

UNIVERSIDAD PRIVADA ANTONIO GUILLERMO URRELLO



Facultad de Ingeniería

Carrera Profesional de Ingeniería Ambiental y Prevención de Riesgos

**MEJORAMIENTO DE LA PRECISIÓN EN LA MEDICIÓN DEL pH EN
AGUAS DE BAJA CONDUCTIVIDAD POR LA ADICIÓN DE
ELECTROLITOS NEUTROS – CAJAMARCA, 2020**

Bach. Pérez Tucto, Danny Fernando

Bach. Ventura Zuloeta, Yuri Lisbeth

Asesor:

Dr. Vera Zelada Persi

Cajamarca - Perú

Marzo - 2022

UNIVERSIDAD PRIVADA ANTONIO GUILLERMO URRELO



Facultad de Ingeniería

Carrera Profesional de Ingeniería Ambiental y Prevención de Riesgos

**MEJORAMIENTO DE LA PRECISIÓN EN LA MEDICIÓN DEL pH EN
AGUAS DE BAJA CONDUCTIVIDAD POR LA ADICIÓN DE
ELECTROLITOS NEUTROS – CAJAMARCA 2020**

Tesis presentada en cumplimiento parcial de los requerimientos para optar el Título Profesional
de Ingeniero Ambiental y Prevencionista de Riesgos

Bach. Pérez Tucto, Danny Fernando

Bach. Ventura Zuloeta, Yuri Lisbeth

Asesor:

Dr. Vera Zelada Persi

Cajamarca - Perú

Marzo – 2022

COPYRIGHT © 2020 by

DANNY FERNANDO PÉREZ TUCTO

YURI LISBETH VENTURA ZULOETA

Todos los derechos reservados

UNIVERSIDAD PRIVADA ANTONIO GUILLERMO URRELO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**CARRERA PROFESIONAL DE INGENIERÍA AMBIENTAL Y PREVENCIÓN DE
RIESGOS**

APROBACIÓN DE TESIS PARA OPTAR TÍTULO PROFESIONAL

MEJORAMIENTO DE LA PRECISIÓN EN LA MEDICIÓN DEL pH EN AGUAS DE BAJA
CONDUCTIVIDAD POR LA ADICIÓN DE ELECTROLITOS NEUTROS – CAJAMARCA

2020

Presidente: _____

Secretario: _____

Vocal: _____

Asesor: _____

A:

Dios por ser el forjador de nuestros caminos. A nuestros padres que con su esfuerzo y sacrificio nos han brindado una formación académica y siguen apoyándonos a lo largo de cada reto que la vida nos presenta.

AGRADECIMIENTO

A Dios por permitirnos tener y disfrutar de nuestras familias, las cuales nos han brindado su apoyo incondicional a lo largo de toda la carrera y más aún en este tramo final.

Así mismo, expresar nuestro agradecimiento al Dr. Vera Zelada Persi por su asesoramiento y a la Universidad Privada Antonio Guillermo Urrelo por los aprendizajes recibidos para nuestra formación profesional, a las personas que directa o indirectamente fueron partícipes de este trabajo para la culminación de nuestros estudios.

RESUMEN

La presente investigación se desarrolló con el objetivo de determinar el mejoramiento en la precisión de la medición del pH en aguas de baja conductividad por la adición de electrolitos neutros, para ello se realizaron ensayos con agua desionizada para un pH 3 hasta un pH 11, a partir de las soluciones estándar de HCl y NaOH a 0.1 M y posteriormente adicionando los electrolitos neutros (KCl y NaCl), midiendo así el pH, la conductividad y el tiempo que demora en estabilizarse. El estudio tiene un enfoque cuantitativo, con un diseño correlacional-experimental.

Los resultados mostraron que el tiempo de estabilidad se mejora con la adición de los electrolitos neutros, teniendo un tiempo de: 91s para 0 uS/cm, 52s para 50 uS/cm, 30s para 100 uS/cm y 21 s para 200 uS/cm. En conclusión, la adición de electrolitos neutros ayuda a disminuir el tiempo de estabilidad en la medición del pH, siendo 200uS/cm la conductividad más efectiva para la medición de pH.

Palabras claves: precisión, pH, electrolitos neutros, baja conductividad, estabilidad

ABSTRACT

The present research was developed with the aim of determining the improvement in the accuracy of the pH measurement in waters of low conductivity by the addition of neutral electrolytes, for this purpose tests were carried out with deionized water for a pH 3 up to a pH 11, from the standard solutions of HCl and NaOH at 0.1 M and subsequently adding the neutral electrolytes (KCl and NaCl), thus measuring the pH, conductivity and the time it takes to stabilize. The study has a quantitative approach, with a correlational-experimental design.

The results showed that the stability time is improved with the addition of neutral electrolytes, having a time of: 91s for 0 uS/cm, 52s for 50 uS/cm, 30s for 100 uS/cm and 21 s for 200 uS/cm. In conclusion, the addition of neutral electrolytes helps to decrease the stability time in pH measurement, with 200uS/cm being the most effective conductivity for pH measurement. The results showed that the stability time is improved with the addition of neutral electrolytes, having a time of: 91s for 0 uS/cm, 52s for 50 uS/cm, 30s for 100 uS/cm and 21 s for 200 uS/cm. In conclusion, the addition of neutral electrolytes helps to decrease the stability time in pH measurement, with 200uS/cm being the most effective conductivity for pH measurement.

Keywords: accuracy, pH, neutral electrolytes, low conductivity, stability

ÍNDICE

AGRADECIMIENTO	6
RESUMEN	7
ABSTRACT.....	8
ÍNDICE DE TABLAS	13
ÍNDICE DE FIGURAS.....	13
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	14
1.Planteamiento Del Problema.....	14
1.1 Descripción de la Realidad Problemática	14
1.2 Definición del Problema	15
1.3 Objetivos	15
1.3.1 Objetivo general.....	15
1.3.2 Objetivos específicos	15
1.4 Justificación	15
CAPITULO II: MARCO TEÓRICO	17
2. Fundamentos Teóricos de la Investigación.....	17
2.1 Antecedentes teóricos	17
2.1.1 Medición de pH en aguas de baja conductividad.....	17
2.1.2 Mediciones en medios relacionados	19
2.2 Bases Teóricas.....	21

MEJORAMIENTO DE LA MEDICIÓN DEL pH CON ELECTROLITOS NEUTROS	10
2.2.1 Medición de pH.....	21
2.2.2 Definición operativa de pH.....	23
2.2.3 Precisión de las mediciones.....	25
2.2.4 Veracidad de las mediciones.....	26
2.2.5 Desviación estándar.....	27
2.2.6 Determinación del sesgo.....	28
2.2.7 Electrolitos.....	28
2.3 Discusión teórica.....	29
2.3.1 Problemática de medición de pH en aguas de baja conductividad.....	29
2.4 Definición de términos básicos.....	31
2.4.1 pH.....	31
2.4.2 Electrolito neutro.....	31
2.4.3 Cloruro de Potasio (KCl).....	31
2.4.4 Cloruro de Sodio (NaCl).....	31
2.4.5 Precisión.....	31
2.4.6 Conductividad eléctrica.....	32
2.4.7 Tiempo de estabilización.....	32
2.5 Hipótesis.....	32
2.5.1 Operacionalización de variables.....	33
CAPITULO III: MÉTODO DE INVESTIGACIÓN.....	34

MEJORAMIENTO DE LA MEDICIÓN DEL pH CON ELECTROLITOS NEUTROS	11
3. Estrategias Metodológicas	34
3.1 Unidad de análisis, universo y muestra.....	34
3.1.1 Unidad de Análisis.....	34
3.1.2 Universo.....	34
3.1.3 Muestra.....	34
3.2 Métodos de investigación.....	34
3.3 Técnicas de investigación	35
3.3.1 Preparación de soluciones con electrolitos neutros	35
3.3.2 Medición de pH con adición de electrolitos	36
3.4 Instrumentos.....	36
3.5 Técnicas de análisis de datos	36
CAPITULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN	37
4. Presentación de Resultados.....	37
4.1 Análisis de resultados de pH.....	41
4.2 Análisis de resultados de conductividad eléctrica	41
4.3 Determinación de la correlación entre pH, conductividad eléctrica y el tiempo de estabilidad.	44
4.4 Discusión de resultados.....	48
CAPITULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	51
5. Conclusiones y recomendaciones	51

MEJORAMIENTO DE LA MEDICIÓN DEL pH CON ELECTROLITOS NEUTROS	12
5.1 Conclusiones	51
5.2 Recomendaciones	52
REFERENCIAS.....	53
ANEXOS	56
ANEXO 1.....	56
ANEXO 2.....	58
ANEXO 3.....	65
ANEXO 4.....	66

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Operacionalización de Variables	33
Tabla 2 Resumen de estadísticos descriptivos para pH	37
Tabla 3 Resultados estadísticos de conductividad eléctrica 0 uS/cm	38
Tabla 4 Resultados estadísticos de conductividad eléctrica 50 uS/cm	38
Tabla 5 Resultados estadísticos de conductividad eléctrica 100 uS/cm	39
Tabla 6 Resultados estadísticos de conductividad eléctrica 200 uS/cm	40
Tabla 7 Prueba de Anderson Darling	41
Tabla 8 Prueba de Anderson Darling - Conductividad eléctrica 0	42
Tabla 9 Prueba de Anderson Darling - Conductividad eléctrica 50	42
Tabla 10 Prueba de Anderson Darling - Conductividad eléctrica 100	43
Tabla 11 Prueba de Anderson Darling - Conductividad eléctrica 200	43
Tabla 12 IC y Prueba T pareada: pH de estudio; pH respuesta	49

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Definición Operativa del pH	24
Figura 2: Diseño del experimento	35
Figura 3: Prueba de normalidad de Anderson-Darling.....	44
Figura 4: Correlación: estabilización (s); pH respuesta; CE Real (uS/cm)	45
Figura 5: Estadística descriptiva del tiempo de estabilidad de medición del pH.	46
Figura 6: Precisión de la medición de pH para varias conductividades.	47

CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN

1. Planteamiento Del Problema

1.1 Descripción de la Realidad Problemática

La medición del pH es muy importante para evaluar la calidad del agua, y no solo se usa para determinar si el agua es ácida, básica o neutra, sino también para inferir la composición química de otras sustancias presentes en el agua. El uso directo para identificar las diferentes sustancias que se pueden encontrar en el agua, es la interpretación del diagrama de Pourbaix.

Un alto o bajo pH puede romper el balance de los químicos del agua y movilizar a los contaminantes, causando condiciones tóxicas. Una fuente de variabilidad es la matriz del agua, es decir, las propiedades del agua en función del número de iones disueltos; según (Jones, Williams, & Marsciano, 1987), describen que: “La medición fiable del pH en soluciones acuosas diluidas y mal tamponadas es un problema. Los errores que ocurren debido a la diferencia en la fuerza iónica, las soluciones de calibración y la muestra de prueba, son de particular interés. Son comunes los errores de 0,2 unidades de pH y superiores.”

Considerando que el error se debe a la baja cantidad de iones, podemos establecer que aumentando las concentraciones de iones se podría mejorar la precisión (es decir disminuir la variabilidad) en este tipo de aguas.

1.2 Definición del Problema

¿Cuánto mejora la precisión de medición de pH en aguas de baja conductividad por la adición de electrolito neutro en Cajamarca 2020?

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo general

Determinar el mejoramiento en la precisión de la medición del pH en aguas de baja conductividad por la adición de un electrolito neutro.

1.3.2 Objetivos específicos

- Determinar las correlaciones entre las variables de pH, conductividad eléctrica y tiempo de estabilización.
- Determinar la disminución del tiempo de estabilización en función a la conductividad eléctrica.
- Determinar la disminución de la desviación estándar de la medición de pH en función a la conductividad eléctrica.
- Determinar la conductividad mínima necesaria para obtener la mejor precisión en la medición del pH.

1.4 Justificación

Mejorar la medición del pH mediante la reducción de la incertidumbre en una fuente es importante para aumentar la precisión en la interpretación de los datos, según

algunos autores han enfatizado que los problemas con la medición e interpretación del pH se han vuelto agudos para muestras diluidas y mal tamponadas, como el agua de lluvia.

Los estudios entre laboratorios organizados por la Organización Meteorológica Mundial en 1978, brindaron como consecuencia valores de pH medidos por 17 laboratorios para una muestra de pH 6 que difería entre 0,5 y 0,7 unidades de pH (Jones et al. 1987); por consiguiente, hacer el análisis de variabilidad y su respectivo mejoramiento va a ser de utilidad para la sociedad técnica y científica en relación con las mediciones de pH en aguas de baja conductividad.

CAPÍTULO II: MARCO TEÓRICO

2. Fundamentos Teóricos de la Investigación

2.1 Antecedentes teóricos

2.1.1 Medición de pH en aguas de baja conductividad

El pH es un parámetro importante, los estudios inter laboratorios han demostrado que hay inconvenientes relevantes en la medición rigurosa del pH de aguas con conductividades inferiores a 100 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (micro siemens por centímetro a 25 °C), como la precipitación meteórica encontrada en estudios de cuencas hidrográficas (Busenberg & Plummer, 1987:1).

El pH es el parámetro químico medido con más frecuencia en aguas naturales y el conocimiento de este es un requisito previo para entender el reparto de oligoelementos en sus distintas formas en aguas naturales (incluye aguas dulces, de estuario y agua de mar). La atención se dirigirá aquí a las aguas dulces, los estudios sobre aguas naturales conforman varias de las escasas situaciones en las que es necesario que el pH tenga un sentido más importante, en términos de actividad o concentración de iones de hidrógeno. (Covington et al. 1985:878).

Neal & Thomas (1985) en su artículo “medición de pH en campo y laboratorio en agua naturales de baja conductividad” describe que: “la medición precisa del pH es fundamental para la mayoría de los estudios ambientales e hidrogeológicos. Por lo cual, en los estudios del efecto de la deposición ácida, la medición rigurosa del pH de la lluvia, la escorrentía superficial y el sector no

saturada / aguas subterráneas, es importante implantar las fuentes de protones y los sumideros en las múltiples vías hidrológicas.

La medición precisa del pH en aguas de baja conductividad es difícil, pero posible, si se siguen los procedimientos adecuados. La calibración adecuada de electrodos con tampones no garantiza una medición precisa del pH en aguas de baja conductividad. (Busenberg & Plummer, 1987:1).

El pH de las aguas naturales y, en especial, las muestras de agua dulce mal tamponadas no son estables, pero se puede modificar con el tiempo, a) los equilibrios iónicos en solución están sujetas a la temperatura, b) las porciones de gases disueltos presentes cambian por reequilibrio con la atmósfera, fotosíntesis, respiración o procesos de degradación microbológica, c) se genera reacción con sólidos en suspensión que no permanecen en equilibrio químico con el agua. Por consiguiente, para aguas naturales, se han recomendado mediciones de pH in situ. Las muestras tienen que recolectarse en botellas de vidrio borosilicato bien lavadas y oscurecidas, las cuales deben enjuagarse antes con la muestra y después llenarse enteramente para que una vez que se vuelva a poner el tapón, este desplace el agua en el cuello evitando el ingreso de aire. Idealmente, la botella debería seguir estando a la temperatura in situ del agua natural y el pH medido a la misma temperatura. Una vez que esto no sea viable, la medición debería desarrollarse a otra temperatura y el pH in situ calculado desde la dependencia de la temperatura de las constantes de seguridad de carbonatos. Se ha demostrado que la fotosíntesis

en botellas selladas cambia el pH de 7,8 a 9,3 en dos horas. El oscurecimiento de la botella estimula la respiración, lo que cambia el pH de 7,8 a 7,3 al mismo tiempo. (Covington et al. 1985)

En el libro *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (2017), de acuerdo a la metodología de ensayos para medición de pH, se indica que el tiempo de estabilización debe ser de 30 segundos, la desviación estándar para su medición debe ser menor a 0.10.

2.1.2 Mediciones en medios relacionados

Covington *et al.* (1985) señalan que: la medición del pH en agua dulce ha recibido subjetivamente escasa atención y no existe un procedimiento aceptado correcto para obtener datos de alta exactitud. Las sugerencias para estas mediciones de pH y las visualizaciones pertinentes se discutirán ahora, teniendo presente que los requisitos para situaciones industriales y de agua dulce tienen la posibilidad de diferir.

Midgley & Torrance (1991), han examinado el rendimiento de electrodos de referencia comercial y de vidrio en aguas de alimentación de calderas de muy baja conductividad, en sus investigaciones demostraron que los electrodos de referencia comerciales adolecían de escasa reproducibilidad y podían provocar variaciones en la diferencia de potencial de la celda en soluciones fluidas; los electrodos de vidrio exhibieron grandes errores de pH en soluciones estacionarias mal tamponadas.

Otros investigadores han indicado que alguna forma de agitación es esencial en la interfaz vidrio-solución, si se quieren obtener datos de pH reproducibles. Se han recomendado varios diseños de celdas de flujo para su uso en soluciones muy diluidas. Sin embargo, las velocidades de flujo muy altas utilizadas o los tamaños de celda grandes, que requieren grandes volúmenes de muestra, hacen que estos diseños no sean adecuados para las mediciones de pH in vitro en agua dulce.

Para minimizar la dilución de la solución de puente salino en la unión líquida, se ha sugerido que se utilicen electrodos de referencia de alta tasa de fuga, (Mattock, 1961). Este método tampoco es adecuado para mediciones de pH de agua dulce. Para ayudar a las mediciones de pH marino, se han desarrollado tampones de agua de mar de fuerza iónica y composición comparables en un intento de reducir el potencial de unión líquida entre la muestra y la solución de calibración. (M. Whitfield y D. Jagner, 1981).

Para evitar muchas de las dificultades de las mediciones de pH en agua de mar, Culberson (1981) ha desarrollado un conjunto de pH, que incorpora una unión líquida de difusión libre renovable, formado dentro de un tubo capilar vertical. Esta celda permitió realizar mediciones en pequeños volúmenes de muestra estáticos (5-20 cm³) inyectados en la celda. La falta de agitación de la solución no introdujo errores apreciables en estas soluciones concentradas. La célula de Culberson se basó en un conjunto de pH de micro-sangre de Beckman, inicialmente usó una unión líquida anular de paladio, pero esto provocó largos tiempos de equilibrio en

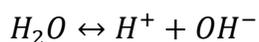
muestras marinas después de la calibración en tampones estándar y, naturalmente, sería inaceptable para muestras anóxicas, donde pueden ocurrir reacciones redox en la unión metálica que causan potenciales espurios. Las versiones posteriores de esta celda han incorporado una unión líquida de difusión libre renovable formada en un tubo capilar.

Mattock (1961) ha descrito una celda de flujo similar, pero esta usaba una unión de tapón de cerámica, por lo que ocurrirán muchos de los problemas descritos anteriormente.

2.2 Bases Teóricas

2.2.1 Medición de pH

El pH es una medida de la cantidad relativa de iones de hidrógeno e hidróxido en una solución acuosa. En cualquier colección de moléculas de agua, un número muy pequeño se habrá dissociado para formar iones de hidrógeno (H^+) e hidróxido (OH^-):



La cantidad de iones formados es pequeña. A 25 °C, menos del 2×10^{-7} % de las moléculas de agua se han dissociado. En términos de concentraciones molares, el agua a 25 °C contiene 1×10^{-7} moles por litro de iones de hidrógeno y la misma concentración de iones de hidróxido.

En cualquier solución acuosa, la concentración de iones de hidrógeno multiplicada por la concentración de iones de hidróxido es constante.

Expresado en forma de ecuación:

$$K_w = [H^+][OH^-] \quad (1)$$

Donde los corchetes significan concentraciones molares y K_w es la constante de disociación del agua. El valor de K_w depende de la temperatura. Por ejemplo, a 25 °C $K_w = 1,00 \times 10^{-14}$ y a 35 °C $K_w = 1,47 \times 10^{-14}$. (Rosemount Analytical, 2010)

Los ácidos y las bases, cuando se disuelven en agua, simplemente alteran las cantidades relativas de H^+ y OH^- en la solución. Los ácidos aumentan la concentración de iones de hidrógeno y, debido a que el producto $[H^+][OH^-]$ debe permanecer constante, los ácidos disminuyen la concentración de iones de hidróxido. Las bases tienen el efecto contrario, aumentan la concentración de iones hidróxido y disminuyen la concentración de iones hidrógeno. Por ejemplo, suponga que se agrega un ácido al agua a 25 °C y el ácido aumenta la concentración de H^+ a 1.0×10^{-4} moles/litro. Debido a que $[H^+][OH^-]$ siempre debe ser igual a $1,00 \times 10^{-14}$, $[OH^-]$ será $1,0 \times 10^{-10}$ moles/litro.

El pH es otra forma de expresar la concentración de iones de hidrógeno. El pH se define de la siguiente manera:

$$pH = -\log [H^+] \quad (2)$$

Por lo tanto, si la concentración de iones de hidrógeno es $1,0 \times 10^{-4}$ moles/litro, el pH es 4,00.

El término neutro se usa a menudo en discusiones sobre ácidos, bases y pH. Una solución neutra es aquella en la que la concentración de iones de hidrógeno es exactamente igual a la concentración de iones de hidróxido. A 25 °C, una solución neutra tiene un pH de 7,00. A 35 °C, una solución neutra tiene un pH de 6,92. La afirmación común de que las soluciones neutras tienen pH 7 no es cierta. La afirmación es cierta solo si la temperatura es de 25 °C. (Rosemount Analytical, 2010)

2.2.2 Definición operativa de pH

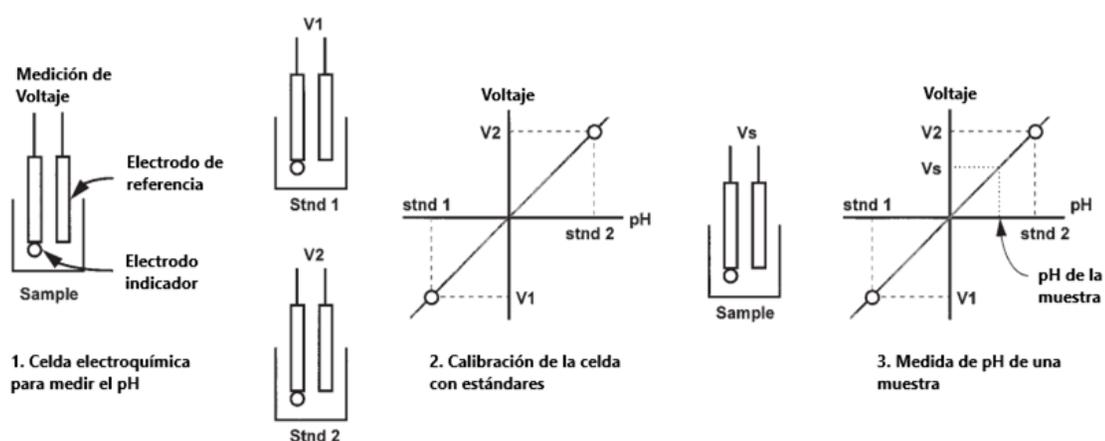
Aunque la ecuación 2 se suele dar como definición de pH, no es buena. Nadie determina el pH midiendo primero la concentración de iones de hidrógeno y luego calculando el pH. El pH se define mejor describiendo cómo se mide.

La figura 1 ilustra la definición operativa de pH, cuyo punto de partida es una celda electroquímica que consta de un electrodo indicador cuyo potencial es directamente proporcional al pH, un electrodo de referencia cuyo potencial es independiente del pH y el líquido a medir. El voltaje total de la celda depende del pH de la muestra, debido a que los diferentes electrodos indicadores tienen respuestas ligeramente distintas al pH, el sistema de medición debe calibrarse antes de su uso. El segundo paso en la definición operativa de pH es la calibración, el

sistema se calibra colocando los electrodos en soluciones de pH conocido y midiendo el voltaje de la celda. El voltaje de la celda es una función lineal del pH, por lo que solo se necesitan dos puntos de calibración. El paso final en la definición operativa es colocar los electrodos en la muestra, medir el voltaje y determinar el pH a partir de los datos de calibración (Rosemount Analytical, 2010).

Figura 1

Definición Operativa del pH



Nota: la figura muestra los tres pasos en la determinación del pH. Los tres pasos constituyen la definición operativa de pH. Reproducida de Determinación del pH, de Rosemount Analytical, 2010.

Es evidente que la determinación práctica del pH requiere solución estándar de pH conocido. Las soluciones estándar se denominan tampones y los valores de pH que se les asignan definen la escala de pH, la determinación de los valores de pH requiere hacer suposiciones sobre las propiedades químicas y físicas de las soluciones de electrolitos. Supuestos ligeramente diferentes conducen a valores de pH ligeramente diferentes para la misma solución. Por lo tanto, pueden existir escalas de pH ligeramente distintas.

Por último, cabe señalar que la ecuación 2 es algo engañosa, dicha ecuación implica que el pH es una medida de concentración y de hecho el pH es realmente una medida de la actividad de los iones. El pH es una medida de la cantidad relativa de iones de hidrógeno e hidróxido en una solución acuosa.

2.2.3 Precisión de las mediciones

Es una medida de cuán cerca están los resultados entre sí. Por lo general, se expresa mediante parámetros estadísticos que describen la propagación de los resultados, típicamente la desviación estándar, calculada a partir de los resultados obtenidos mediante la realización de mediciones repetidas en un material adecuado en condiciones específicas. La decisión sobre las "condiciones específicas" es un aspecto importante de la evaluación de la precisión de la medida, las condiciones determinan el tipo de estimación obtenida de la precisión. (Eurachem, 2016:35)

“Repetibilidad de medición” y “reproducibilidad de medición” representan las dos medidas de precisión que se pueden obtener. La documentación de métodos estandarizados (por ejemplo, de ISO) incluirá normalmente tanto la repetibilidad y reproducibilidad de datos, donde sean aplicables. (Eurachem, 2016)

Repetibilidad, supone dar la más pequeña variación en los resultados, es una medida de la variabilidad en los resultados cuando una medición se lleva a cabo por un solo analista utilizando el mismo equipo en un corto plazo de tiempo.

Reproducibilidad, supone dar la mayor variación en los resultados, es una medida de la variabilidad en los resultados entre laboratorios. Entre estos dos extremos, “la precisión intermedia (de medida)” ofrece una estimación de la variación en los resultados cuando las mediciones se realizan en un solo laboratorio, pero en condiciones que son más variables que las condiciones de repetibilidad. Las condiciones exactas utilizadas deben establecerse en cada caso. El objetivo es obtener una estimación de la precisión que refleje todas las fuentes de variación que se producirán en un solo laboratorio en condiciones de rutina (diferentes analistas, períodos de tiempo prolongado, diferentes piezas de equipos etc.).

2.2.4 Veracidad de las mediciones

En las mediciones de ensayos de laboratorio se utiliza las tres características de desempeño relacionadas, veracidad, precisión e incertidumbre para describir la calidad de los resultados obtenidos con un método. Sin embargo, los científicos con frecuencia utilizan diferentes conceptos, tales como tipos de error (errores aleatorios, sistemáticos y groseros), exactitud (veracidad y precisión) e incertidumbre. Algunos de estos conceptos tienen un significado cualitativo y otros son cuantitativos. Con los años, los términos, así como las definiciones han cambiado, y se han introducido nuevos términos. Además, sectores diferentes siguen prefiriendo términos diferentes, todo lo cual conduce a mucha confusión (Eurachem, 2016).

La 'exactitud' de medición expresa la proximidad de un único resultado a un valor de referencia. La validación de métodos trata de investigar la exactitud de los resultados evaluando los efectos sistemáticos y aleatorios sobre resultados individuales. Por lo tanto, normalmente la exactitud se estudia como dos componentes: 'veracidad' y 'precisión'. Además, una expresión cada vez más común de exactitud es 'incertidumbre de medición', la cual proporciona un solo valor (Eurachem, 2016).

'Veracidad' de medición es una expresión de la proximidad de la media de un número infinito de resultados a un valor de referencia. Puesto que no es posible realizar un número infinito de mediciones, no se puede medir la veracidad. Sin embargo, podemos realizar una evaluación práctica de la veracidad. Por lo general, esta evaluación se expresa cuantitativamente en términos de 'sesgo' (Eurachem, 2016).

2.2.5 Desviación estándar

Se define como la raíz cuadrada de la varianza de una población o de una variable aleatoria, tiene una gran importancia en la inferencia clásica, sobre todo en relación con el estudio de la distribución normal como uno de los parámetros que determinan la distribución además de la media poblacional. (Ruiz Espejo, 2017)

La desviación estándar es la medida de dispersión, se puede utilizar para establecer un valor de referencia para estimar la variación general de un proceso. (MiniTab 18, 2022)

2.2.6 Determinación del sesgo

Una determinación práctica del sesgo se basa en la comparación de la media de los resultados (\bar{x}) del método candidato con un valor de referencia adecuado (X_{ref}). Los estudios de sesgo deben cubrir el alcance del método y, por lo tanto, pueden requerir el análisis de diferentes tipos de muestra y/o diferentes niveles de analito. El sesgo se puede expresar en términos absolutos (Eurachem, 2016):

$$b = \bar{x} - X_{ref} \quad (3)$$

o términos relativos:

$$b(\%) = \frac{\bar{x} - X_{ref}}{X_{ref}} \times 100\% \quad (4)$$

2.2.7 Electrolitos

Una vez que un compuesto iónico se disuelve en agua, se disocia y los iones que lo conforman se dispersan por toda la solución. Esto hace que los iones queden en libertad y no se encuentren fijados como en el sólido cristalino. Por lo cual los sólidos iónicos no conducen la electricidad, sin embargo, sus soluciones acuosas y los compuestos iónicos fundidos sí, gracias a la independencia de desplazamiento de sus iones. Las sustancias que al disolverse en agua conducen la electricidad son denominados electrolitos.

Además, los electrolitos pueden ser fuertes o débiles según que sus disoluciones contengan o no una alta proporción de iones. Los electrolitos fuertes más frecuentes son los ácidos fuertes, bases fuertes y la mayoría de las sales. Es recurrente mencionar que una vez que un ácido y una base reaccionan para ofrecer una sal, el ácido neutraliza a la base, lo cual induce a pensar que la disolución salina formada es neutra, y por ende su pH es 7, y aunque llega a ser cierto en varios casos hay muchas otras disoluciones salinas que no cumplen con esto, ya que también pueden ser ácidas, básicas o neutras. (Caselles et al. 2015:77)

A. Electrolitos neutros

Los que producen disoluciones neutras son aquellas que contienen un ion de un metal alcalino o de un metal alcalino terreo (excepto Be^{2+}) y la base conjugada de un ácido fuerte como por ejemplo Cl^- , Br^- y NO_3^- las cuales no se hidrolizan en forma apreciable y sus disoluciones se consideran neutras. Por ejemplo, el NaCl que se disocia por completo en Na^+ y Cl^- , el ion Na^+ hidratado no dona ni acepta iones H^+ y el ion Cl^- no tiene afinidad por los iones H^+ ; como consecuencia se produce una disolución neutra con un pH 7 (Chang, 2010:689), siempre que no exista otros iones de carácter ácido o básico.

2.3 Discusión teórica

2.3.1 Problemática de medición de pH en aguas de baja conductividad

Los conceptos teóricos y las dificultades con respecto al pH y su medición e interpretación están bien documentados, al igual que el comportamiento menos que

ideal de los electrodos de vidrio y los electrodos de referencia con unión líquida. El electrodo de vidrio presenta errores en su respuesta a pH bajo (error ácido) y a pH alto en presencia de iones de metales alcalinos (error alcalino), pero es poco probable que estas deficiencias afecten las mediciones de pH en muestras de agua dulce. Sin embargo, los informes de errores de electrodos de vidrio en soluciones muy diluidas de baja capacidad tampón y pH intermedio deben considerarse relevantes para evaluar el rendimiento de los electrodos de vidrio en agua dulce (Covington *et al.* 1985:879).

El uso de la definición operacional de pH asume que el potencial de unión del líquido permanece constante; cualquier desviación de esta condición reducirá la certeza de los valores de pH (X) obtenidos y hará que cualquier interpretación posterior de estos datos no tenga sentido. Los problemas asociados con la reproducibilidad del potencial de unión líquida constituyen el obstáculo más difícil en la interpretación del pH. Trabajos anteriores a este respecto han demostrado que la mala reproducibilidad de los datos de pH de diferentes pares de electrodos de referencia de vidrio en muestras de estuario era una función principalmente del electrodo de referencia comercial e incluso electrodos nominalmente idénticos dieron resultados diferentes (Covington, Whalley, & Davison, 1985).

2.4 Definición de términos básicos

2.4.1 pH

El pH se define como la concentración de iones de hidrógeno en el agua. La escala de pH es logarítmica con valores de 0 a 14. A medida que el pH disminuye, el agua se vuelve más ácida y, a medida que aumenta el pH, el agua se vuelve más básica.

2.4.2 Electrolito neutro

Sustancias que al disolverse en agua se separan en sus moléculas, las cuales cuentan con movilidad ya que se encuentran en una disolución acuosa, pero son eléctricamente neutras.

2.4.3 Cloruro de Potasio (KCl)

Es un compuesto químico, una sal de haluro metálico con una composición cristalina, es de forma sencilla soluble en agua.

2.4.4 Cloruro de Sodio (NaCl)

Es un sólido incoloro cristalino soluble en agua, compuesto por la ionización de los átomos de sodio y cloro. Además, conocido como sal común.

2.4.5 Precisión

Es una medida de cuán cerca están los resultados entre sí, generalmente, se expresa por medio de fronteras estadísticas que describen la propagación de los

resultados logrados por medio de la ejecución de mediciones reiteradas en un material correcto en condiciones concretas.

2.4.6 Conductividad eléctrica

La conductividad es una medida de la propiedad que poseen las soluciones acuosas para conducir la corriente eléctrica. Esta propiedad depende de la presencia de iones, su concentración, movilidad, valencia y de la temperatura de la medición. (Suarez Biologa, 2006)

2.4.7 Tiempo de estabilización

Es el tiempo que se requiere para que la respuesta escalón de un sistema se estabilice dentro de alguna banda específica de valores. (Análisis de la Respuesta Temporal, s.f)

2.5 Hipótesis

Para desarrollar la presente investigación plateamos la siguiente proposición lógica: “Si la adición de un electrolito neutro sobre las aguas de baja conductividad mejora la precisión de las mediciones de pH y no afecta la veracidad del valor, entonces se podrá recomendar el uso de un electrolito neutro para las mediciones de pH de baja conductividad”.

Por lo tanto, la hipótesis sería la siguiente:

“La adición de un electrolito neutro mejora la precisión de la medición de pH en aguas de baja conductividad y no afecta la veracidad de dicha medición”.

2.5.1 Operacionalización de variables

Tabla 1 *Operacionalización de Variables*

VARIABLES	DEFINICIÓN	INDICADORES	INSTRUMENTOS
Independiente			
Electrolito neutro	Son sustancias que cuando se disuelven en agua se separan en sus moléculas: las moléculas tienen movilidad por estar en disolución acuosa, pero son eléctricamente neutras.	Conductividad eléctrica	- Peachímetro - Conductímetro
Dependiente			
Precisión	Proximidad existente entre las indicaciones o los valores medidos obtenidos en mediciones repetidas, bajo condiciones específicas.	- Tiempo de estabilización - Desviación estándar de la medición del pH	Software MiniTab

CAPÍTULO III: MÉTODO DE INVESTIGACIÓN

3. Estrategias Metodológicas

3.1 Unidad de análisis, universo y muestra

3.1.1 Unidad de Análisis

Medidas de pH en agua desionizada.

3.1.2 Universo

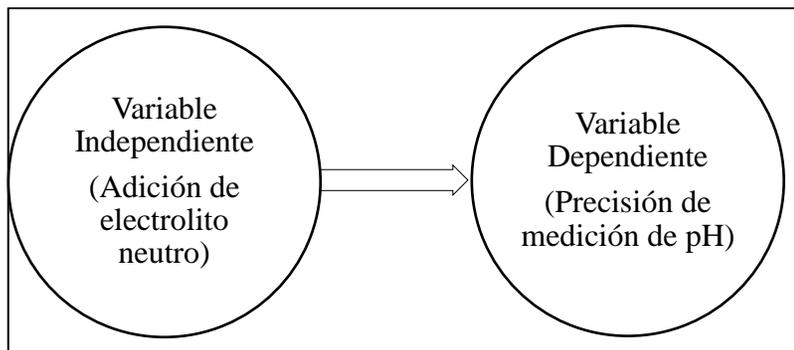
Medición de pH en aguas.

3.1.3 Muestra

Medición de pH en aguas de baja conductividad.

3.2 Métodos de investigación

La presente investigación tiene un enfoque cuantitativo, puesto que el fenómeno en estudio es medible y observable (precisión, electrolitos neutros); además, es un proceso sistemático y ordenado. Tiene un diseño correlacional-experimental, pues pretende determinar la relación entre los electrolitos neutros y la precisión; y se manipulará intencionalmente la variable independiente (electrolitos neutros), para analizar las consecuencias que tiene sobre la variable dependiente (precisión de la medición del pH) (Hernández *et al.* 2014).

Figura 2 *Diseño del experimento*

3.3 Técnicas de investigación

3.3.1 Preparación de soluciones con electrolitos neutros

- Preparación de las soluciones de HCl, NaOH, KCl y NaCl a una concentración de 0.1 M
- Preparación del agua con pH 7.0, se preparan 3 frascos de 50, 100, 200 uS/cm, con una adición de KCl; 3 frascos de 50, 100, 200 uS/cm, con una adición de NaCl; y adicionalmente se prepara un frasco de pH 7.0 sin adicionar alguna solución.
- Se prepara el agua desionizada, agregándole HCl para llevarlo a un pH 3.0, 4.0, 5.0 y 6.0 luego se sigue el procedimiento anterior.
- Se prepara el agua desionizada, agregando NaOH para subir el pH a 8.0, 9.0, 10.0 y 11.0, luego seguir el procedimiento del primer punto.

3.3.2 Medición de pH con adición de electrolitos

- Una vez preparadas las soluciones y agregados los electrolitos se medirá el pH, realizando 2 repeticiones por frasco, tomando también el tiempo que demora en estabilizarse.

3.4 Instrumentos

- Agua desionizada
- Balanza analítica
- Probeta
- Pipetas
- Matraz
- Agitador
- Frasco blanco esmerilado
- Vasos de precipitación.
- Medidor de pH.
- Piseta

3.5 Técnicas de análisis de datos

El estudio de datos se realizará mediante un programa estadístico denominado MiniTab, aplicando la prueba de Anderson Darling para verificar la distribución de la normalidad, y finalmente se usará la prueba de Spearman para encontrar la correlación entre los datos.

CAPÍTULO IV: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4. Presentación de Resultados

Para el desarrollo de la investigación se realizó mediciones de pH, conductividad eléctrica y el tiempo de estabilización del pH.

Los resultados del resumen de los estadísticos descriptivos para pH y conductividad eléctrica se muestran en las tablas 2 a la 6.

Tabla 2

Resumen de estadísticos descriptivos para pH

Variable	pH de estudio	N	Media	Error estándar de la media	Desv. Est.	Varianza	Coef. Var.	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Rango
pH respuesta	3	24	2.9962	0.0231	0.1132	0.0128	3.78	2.77	2.9125	2.995	3.0775	3.19	0.42
	4	24	4.0096	0.0219	0.1074	0.0115	2.68	3.81	3.9525	4.01	4.0475	4.29	0.48
	5	24	4.985	0.0191	0.0935	0.0087	1.88	4.76	4.9275	4.985	5.055	5.17	0.41
	6	24	6.0096	0.022	0.1076	0.0116	1.79	5.76	5.9325	5.985	6.0725	6.23	0.47
	7	24	7.0108	0.0405	0.1983	0.0393	2.83	6.54	6.8975	6.99	7.075	7.53	0.99
	8	24	8.0167	0.0221	0.1081	0.0117	1.35	7.77	7.9525	8.015	8.0675	8.32	0.55
	9	24	8.9983	0.0224	0.1097	0.012	1.22	8.71	8.945	9.02	9.0575	9.24	0.53
	10	24	9.9992	0.0262	0.1285	0.0165	1.28	9.74	9.9425	9.985	10.0575	10.33	0.59
	11	24	10.986	0.0255	0.125	0.0156	1.14	10.61	10.922	10.99	11.078	11.21	0.6

Tabla 3*Resultados estadísticos de conductividad eléctrica 0 uS/cm*

Variable	pH de estudio	N	Media	Error estándar de la media	Desv. Est.	Varianza	Coef Var	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Rango
Conductividad Real (uS/cm)	3	6	87.15	0.399	0.977	0.955	1.12	85.8	86.325	87.15	88.025	88.4	2.6
	4	6	46.867	0.317	0.776	0.603	1.66	45.8	46.025	47.05	47.55	47.7	1.9
	5	6	27.517	0.0872	0.214	0.0457	0.78	27.3	27.375	27.45	27.675	27.9	0.6
	6	6	14.667	0.173	0.423	0.179	2.88	14.3	14.375	14.45	15.15	15.3	1
	7	6	4.85	0.243	0.596	0.355	12.28	4.2	4.275	4.75	5.525	5.6	1.4
	8	6	14.967	0.233	0.572	0.327	3.82	14.1	14.475	15	15.475	15.7	1.6
	9	6	27.333	0.123	0.301	0.091	1.1	26.9	27.05	27.35	27.625	27.7	0.8
	10	6	46.267	0.341	0.836	0.699	1.81	45.5	45.575	46.05	46.95	47.7	2.2
	11	6	87.417	0.3	0.736	0.542	0.84	86.4	86.7	87.55	87.9	88.5	2.1

Tabla 4*Resultados estadísticos de conductividad eléctrica 50 uS/cm*

Variable	pH de estudio	N	Media	Error estándar de la media	Desv. Est.	Varianza	Coef Var	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Rango
Conductividad Real (uS/cm)	3	6	137.17	0.477	1.17	1.37	0.85	136	136	137	138.25	139	3
	4	6	99.2	1.44	3.54	12.51	3.57	95.9	96.2	98	103.25	104	8.1

5	6	87.25	0.128	0.315	0.099	0.36	86.9	86.9	87.25	87.6	87.6	0.7
6	6	57.567	0.219	0.535	0.287	0.93	57.1	57.175	57.35	58.05	58.5	1.4
7	6	55.933	0.323	0.792	0.627	1.42	55.1	55.25	55.8	56.8	56.8	1.7
8	6	57.917	0.135	0.331	0.11	0.57	57.4	57.625	57.95	58.225	58.3	0.9
9	6	86.517	0.133	0.325	0.106	0.38	85.9	86.35	86.6	86.725	86.8	0.9
10	6	102.67	0.667	1.63	2.67	1.59	101	101	102.5	104.25	105	4
11	6	138.83	1.35	3.31	10.97	2.39	134	136.25	138.5	142.25	143	9

Tabla 5

Resultados estadísticos de conductividad eléctrica 100 uS/cm

Variable	pH de estudio	N	Media	Error estándar de la media	Desv. Est.	Varianza	Coef Var	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Rango
Conductividad Real (uS/cm)	3	6	182.17	0.477	1.17	1.37	0.64	181	181	182	183.25	184	3
	4	6	146.17	0.601	1.47	2.17	1.01	144	144.75	146.5	147.25	148	4
	5	6	124	0.577	1.41	2	1.14	122	122.75	124	125.25	126	4
	6	6	114.5	0.764	1.87	3.5	1.63	112	112.75	114.5	116.25	117	5
	7	6	107.17	0.543	1.33	1.77	1.24	105	106.5	107	108.25	109	4
	8	6	113	0.577	1.41	2	1.25	111	111.75	113	114.25	115	4
	9	6	125.5	0.764	1.87	3.5	1.49	123	123.75	125.5	127.25	128	5
	10	6	144.5	1.36	3.33	11.1	2.31	139	141.25	146	146.5	148	9
	11	6	184.33	1.54	3.78	14.27	2.05	179	180.5	185	187.5	189	10

Tabla 6*Resultados estadísticos de conductividad eléctrica 200 uS/cm*

Variable	pH de estudio	N	Media	Error estándar de la media	Desv. Est.	Varianza	Coef Var	Mínimo	Q1	Mediana	Q3	Máximo	Rango
Conductividad Real (uS/cm)	3	6	276.5	0.619	1.52	2.3	0.55	274	275.5	276.5	278	278	4
	4	6	260	1.88	4.6	21.2	1.77	254	255.5	260	264.5	266	12
	5	6	225.17	0.872	2.14	4.57	0.95	223	223	225	227.25	228	5
	6	6	205.67	2.54	6.22	38.67	3.02	198	198.75	206.5	211	214	16
	7	6	206.5	0.764	1.87	3.5	0.91	204	204.75	206.5	208.25	209	5
	8	6	209.5	1.38	3.39	11.5	1.62	206	206.75	208.5	213.25	214	8
	9	6	225	0.966	2.37	5.6	1.05	222	222.75	225	227.25	228	6
	10	6	258.5	0.764	1.87	3.5	0.72	256	256.75	258.5	260.25	261	5
	11	6	279.17	0.792	1.94	3.77	0.7	277	277.75	278.5	281.25	282	5

4.1 Análisis de resultados de pH

Para poder determinar que los resultados de cada pH presentan una distribución normal, se realiza la prueba de Anderson Darling, cuyo “p” debe ser mayor o igual a 0.05. Las pruebas individuales se encuentran en el anexo 1; mientras que el resumen de las pruebas de Anderson Darling se muestra en la tabla 7 a la 11.

Tabla 7

Prueba de Anderson Darling

Prueba Anderson Darling		
pH	A. cuadrado	P value
3	0.33	0.49
4	0.43	0.285
5	0.23	0.794
6	0.55	0.139
7	0.67	0.071
8	0.7	0.059
9	0.66	0.073
10	0.66	0.075
11	0.46	0.239

De acuerdo con los valores p de la prueba de Anderson Darling, se muestra que las mediciones para cada pH tienen una distribución normal, debido a que son mayores a 0.05.

4.2 Análisis de resultados de conductividad eléctrica

Para poder determinar que los resultados de conductividad eléctrica por cada valor de pH presentan una distribución normal, se realiza la prueba de Anderson Darling, cuyo p debe ser mayor o igual a 0.05. El resumen de las pruebas se muestra en la tabla 8 hasta la 11; las pruebas individuales se encuentran en el anexo 2.

Tabla 8*Prueba de Anderson Darling - Conductividad eléctrica 0*

Prueba Anderson Darling			
pH	C.E Objetivo	A. cuadrado	P value
3	0	0.2	0.788
4	0	0.29	0.482
5	0	0.38	0.27
6	0	0.62	0.056
7	0	0.31	0.443
8	0	0.13	0.954
9	0	0.16	0.903
10	0	0.33	0.369
11	0	0.24	0.615

Tabla 9*Prueba de Anderson Darling - Conductividad eléctrica 50*

Prueba Anderson Darling			
pH	C.E Objetivo	A. cuadrado	P value
3	50	0.31	0.428
4	50	0.44	0.184
5	50	0.36	0.309
6	50	0.47	0.153
7	50	0.53	0.102
8	50	0.17	0.869
9	50	0.6	0.064
10	50	0.26	0.573
11	50	0.19	0.831

Tabla 10*Prueba de Anderson Darling - Conductividad eléctrica 100*

Prueba Anderson Darling			
pH	C.E Objetivo	A. cuadrado	P value
3	100	0.31	0.428
4	100	0.22	0.708
5	100	0.17	0.877
6	100	0.14	0.947
7	100	0.38	0.275
8	100	0.17	0.877
9	100	0.14	0.947
10	100	0.52	0.112
11	100	0.19	0.831

Tabla 11*Prueba de Anderson Darling - Conductividad eléctrica 200*

Prueba Anderson Darling			
pH	C.E Objetivo	A. cuadrado	P value
3	200	0.32	0.398
4	200	0.16	0.905
5	200	0.33	0.384
6	200	0.25	0.603
7	200	0.14	0.947
8	200	0.4	0.245
9	200	0.21	0.752
10	200	0.14	0.947
11	200	0.33	0.38

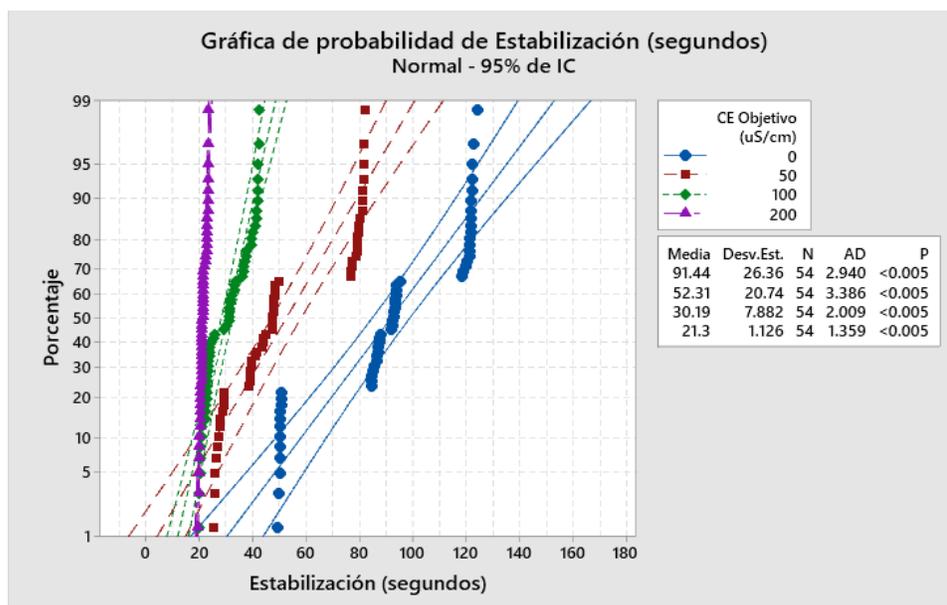
Mediante las pruebas de Anderson Darling para las mediciones de conductividad se muestra que todos los valores de p son mayores a 0.05, por lo tanto, se infiere que los grupos de medidas cumple con la distribución normal.

4.3 Determinación de la correlación entre pH, conductividad eléctrica y el tiempo de estabilidad.

Para el análisis de correlación se hace uso de las pruebas de Pearson y Spearman. La prueba de Pearson es una prueba paramétrica y de Spearman es una prueba no paramétrica. Para hacer uso de la prueba paramétrica los datos de la variable dependiente deben cumplir ciertos requisitos, los cuales son: deben ser datos numéricos de intervalo o de razón, cumplir la prueba de normalidad y la homocedasticidad. La variable continua en nuestro estudio es el “tiempo de estabilidad”, los cuales son datos numéricos de intervalo; la prueba de normalidad y homocedasticidad los presentaremos a continuación.

Figura 3

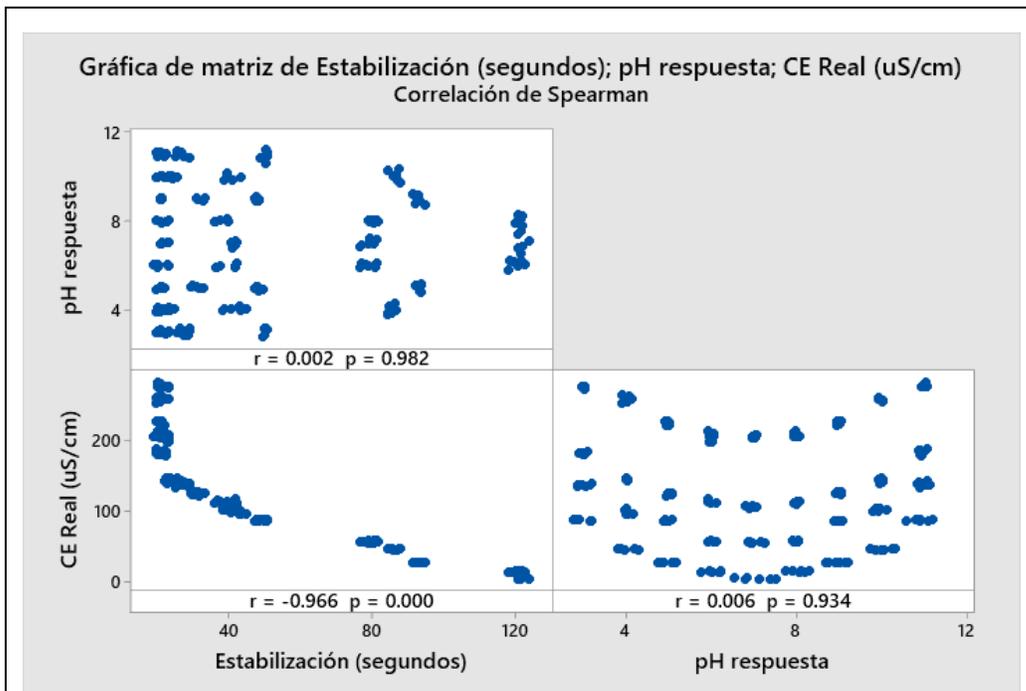
Prueba de normalidad de Anderson-Darling



De acuerdo con la figura 3, podemos deducir que los datos de estabilidad de medición del pH no cumplen con la prueba de normalidad, debido a que el valor p es menor a 0.005, por lo tanto, para determinar la correlación entre las variables del tiempo de estabilización con la conductividad eléctrica o con el pH hacemos uso de la prueba de correlación de Spearman.

Figura 4

Correlación: estabilización (s); pH respuesta; CE Real (uS/cm)



Método

Tipo de correlación Spearman
Filas utilizadas 216

Correlaciones

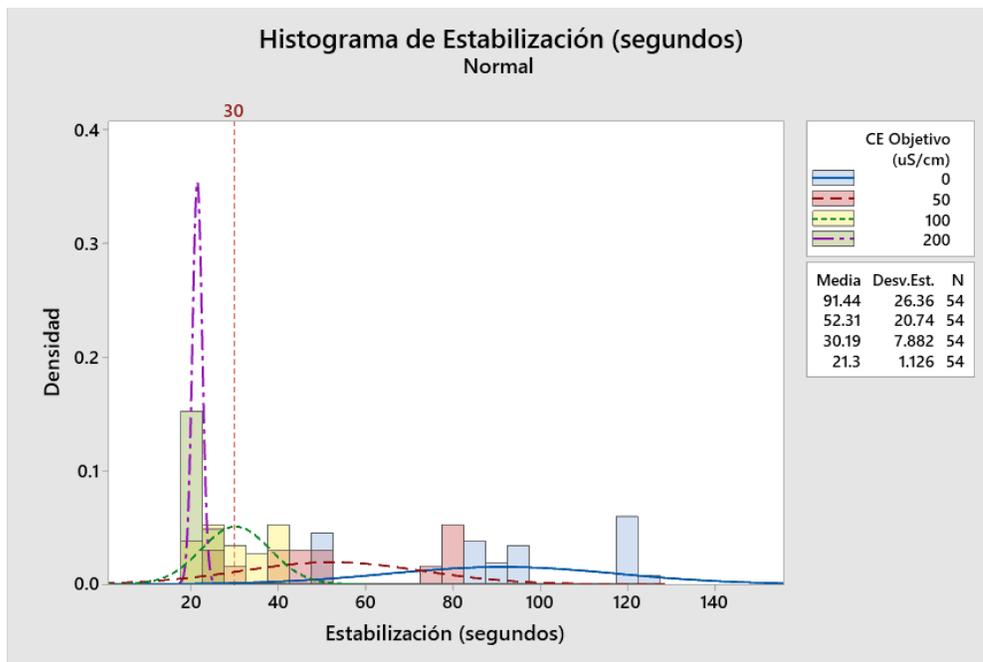
	Estabilización (segundos)	pH respuesta
pH respuesta	0.002	
CE Real (uS/cm)	-0.966	0.006

Según la figura 4, se observa que la única correlación significativa del tiempo de estabilidad de medición del pH está en función a la conductividad eléctrica, debido a que tiene un valor p menor a 0.005 y un coeficiente de correlación de -0.966.

De acuerdo con la metodología de ensayos para la medición de pH descrita en el “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” edición 23^o indica que el tiempo de estabilización debe ser de 30 segundos. Realizando un análisis descriptivo del tiempo de estabilidad para cada conductividad la cual se muestra en la figura 5.

Figura 5

Estadística descriptiva del tiempo de estabilidad de medición del pH.



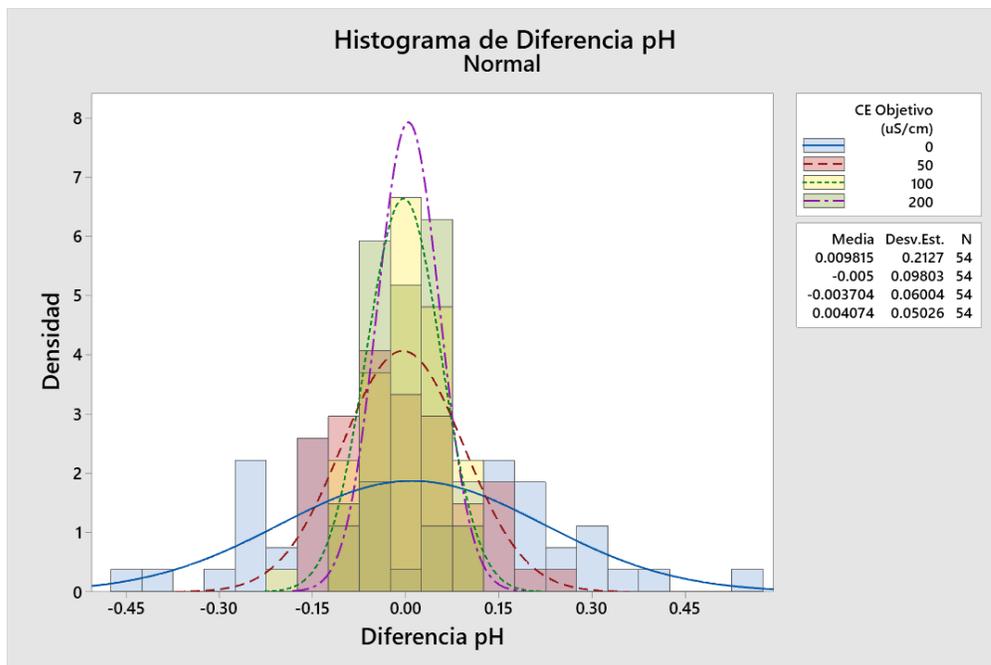
De lo mostrado en la figura 5 podemos decir que se mejora el tiempo de estabilidad a medida que aumenta la conductividad eléctrica, requiriendo como mínimo recomendable

una conductividad eléctrica de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$ como mínimo para obtener un tiempo de estabilidad menor a 30 segundos.

Ahora analizamos el mejoramiento de la precisión de la medición del pH en función a la conductividad, la cual es mostrada en la figura 6.

Figura 6

Precisión de la medición de pH para varias conductividades.



Según lo mostrado en la figura 6 podemos decir la desviación estándar disminuye a media que aumenta la conductividad eléctrica, siendo 0.213 para una conductividad cercana a 0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ y 0.050 para una conductividad eléctrica de 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

4.4 Discusión de resultados

Se planteó como problemática ¿Cuánto mejora la precisión de medición del pH en aguas de baja conductividad por la adición de electrolitos neutros?, dicha precisión se determinó que mejora a medida que aumenta la conductividad eléctrica, teniendo una desviación de 0.213 para 0 uS/cm, 0.098 para 50 uS/cm, 0.06 para 100 uS/cm y 0.050 para 200 uS/cm. Según lo indicado en el “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” para la medición de pH debe ser menor a 0.10; es decir para aguas de baja conductividad eléctrica no cumple con dicha precisión, esto se mejora con el aumento de la conductividad eléctrica que es inducida por la adición de los electrolitos.

De la misma forma podemos ver que el tiempo de estabilidad se mejora con la adición de los electrolitos, siendo 91 s para 0 uS/cm, 52 s para 50 uS/cm, 30 s para 100 uS/cm y 21 s para 200 uS/cm. Lo indicado en el “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” para la medición de pH debe ser 30 s, por lo tanto, el más efectivo sería a una conductividad mayor a 200 uS/cm.

La hipótesis planteada es que “la adición de un electrolito neutro mejora la precisión de la medición de pH en aguas de baja conductividad y no afecta la veracidad del pH”, para lo cual se contrasta con los resultados demostrados en la figura 5 y 6, en la cual se observa que para una conductividad eléctrica de 0 uS/cm se tiene una desviación estándar de 0.213 s y para una conductividad de 200 uS/cm es de 0.050 s. Para verificar que la veracidad del pH no ha sido afectada, realizamos la prueba t para muestras pareadas de lo cual se obtuvo que el valor p es de 0.877 la cual es mayor a 0.05, lo que indica que la

variación del pH de estudio con el pH respuesta del equipo son similares, tal como podemos verlo en la tabla 12.

Tabla 12

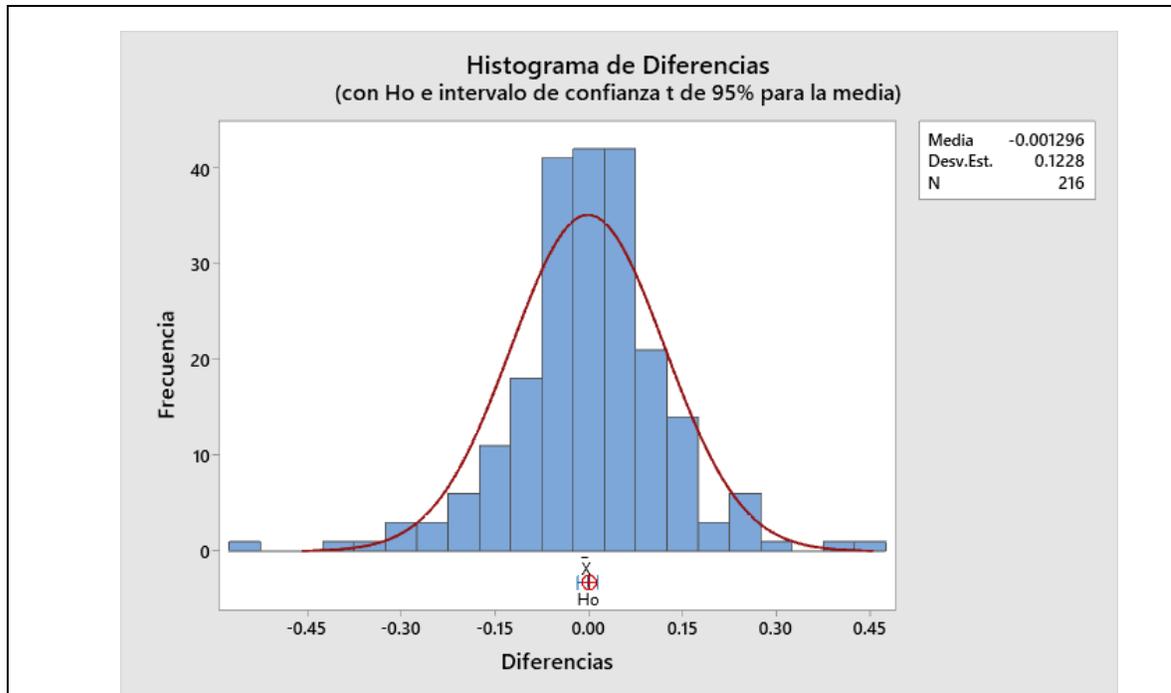
IC y Prueba T pareada: pH de estudio; pH respuesta

Estadísticas descriptivas				
Muestra	N	Media	Desv. Est.	Error estándar de la media
pH de estudio	216	7.000	2.588	0.176
pH de respuesta	216	7.001	2.589	0.176

Estimación de la diferencia pareada			
Media	Desv.Est.	Error estándar de la media	IC de 95% para la diferencia μ
-0.0013	0.12276	0.008	(-0.01776; 0.01517)

diferencia_μ: media de (pH de estudio - pH respuesta)

Prueba	
Hipótesis nula	H ₀ : diferencia_μ = 0
Hipótesis alterna	H ₁ : diferencia_μ ≠ 0
Valor T	Valor p
-0.16	0.877



De los resultados mostrados y de lo indicado en el párrafo anterior podemos confirmar que se acepta la hipótesis de investigación planteada.

De ambos análisis de datos (para la precisión de medición del pH y para el tiempo de estabilidad) podemos decir que se recomienda realizar mediciones con conductividades eléctricas mayores a 200 uS/cm.

CAPÍTULO V: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

De acuerdo con el análisis de correlación de las medidas de pH, conductividad eléctrica y tiempo de estabilidad, se concluye que solamente existe una correlación significativa entre el tiempo de estabilidad y la conductividad eléctrica. El grado de correlación según la prueba de Spearman es de -0.966, es decir a medida que aumentamos la conductividad eléctrica disminuye el tiempo de estabilización. Es decir, la adición del electrolito neutro ayuda a disminuir el tiempo de estabilidad en la medición del pH.

Según el análisis de tiempo de estabilidad tuvimos 91 s para 0 uS/cm, 52 s para 50 uS/cm, 30 s para 100 uS/cm y 21 s para 200 uS/cm y lo que indica en el “Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater” para la medición de pH debe ser 30 s, por lo tanto, el más efectivo sería a una conductividad mayor a 200 uS/cm.

Realizando el análisis de la diferencia del pH real con el pH objetivo con la conductividad eléctrica se demostró que a medida que aumenta la conductividad eléctrica, disminuye la desviación estándar de las mediciones de pH, siendo 0.213 para 0 uS/cm, 0.098 para 50 uS/cm, 0.06 para 100 uS/cm y 0.050 para 200 uS/cm. Para este caso podemos decir que para medir el pH con una precisión menor a 0.10 (según lo indicado en el Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater) es necesario una conductividad mayor a 50 uS/cm.

De las afirmaciones anteriores podemos concluir que la conductividad mínima recomendable es de 200 uS/cm para obtener buenas mediciones de pH.

Como conclusión general podemos decir que la adición de los electrolitos neutros mejora la precisión de la medición del pH.

5.2 Recomendaciones

Se recomienda realizar una investigación futura con una conductividad de 150 uS/cm debido a que es un intermedio del cumplimiento de la estabilidad del tiempo.

Asimismo, se recomienda realizar estudios para determinar una óptima concentración referente a la conductividad eléctrica, para poder obtener tanto una mejor precisión como estabilización en la medición del pH.

Desarrollar una investigación evaluando los diferentes equipos de medición de pH.

REFERENCIAS

- American Public Health Association (APHA); American Water Works Association (AWWA); Water Environment Federation (WEF). (2017). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (23 ed.). EE.UU.: Asociación Estadounidense de Salud Pública, Asociación Estadounidense de Obras Hidráulicas y Federación Ambiental del Agua.
- (s.f). *Análisis de la Respuesta Temporal*. Obtenido de [https://gecousb.com.ve/guias/GECO/Sistemas%20De%20Control%20\(PS-4313\)/Material%20Te%20C3%B3rico%20\(PS-4313\)/PS-4313%20Respuesta%20Temporal.pdf](https://gecousb.com.ve/guias/GECO/Sistemas%20De%20Control%20(PS-4313)/Material%20Te%20C3%B3rico%20(PS-4313)/PS-4313%20Respuesta%20Temporal.pdf)
- Busenberg, E., & Plummer, N. (1987). *pH Measurement of Low-conductivity waters*. Reston, Virginia: U.S. GEOLOGICAL SURVEY.
- Caselles, M. J., Gómez, M. R., Molero, M., & Sardá, J. (2015). *Química aplicada a la ingeniería*. Madrid: UNED.
- Chang, R. (2010). *Química* (Décima ed.). México: McGraw-Hill.
- Covington, A. K., Whalley, P. D., & Davison, W. (1985). Recommendations for the determination of pH in low ionic strength fresh waters. *Pure & Appl. Chem.*, 57, 877-886.
- Culberson, C. H. (1981). Marine Electrochemistry. A Practical Introduction. (M. WHITFIELD, & D. JAGNER, Edits.) *Electrochimica Acta*, Cap. 6, 187-208.

- Eurachem. (2016). *La adecuación al uso de los métodos analíticos - Una guía de laboratorio para validación de métodos de ensayos y temas relacionados* (1° Edición española (2° edición inglesa) ed.). España: Eurolab.
- Hernández Sampieri, R., Fernández Collado, C., & Baptista Lucio, M. (2014). *Metodología de la investigación*. México D.F.: MCGRAW-HILL / INTERAMERICANA EDITORES, S.A. DE C.V.
- Jones, C., Williams, D., & Marsciano, F. (1987). Surface water pH measurements. *The Science of the Total Environment*(64), 211-230.
- Mattock, G. (1961). *pH Measurement and Titration*. London: Heywood.
- Midgley, D., & Torrance, K. (1991). *Potentiometric water analysis* (Segunda ed.). Reino Unido: John Wiley & Sons Inc.
- MiniTab 18*. (2022). Obtenido de Soporte de Minitab 18: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/statistics/basic-statistics/supporting-topics/data-concepts/what-is-the-standard-deviation/>
- Neal, C., & Thomas, A. (1985). Field and laboratory measurement of pH in low-conductivity natural waters. *Journal of Hydrology*, 79, 319-322.
- Rosemount Analytical. (2010). *Theory and Practice of pH Measurement*. Irvine - USA: Emerson Process Management.
- Ruiz Espejo, M. (2017). Estimación de la desviación estándar. *Estadística Española*, 59(192), 37-44.

Suarez Biologa, D. (2006). *Conductividad Electrica por el Método Electrométrico en Aguas.*

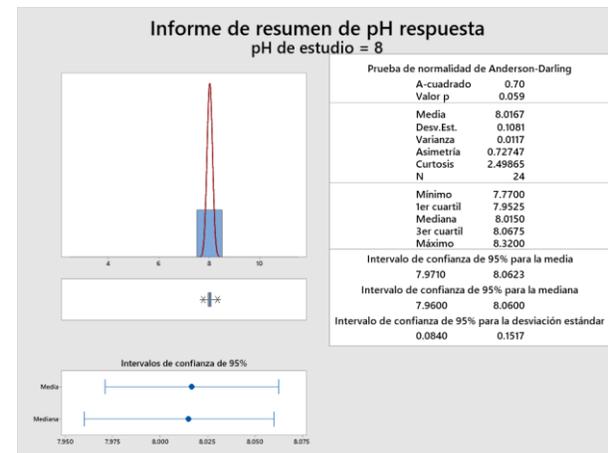
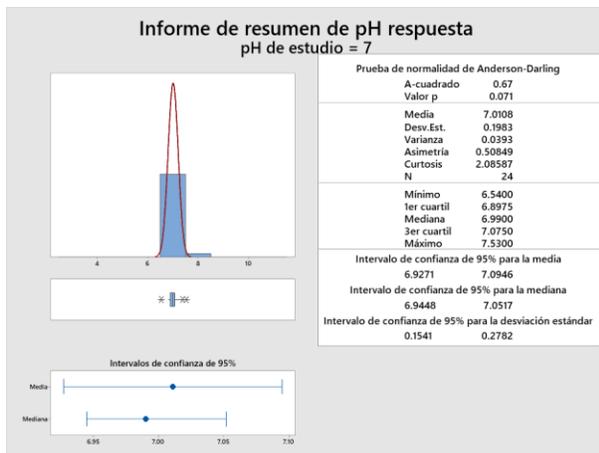
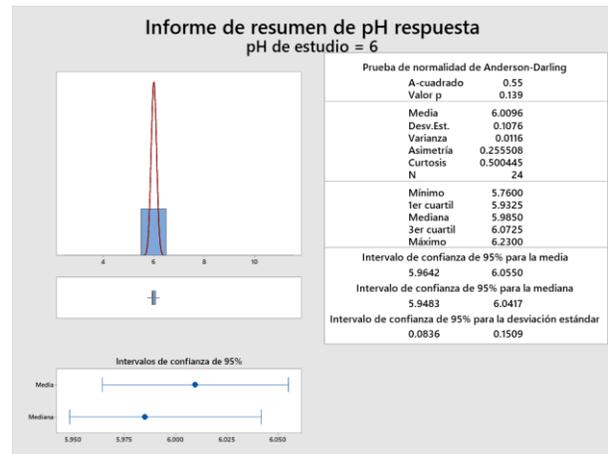
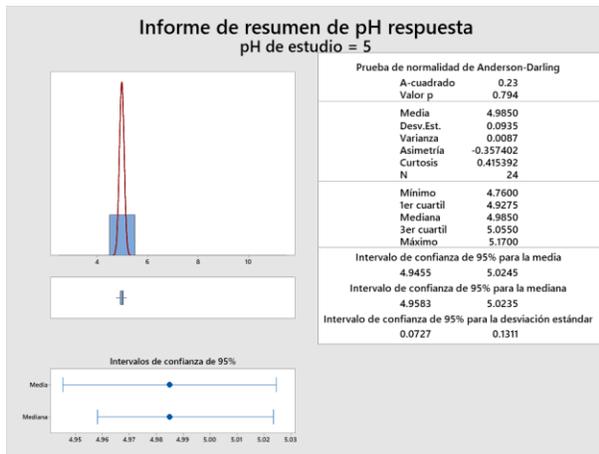
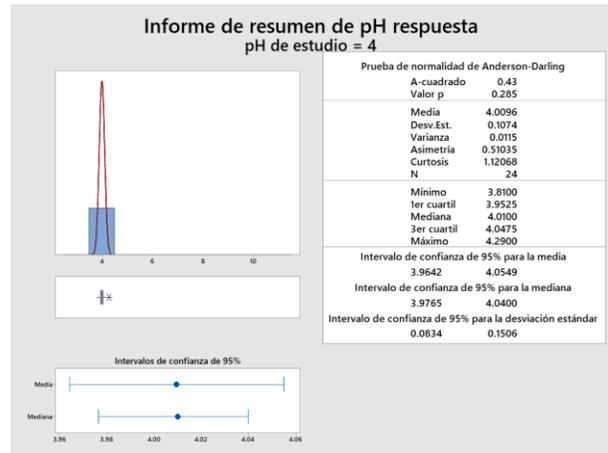
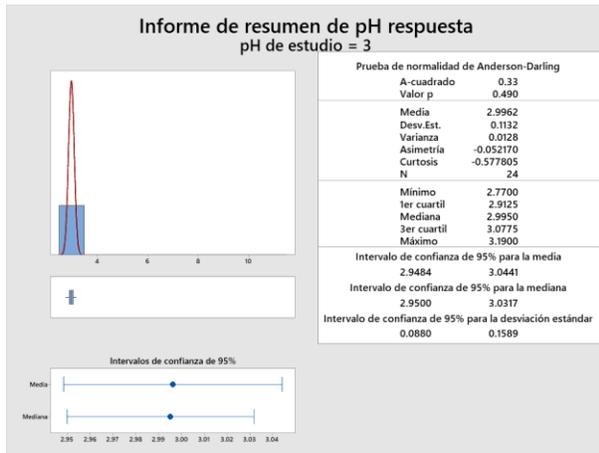
Colombia: Instituto de Hidrología, Meteorología y Estudios Ambientales.

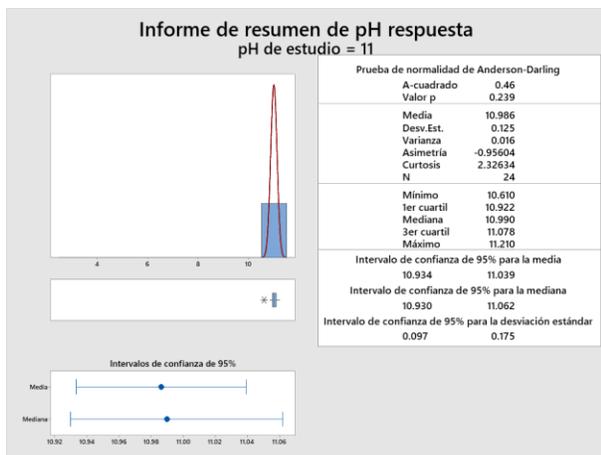
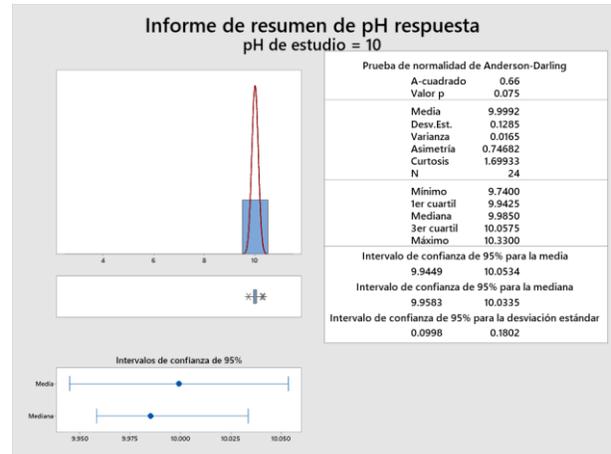
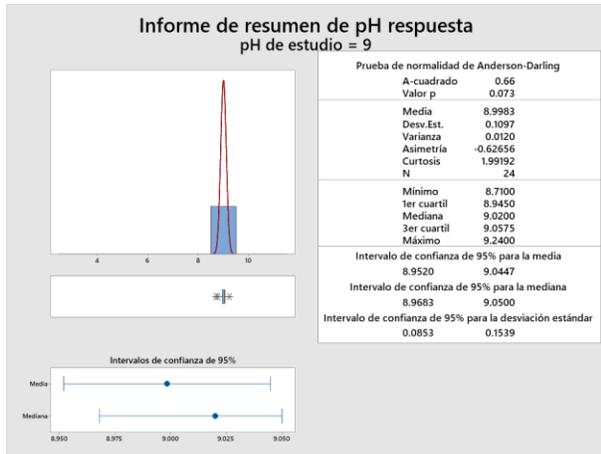
Whitfield, M. (1971). Ion-Selective Electrodes for Analysis of Natural Waters. *AMSA Handbook*,
165-166.

ANEXOS

ANEXO 1

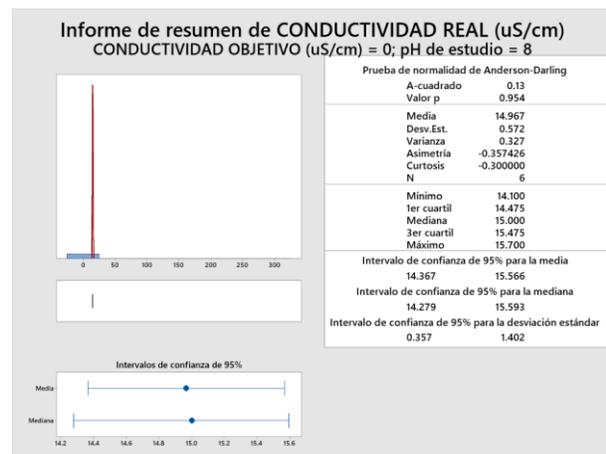
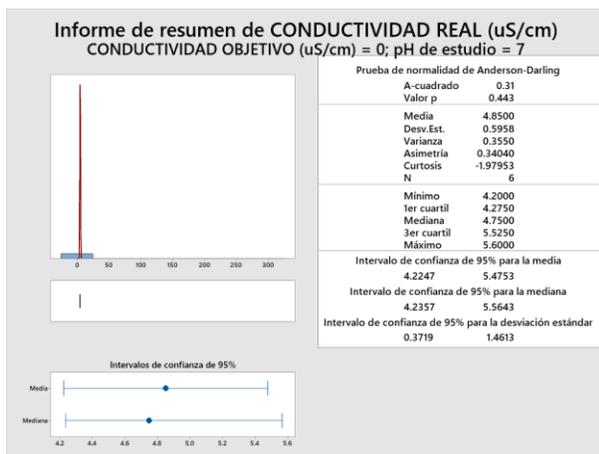
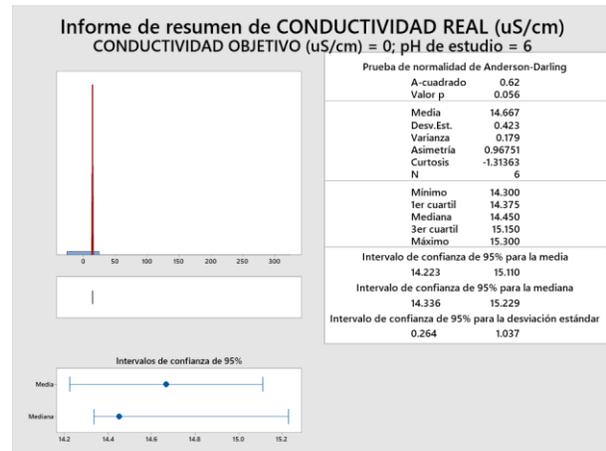
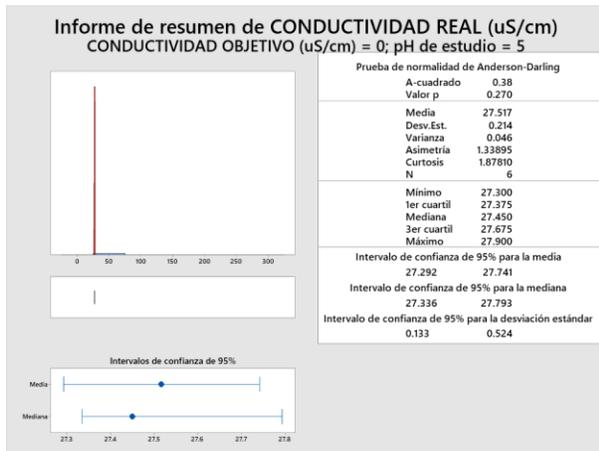
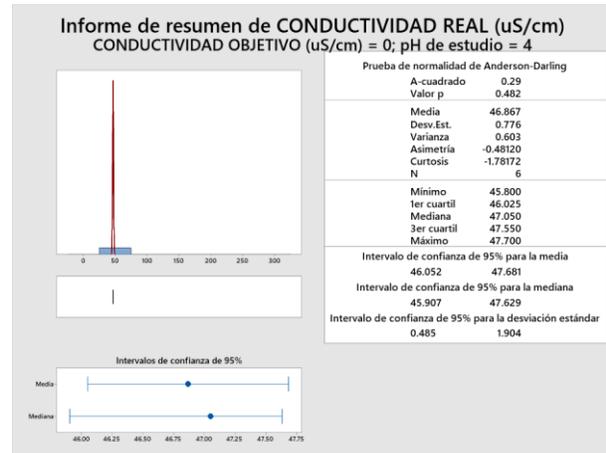
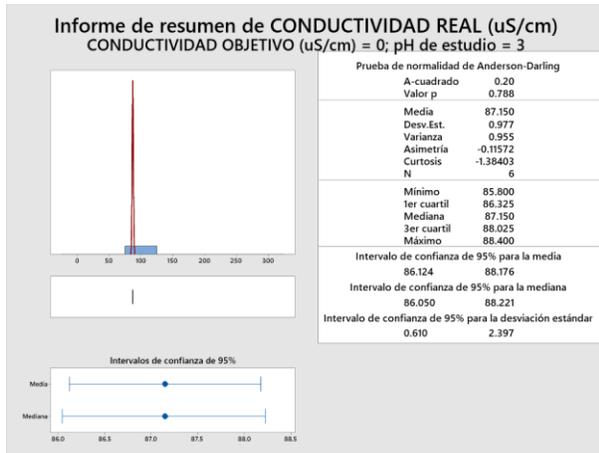
Pruebas individuales de Anderson Darling para pH

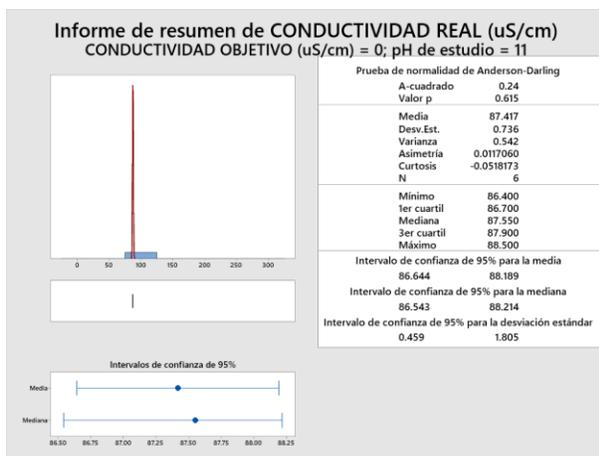
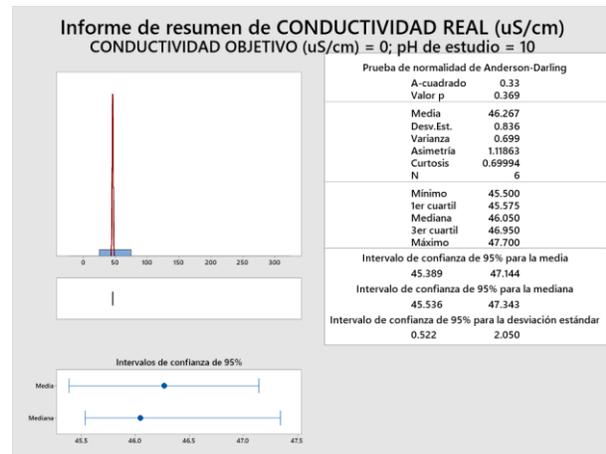
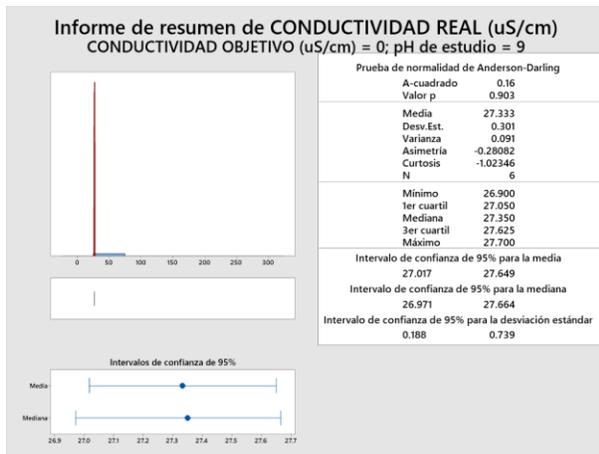




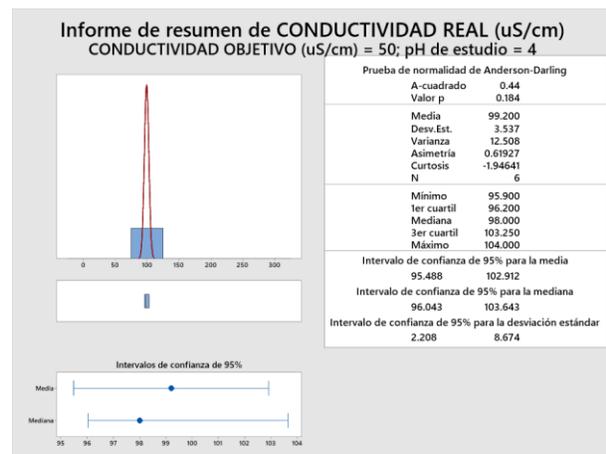
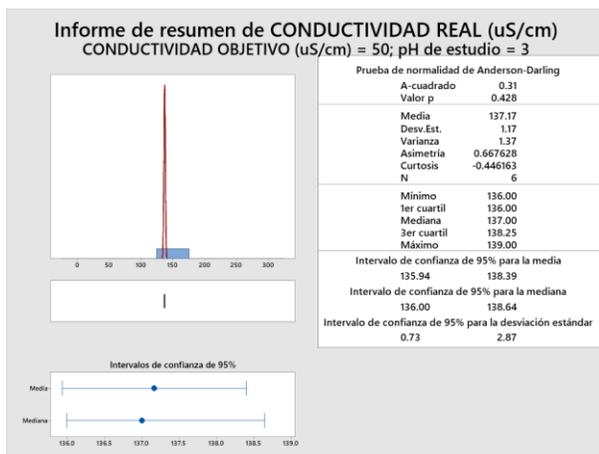
ANEXO 2

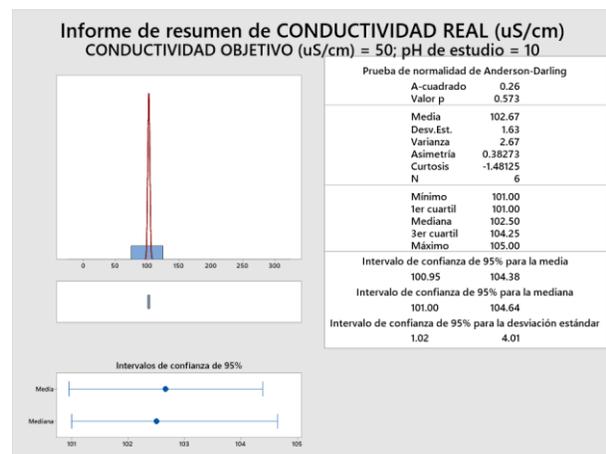
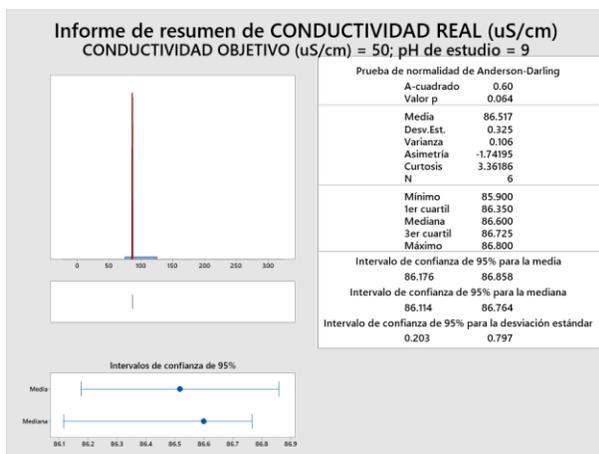
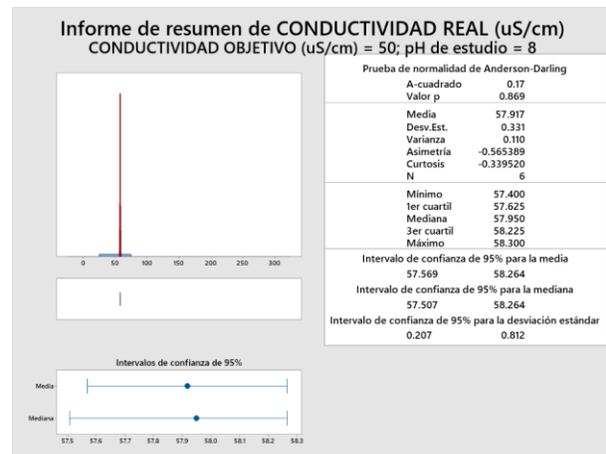
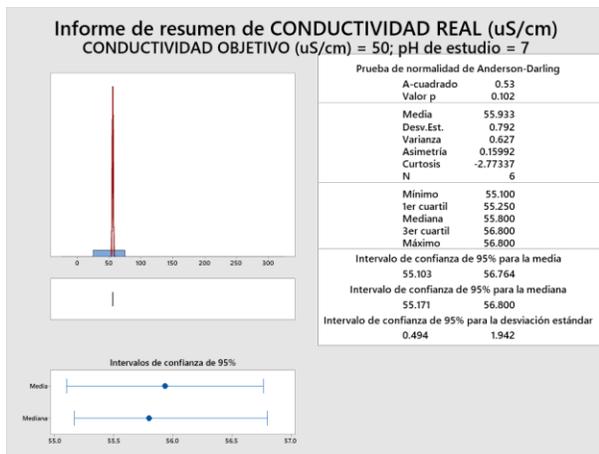
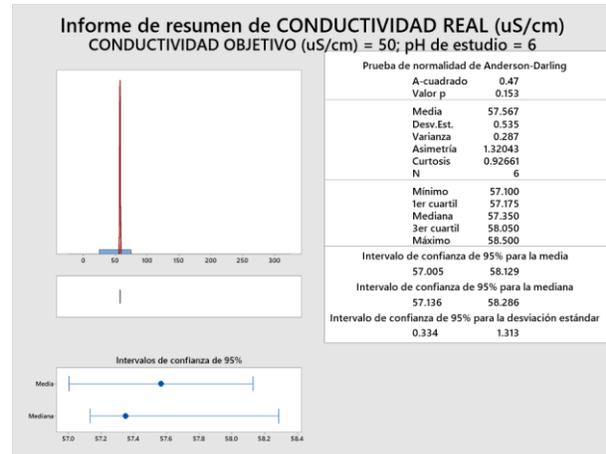
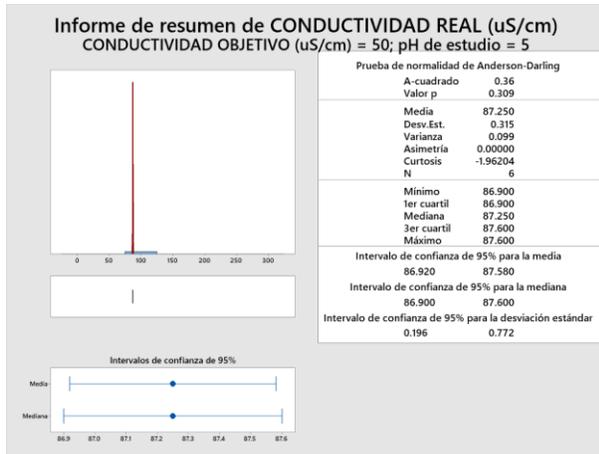
Pruebas individuales de Anderson Darling para Conductividad Eléctrica 0 uS/cm

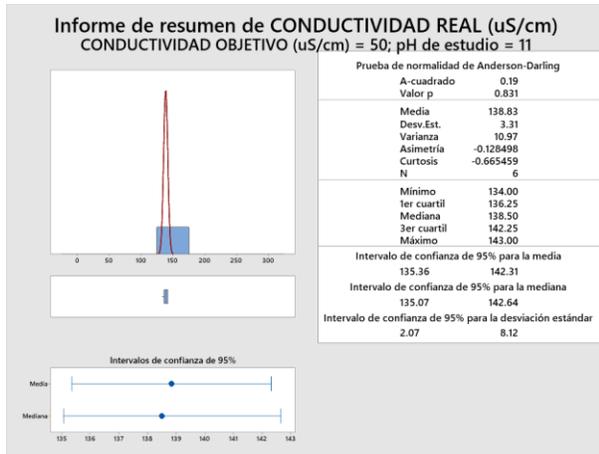




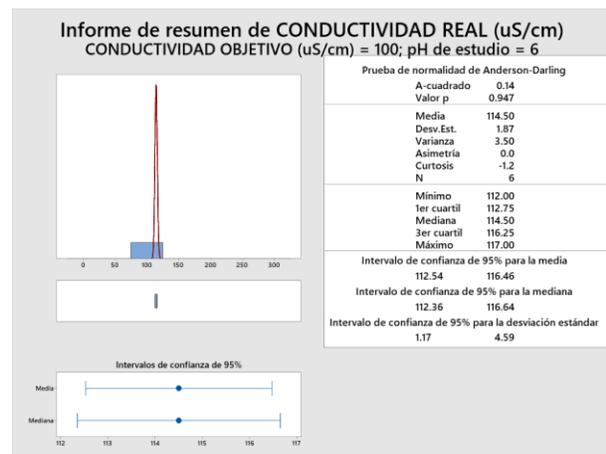
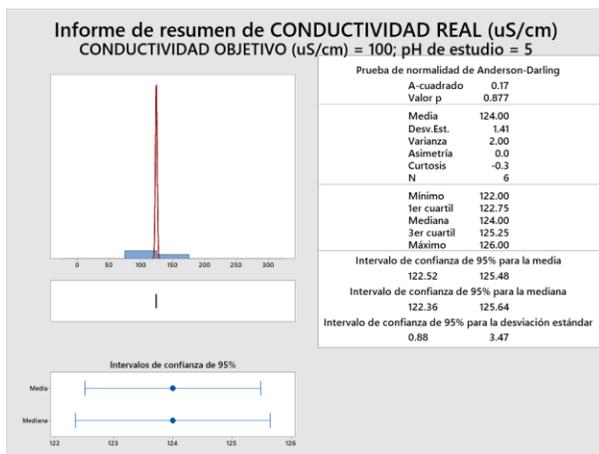
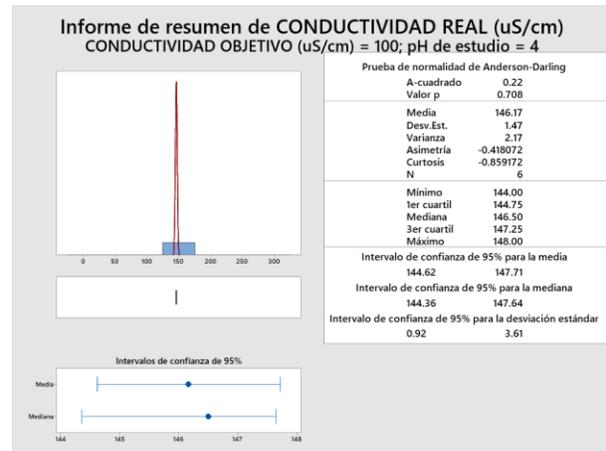
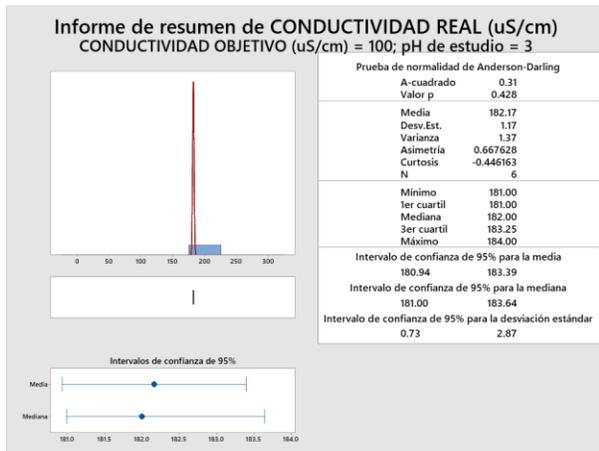
Pruebas individuales de Anderson Darling para Conductividad Eléctrica 50 uS/cm

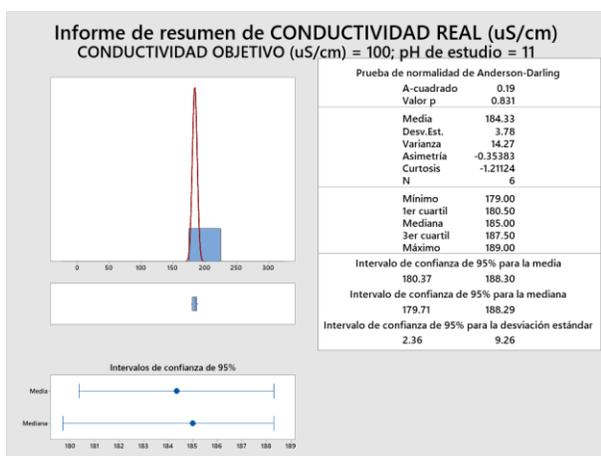
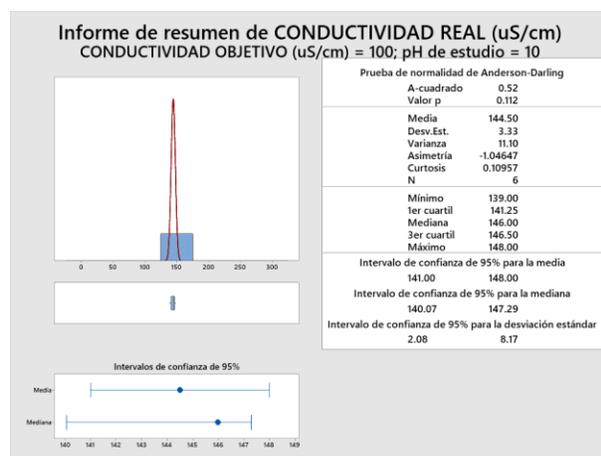
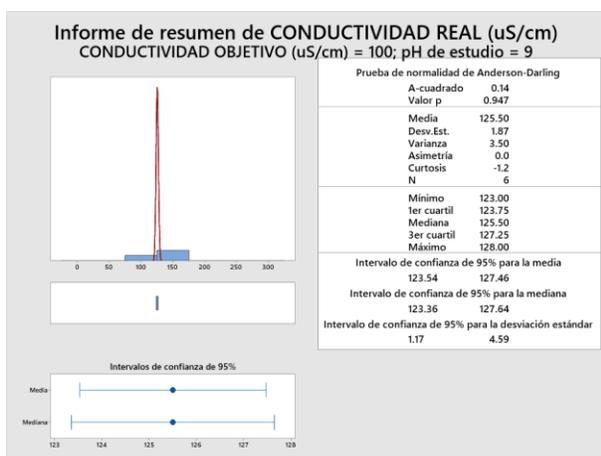
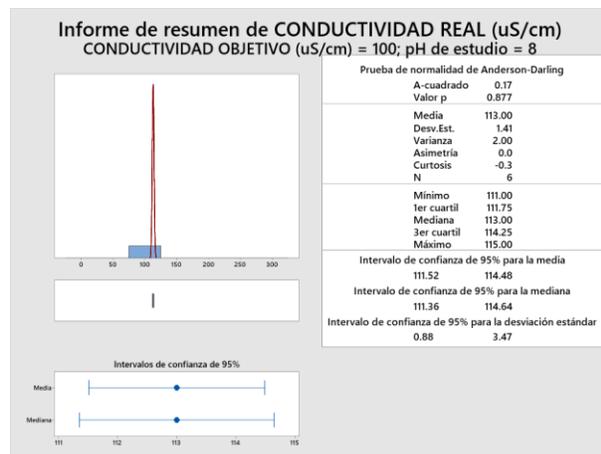
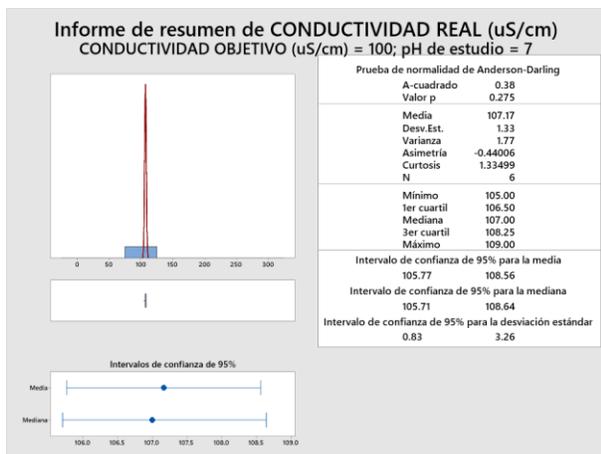




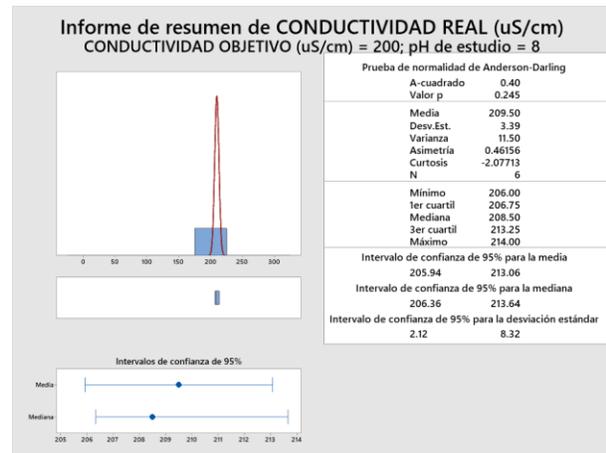
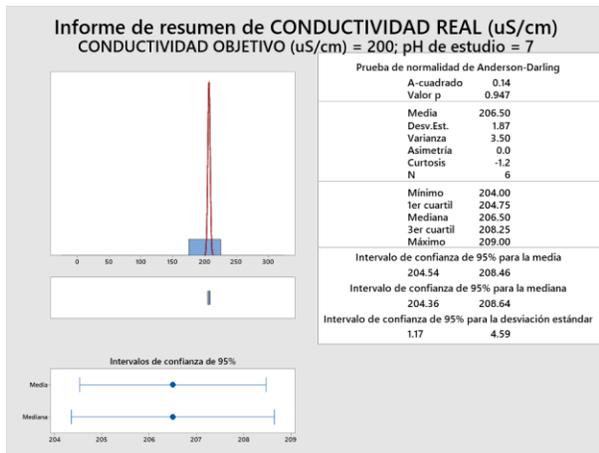
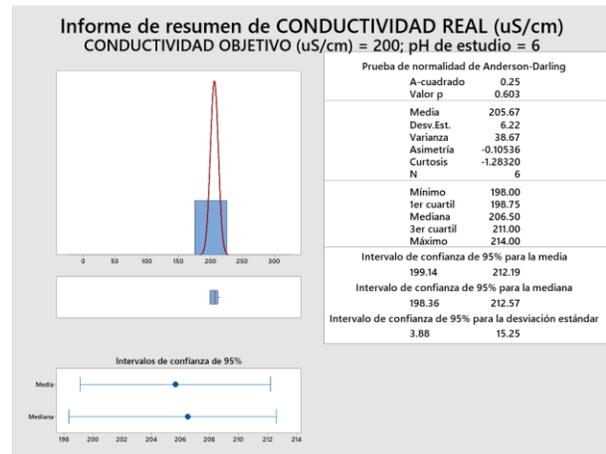
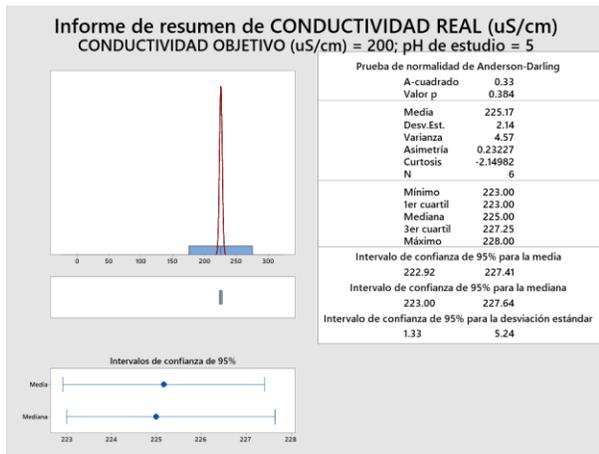
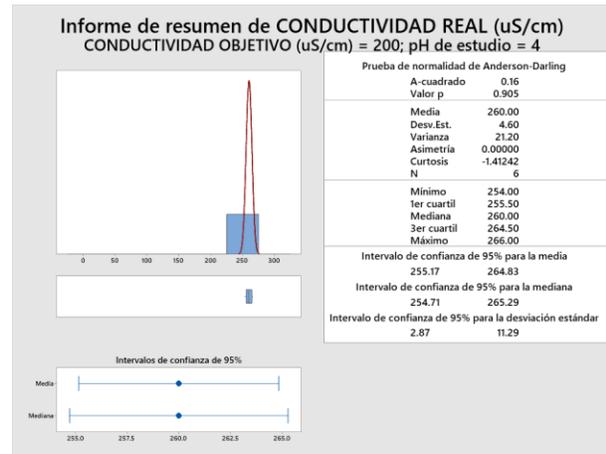
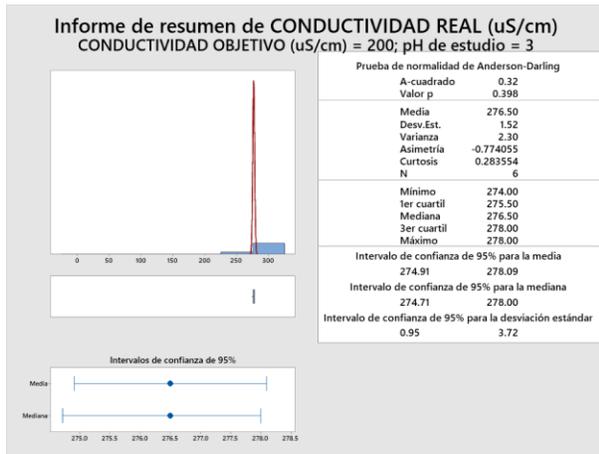


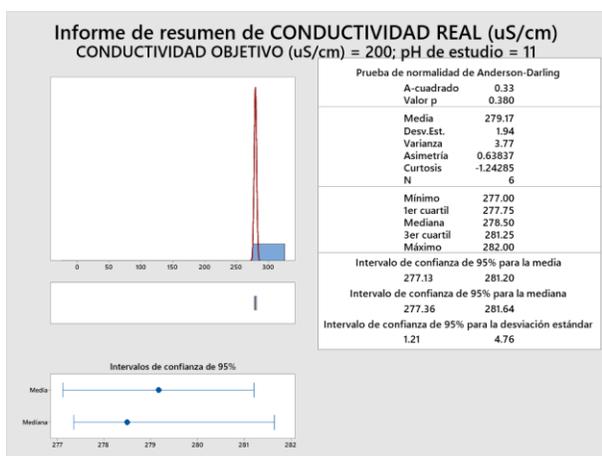
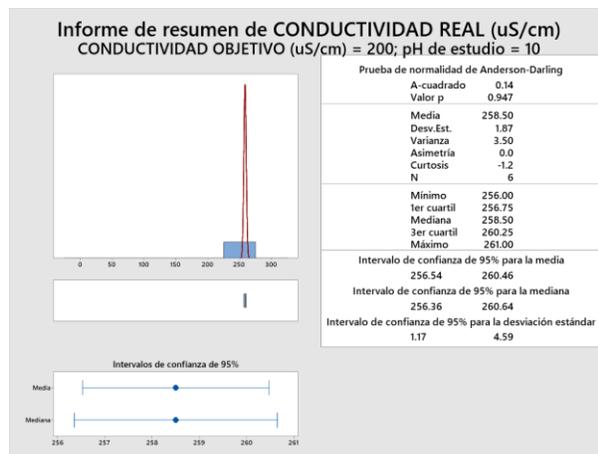
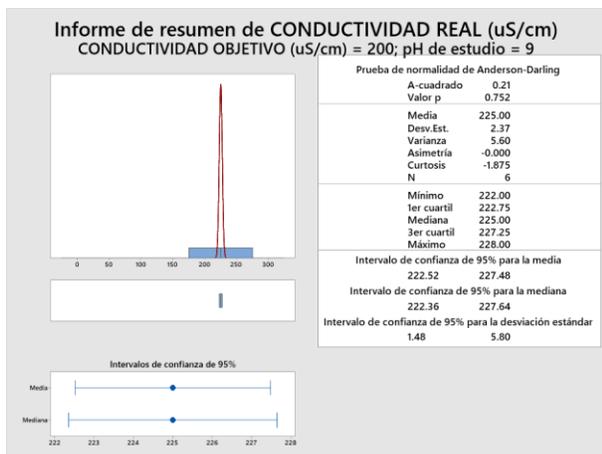
Pruebas individuales de Anderson Darling para Conductividad Eléctrica 100 uS/cm





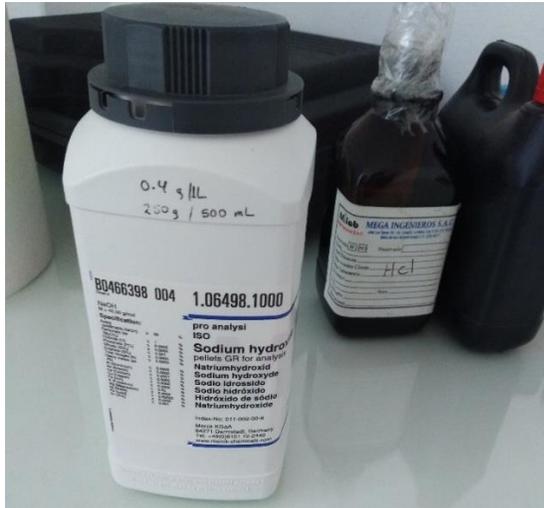
Pruebas individuales de Anderson Darling para Conductividad Eléctrica 200 uS/cm





ANEXO 3

NaOH - HCl



ANEXO 4

Adición de los electrolitos neutros y medición del pH-conductividad

