Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM)

NCh 2631-1:2009: Incertidumbre - Parte 1: Guía para la expresión de la incertidumbre de medida en la calibración.

5. Términos y definiciones

Para los propósitos de esta guía, se aplican los términos y definiciones indicadas en el VIM, algunos de los cuales se repiten en esta guía por conveniencia, y adicionalmente los siguientes:

5.1 Ajuste (VIM [1], 3.11): conjunto de operaciones realizadas sobre un sistema de medida para que proporcione indicaciones prescritas, correspondientes a valores dados de la magnitud a medir.

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

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

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

5.2 Calibración (VIM [1], 2.39): operación que bajo condiciones especificadas establece, en una primera etapa, una relación entre los valores y sus incertidumbres de medida asociadas obtenidas a partir de los patrones de medida, y las correspondientes indicaciones con sus incertidumbres asociadas y, en una segunda etapa, utiliza esta información para establecer una relación que permita obtener un resultado de medida a partir de una indicación.

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

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

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

5.3 Disolución tampón certificada (DU-003, ISO 23496:2019): Solución con pH conocido, trazable, y con incertidumbre especificada.

5.4 Electrodo de vidrio (DIN 19268:2021): sensor con membrana de vidrio para medir pH.

5.5 Incertidumbre de medición (VIM [1], 2.26): parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza.

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

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

NOTA 3: En general, la incertidumbre de medida incluye numerosas componentes. Algunas pueden calcularse mediante una evaluación tipo A de la incertidumbre de medida, a partir de la distribución estadística de los valores que proceden de las series de mediciones y pueden caracterizarse por desviaciones típicas. Las otras componentes, que pueden calcularse mediante una evaluación tipo B de la incertidumbre de medida, pueden caracterizarse también por desviaciones típicas, evaluadas a partir de funciones de densidad de

probabilidad basadas en la experiencia u otra información.

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

5.6 Material de referencia certificado (MRC) (VIM [1], 5.14): material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades especificadas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos.

NOTA 1: La “documentación” mencionada se proporciona en forma de “certificado” (véase la ISO 33401:2024 Materiales de referencia: Contenido de los certificados, etiquetas y documentación adjunta).

NOTA 2: Procedimientos para la producción y certificación de materiales de referencia certificados pueden encontrarse, por ejemplo, en las normas NCh-ISO17034:2017 Requisitos generales para la competencia de los productores de materiales de referencia e ISO 33405:2024 Materiales de referencia: enfoques para la caracterización y evaluación de la homogeneidad y la estabilidad.

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

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

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

5.7 Resolución (VIM [1], 4.14): mínima variación de la magnitud medida que da lugar a una variación perceptible de la indicación correspondiente.

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

5.8 Trazabilidad metrológica (VIM [1], 2.41): propiedad de un resultado de medida por la cual el resultado puede relacionarse con una referencia mediante una cadena ininterrumpida y documentada de calibraciones, cada una de las cuales contribuye a la incertidumbre de medida.

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

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

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

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

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

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

6. Generalidades

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

$$pH = -\log \left[a_{H^+} \right]$$

6.1 Principios del pHmetro

El pHmetro es un instrumento potenciométrico que incluye, dentro de su sistema de medida, un electrodo de referencia, un electrodo de respuesta al pH y un instrumento de medida de potencial. El pHmetro mide el potencial generado por un electrodo de pH (por ejemplo, vidrio) y un electrodo de referencia (Ag/AgCl o calomelanos), siguiendo la ecuación de Nernst:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

E = potencial de reducción

E^0 = potencial estándar

R = constante de los gases universal

T = temperatura en kelvin

z = concentración de iones (moles de electrones)

F = constante de Faraday

Q = cociente de reacción

6.2 Electrodo

- Tipos: Vidrio, hidrógeno, quinhidrona, combinado.
- Características: Membrana de vidrio (pH 0-14, 0-80 °C), unión cerámica, referencia Ag/AgCl.
- Importancia: Registrar número de serie y estado (pendiente, offset).

6.3 Disoluciones tampón

Certificadas (ISO 23496:2019) con pH nominales ejemplo 2, 4, 7, 9, 12, con trazabilidad.

6.4 Frecuencia Calibración

Anual o semestral o según uso (DU-003).

6.5 Frecuencia de Ajuste

Diaria para pH antes de mediciones rutinarias.

7. Requisitos Previos

7.1 Equipos y Materiales

- Patrón generador de mV: Rango de $\pm 1\,000$ mV, resolución 0,01 mV.
- Indicador de temperatura con PT-100: Resolución 0,01°C (IEC 60751:2008).
- Baño termostático: Rango de 10°C a 40 °C, con estabilidad de 0,05°C.
- Disoluciones tampón (MRC): Valores nominales pH 2.00; 4.00; 7.00; 9.00; 12.00 (Incertidumbre

0,01 pH).

- Agua deionizada: Conductividad $< 5 \mu\text{S cm}^{-1}$.
- Solución de almacenamiento: KCl 3.0 mol/kg.
- Otros: Vasos precipitados de 50 o 100 mL, papel absorbente.

7.2 Condiciones Ambientales

- Temperatura: $20^\circ\text{C} (\pm 3^\circ\text{C})$.
- Humedad: 30-70%.
- Ambiente: Sin vibraciones ni interferencias.

7.3 Operaciones Previas

1. Registrar marca, modelo, número de serie del medidor y electrodo (por ejemplo, marca Mettler Toledo modelo F-15, serie S220-2025-004, electrodo marca Metrohm, modelo 150, serie EL-2025-G456).
2. Consultar manuales del medidor y electrodo.
3. Estabilizar medidor (15-30 minutos) y electrodo en KCl 3.0 mol/kg (≥ 1 hora si está deshidratado).
4. Verificar integridad de electrodo y enjuagar con agua deionizada.
5. Acondicionar tampones a 20°C .
6. Inspeccionar sensor de temperatura.

8. Procedimiento de Calibración

8.1 Calibración del Sensor de Temperatura

1. Configurar baño termostático a (15, 20, 25) $^\circ\text{C}$.
2. Sumergir sensor del medidor.
3. Comparar lecturas.
4. Verificar a 25°C .
5. Ajustar si es posible.
6. Registrar lecturas y trazabilidad.

8.2 Calibración en Milivoltios (mV)

1. Desconectar electrodo, conectar generador de mV.
2. Configurar el medidor de pH en modo mV.
3. Medir en 5 puntos desde los +100 mV a -100 mV.
4. Verificar +50 mV.
5. Registrar valores y reconectar electrodo.

8.3 Calibración en pH

1. Activar modo calibración pH con compensación automática de temperatura (ATC).
2. Paso 1: pH 7.00
 - Sumergir electrodo en tampón pH 7.00 a 20°C .

- Esperar estabilización (<0.1 mV/min, 30-60 s).
 - Registrar lectura inicial (mV, pH).
 - Ajustar a 7.00.
 - Enjuagar y secar.
3. Paso 2: pH 4.00: Repetir proceso, ajustar a 4.00.
 4. Paso 3: Verificación: Releer pH 7.00 y 4.00 (pm0 02 pH).
 5. Paso 4: pH 2.00, 9.00, 12.00:
 - Realizar tres lecturas no consecutivas por tampón.
 - Enjuagar entre mediciones.
 - Corregir por temperatura si no es 20 °C.
 6. Control: Medir solución pH 7.01 (tres lecturas, desviación estándar <0.01 pH).

8.4 Toma y Tratamiento de Datos

1. Registrar tres lecturas por tampón, temperatura, mV.

2. Calcular media:

$$\overline{\text{pH}_x} = \frac{\text{pH}_{x1} + \text{pH}_{x2} + \text{pH}_{x3}}{3}$$

3. Determinar error:

$$e_x = \overline{\text{pH}_x} - \text{pH}_{sx}$$

4. Calcular recta de regresión ($y = a + bx$):

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

$$r^2 = \frac{[n \sum xy - \sum x \sum y]^2}{[n \sum x^2 - (\sum x)^2][n \sum y^2 - (\sum y)^2]}$$

Criterio: $0.995 \leq r^2 \leq 1.005$.

5. Si r^2 fuera de rango, repetir ajuste con pH 4.00 y 7.00.

9. Cálculo de Incertidumbres

Conforme a ISO/IEC 17025:2017 y DU-003:

$$e_x = \text{pH}_{ix} + \delta \text{pH}_{ix} - (\text{pH}_{sx} + \delta T_{ix} + \delta \text{pH}_{sx})$$

$$u_c(e_x) = \sqrt{u^2(\text{pH}_{ix}) + u^2(\delta \text{pH}_{ix}) + u^2(\text{pH}_{sx}) + u^2(\delta T_{ix}) + u^2(\delta \text{pH}_{sx})}$$

9.1 Componentes de Incertidumbre

1. **Repetibilidad ($u(\text{pH}_{ix})$):**

$$s(\text{pH}_{ix}) = \sqrt{\frac{\sum (\text{pH}_{ix} - \overline{\text{pH}_{ix}})^2}{2}}, \quad u(\text{pH}_{ix}) = \frac{s(\text{pH}_{ix})}{\sqrt{3}}$$

2. **Tampón ($u(\text{pH}_{sx})$):**

$$u(\text{pH}_{sx}) = \frac{U(\text{pH}_{sx})}{2} \quad (k = 2, 95.45\%)$$

3. **Resolución ($u(\delta \text{pH}_{ix})$):** Para 0.001 pH:

$$u(\delta \text{pH}_{ix}) = \frac{0.001}{\sqrt{12}} \approx 0.00029 \text{ pH}$$

4. **Temperatura ($u(\delta T_{ix})$):** Para 0.002 pH/°C, resolución 0.1 °C:

$$u(\delta T_{ix}) = \frac{0.002 \cdot 0.1}{\sqrt{12}} \approx 0.000058 \text{ pH}$$

5. **Deriva del tampón ($u(\delta \text{pH}_{sx})$):** 0 si dentro de validez.

6. **Generador de mV:** $\text{pm}0 \text{ 1mV} \approx \text{pm}0 \text{ 0017 pH} : u(\text{mV}) = \frac{0.0017}{3} \approx 0.00058 \text{ pH}$

Electrodo: $\text{pm}0 \text{ 002 pH}$:

$$u(\text{electrodo}) = \frac{0.002}{\sqrt{3}} \approx 0.00115 \text{ pH}$$

9.2 Incertidumbre Expandida

$$U = k \cdot u_c(e_x), \quad k = 2 \quad (95.45\%)$$

Usar la mayor incertidumbre del rango.

10. Resultados

- **Tolerancias:**

- pH: pm0 02 pH (NCh 2737:2003), pm0 01 pH (DIN 19268:2021).
- mV: pm0 2mV.
- Temperatura: pm0 5°C.

- **Electrodo:** Pendiente 95-100% (59.16 mV/pH a 25 °C), offset <pm30mV, respuesta <60 s.

- **Regresión:** r^2 entre 0.995 y 1.005.

- **Acciones:** Si r^2 o errores exceden límites, repetir ajuste.

11. Documentación

El informe debe incluir:

- **Identificación:** Medidor, electrodo (tipo, número de serie).
- **Patrones:** Generador, PT-100, tampones (lote, trazabilidad).
- **Condiciones:** Fecha, temperatura, humedad.
- **Resultados:** pH, mV, temperatura, regresión, incertidumbre.
- **Responsable:** Nombre y firma.

12. Mantenimiento y Almacenamiento

- **Electrodo:** Almacenar en KCl 3.0 mol/kg. Limpiar con HCl 0.1 M o enzimas.
- **Sensor de temperatura:** Proteger de daños.
- **Patrones:** Almacenar en condiciones controladas.
- **Frecuencia:** Diaria para pH, semestral para mV y temperatura.

13. Referencias

1. NCh 2737:2003. Procedimientos para la calibración de medidores de pH.
2. ISO 23496:2019. Soluciones tampón de referencia para pH.
3. DIN 19268:2021-10. Medición del pH con electrodos de vidrio.
4. ISO/IEC 17025:2017. Requisitos para laboratorios de calibración.
5. IEC 60751:2008. Sensores PT-100.
6. DU-003 (CEM). Procedimiento para la calibración de pHmetros digitales.
7. VIM (2008). Vocabulario Internacional de Metrología.
8. Guía para la expresión de la incertidumbre de medida (2000). CEM.

14. Anexo: Ejemplo de Calibración

14.1 Equipo

- **Medidor:** Mettler Toledo SevenCompact S220 (S220-2025-004).
- **Electrodo:** Combinado (EL-2025-G456), membrana baja resistencia, Ag/AgCl.
- **Patrones:**
 - Generador: Fluke 5522A (FL5522-2024-002, pm0 1mV).
 - PT-100: Omega PR-11 (PT100-2024-001, pm0 1°C).
 - Tampones: pH 2.001, 4.000, 7.001, 9.003, 12.46 a 20 °C (pm0 01 pH).
- **Condiciones:** 20.3 °C, 50% HR, 19/06/2025.

14.2 Resultados

Temperatura:

PT-100 (°C)	Lectura (°C)	Error (°C)
0.0	0.1	+0.1
20.0	20.1	+0.1
40.0	40.2	+0.2
25.0	25.1	+0.1

mV:

Generador (mV)	Lectura (mV)	Error (mV)
0	0.1	+0.1
+100	100.1	+0.1
-100	-99.9	+0.1
+50	50.1	+0.1

pH:

Tampón	Lectura Inicial	Media Post-Ajuste	Error	mV
7.001	7.01	7.001	0.000	-0.6
4.000	4.01	4.000	0.000	+171.6
2.001	2.01	2.001	0.000	+295.0
9.003	9.02	9.003	0.000	-119.0
12.46	12.47	12.46	0.000	-315.0

Control (pH 7.01): Media 7.012, error +0.002, desviación estándar 0.001 pH.

Regresión: $y = 0.9987x + 0.0061$, $r^2 = 1.000$.

Incertidumbre expandida: pm0 012 pH ($k = 2$).

14.3 Conclusión

El medidor está calibrado y apto, con errores dentro de tolerancias y r^2 aceptable.