



ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EXPANDIDA EN TITULACIONES ÁCIDO-BASE

MARÍA GUADALUPE CÁÑEZ CARRASCO*, ALEJANDRO MONSERRAT GARCÍA ALEGRÍA, MARÍA ALBA GUADALUPE CORELLA MADUEÑO

RESUMEN

Se realizó un procedimiento metodológico con la finalidad de conocer y cuantificar las fuentes más significativas de incertidumbre en la medición de la concentración de ácido acético por volumetría. Los resultados obtenidos muestran que la etapa de cuantificación constituye una de las más importantes del método, ya que la incertidumbre estándar combinada está principalmente determinada por la medición del volumen y por la calidad de la estandarización de la disolución titulante (NaOH) utilizada en la cuantificación del mensurando. Se estimó la incertidumbre en la determinación de ácido acético, y se obtuvo una incertidumbre estándar combinada ($u_{C_{CH_3COOH}}$) de $6.5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, en tanto que la incertidumbre expandida (U), para un nivel de confianza de aproximadamente 95% con $k = 2$, fue del $3.02 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.

Palabras clave: titulación, ácido acético, incertidumbre estándar combinada, incertidumbre expandida.

ABSTRACT

A methodological procedure was made in order to discover and quantify the most significant sources of uncertainty in the measurement of the concentration of acetic acid by volume. The results show that the quantification stage constitutes one of the most important of the method, since the combined standard uncertainty is mainly determined by the measurement of the volume and the quality of the standardization of the titration solution (NaOH) used in the quantification of the measurand. The uncertainty was estimated in the determination of acetic acid and a combined standard uncertainty of $6.5 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ was obtained, while the expanded uncertainty (U), for a level of confidence of approximately 95% with $k = 2$, was of $3.02 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$.

Key Words: titrations, acetic acid, combined standard uncertainty, expanded uncertainty.

M.C. MARÍA GUADALUPE CÁÑEZ CARRASCO
Correo: canez@correom.uson.mx

M.C. ALEJANDRO MONSERRAT GARCÍA ALEGRÍA
Correo: amgarcia@guayacan.uson.mx

DRA. MARÍA ALBA GUADALUPE CORELLA MADUEÑO
Correo: lcorella@guayacan.uson.mx

Departamento de Ciencias Químico Biológicas. Universidad de Sonora

*Autor para correspondencia: M.C. María Guadalupe Cáñez Carrasco

Correo electrónico: canez@correom.uson.mx

Recibido: 9 de Marzo del 2015

Aceptado: 15 de Junio del 2015

ISSN: 2007-4530



"El saber de mis hijos
hacia mi grandeza"

EPITEMUS: www.epistemus.uson.mx

INTRODUCCIÓN

Actualmente hay una necesidad o requerimiento formal, por parte de los laboratorios que realizan mediciones químicas, de implementar medidas que permitan asegurar la capacidad de proporcionar datos con la calidad requerida por los usuarios a través de la trazabilidad de las mediciones [1, 2]. Por lo tanto, es necesario que exista un procedimiento fácil de usar y aceptado de manera general para caracterizar la calidad del resultado de una medición, esto es, para estimar y expresar su incertidumbre [3, 4, 5] que por definición es un parámetro asociado al resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente atribuirse al mensurando [6, 7]. La guía para la evaluación y expresión de la incertidumbre de medición [8] establece un procedimiento completo para estimar la incertidumbre en métodos de ensayo y calibración; sin embargo, se plantea una estrategia muy general y cada laboratorio debe adaptarla a sus propias condiciones y objetos de ensayo. Si bien es cierto, las discusiones teóricas relativas al tema son importantes y no deben dejarse de lado, es transcendental recordar que la Química es una ciencia experimental y la adquisición de habilidades y destrezas por parte de los estudiantes es fundamental en la formación de los futuros profesionales. En este sentido, para los estudiantes de Química Analítica, resulta de especial importancia cumplir con el procedimiento metodológico que les permita obtener resultados confiables en sus prácticas de laboratorio a partir de parámetros analíticos establecidos en la normatividad vigente.

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue ilustrar la aplicación de conceptos [9] específicos para el procesamiento de los datos obtenidos en una titulación para la estimación de la incertidumbre, a través de un ejemplo sencillo de medición de la concentración de ácido acético por volumetría, dentro de un programa de prácticas de laboratorio de la materia de Química Analítica I del Departamento de Ciencias Químico Biológicas de la Universidad de Sonora, que muestra cómo identificar, analizar y estimar las contribuciones de los diferentes componentes o fuentes de incertidumbre involucradas en una titulación ácido-base.

METODOLOGÍA

Este trabajo se basó en el uso y la aplicación de expresiones matemáticas que se utilizan en la estrategia propuesta por la ISO (también conocida como aproximación "bottom-up") para calcular y combinar la incertidumbre de cada una de las partes y obtener la incertidumbre global del proceso de medida químico [10, 11, 12, 13, 14].

Descripción del método

La medición de ácido acético en una muestra problema, se basa en la titulación de ésta con una disolución de hidróxido de sodio utilizando como indicador fenolftaleína.



Relación de interacción entre cada magnitud de entrada y el mensurando

Identificación y análisis de las fuentes de incertidumbre

El propósito de este paso es listar todas las fuentes de incertidumbre para cada una de las magnitudes que afectan el valor del mensurando. Se elaboró un diagrama de causa efecto (Ishikawa), para mostrar las fuentes potenciales de incertidumbre que podrían contribuir al valor de la incertidumbre asociada al valor medido de la concentración de ácido acético (mensurando).

Modelo matemático

En esta etapa se modela el proceso de medida. Es decir, se establece la relación que existe entre el resultado analítico y los parámetros de los que depende.

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{fc * m_{\text{KHP}} * P_{\text{KHP}} * V_{\text{NaOH}}}{M_{\text{KHP}} * V_{\text{NaOH}_{\text{KHP}}} * V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} * fd \quad (1)$$

dónde, la concentración de NaOH depende de la masa de KHP (m_{KHP}), de su pureza (P_{KHP}), de su masa molar (M_{KHP}), y del volumen de la disolución de NaOH (V_{T1}) gastado durante la valoración del KHP ($V_{\text{NaOH}_{\text{KHP}}}$), y por lo tanto V_{NaOH} volumen gastado de disolución de hidróxido de sodio para titular el ácido acético y $V_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, es el volumen de muestra (ácido acético) titulada. En la ecuación 1 se asume que el hidróxido de sodio se estandariza frente a una disolución de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (KHP) como patrón primario [10, 14]. fc es el factor de conversión de mililitros a litros.

Identificación de las fuentes de incertidumbre

Para la identificación de las fuentes de incertidumbre significativas, se partió del modelo matemático correspondiente, así como de aquellas fuentes que no están descritas explícitamente en el modelo y que provienen de otras fuentes y se pueden apreciar en el diagrama de Ishikawa en la figura 1 [10, 15].

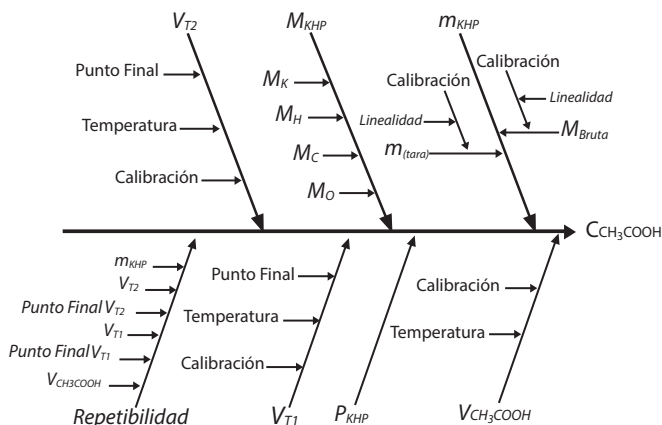


Figura 1. Diagrama de causa-efecto (Ishikawa) para las fuentes de incertidumbre establecidas para la titulación de ácido acético (mensurando).



Cuantificación de las fuentes de incertidumbre

Estimación de la incertidumbre estándar del KHP

Pureza KHP (P_{KHP})

Se consideró la pureza del KHP y la incertidumbre citada por el proveedor (Fermont). No se consideró otra fuente de incertidumbre ya que el procedimiento de secado se realizó de acuerdo con las especificaciones del proveedor. Así la incertidumbre estándar es:

$$u_{P_{KHP}} = \frac{u}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

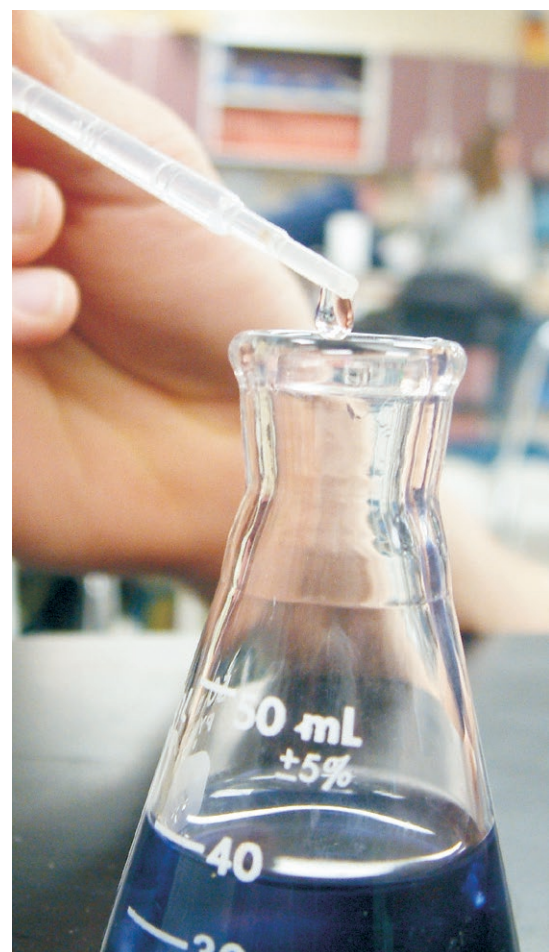
Masa molar KHP (M_{KHP})

El KHP tiene la fórmula empírica $KHC_8H_4O_4$. La incertidumbre en la masa molar del compuesto se determinó mediante la combinación de la incertidumbre en los pesos atómicos de sus elementos constitutivos (Tabla 1) [16]. Para calcular la incertidumbre estándar ($u_{(x)}$) correspondiente a cada elemento se dividió la incertidumbre reportada (u) entre $\sqrt{3}$ [5, 16].

$$u_{M_{KHP}} = \sqrt{u_C^2 + u_H^2 + u_O^2 + u_K^2} \quad (3)$$

Tabla 1. Valores de pesos atómicos e incertidumbre de $KHC_8H_4O_4$ (KHP).

Elemento	Peso Atómico	Resultado	Incertidumbre citada (17)	Incertidumbre estándar (u_x)
C ₈	8 x 12.0107	96.0856	± 0.00080	0.00370
H ₅	5 x 1.00794	5.03970	± 0.00007	0.00020
O ₄	4 x 15.9994	63.9976	± 0.00030	0.00070
K	1 x 39.0983	39.0983	± 0.00010	0.00010





Masa del KHP (m_{KHP})

Se utilizó una balanza analítica marca Vibra modelo AF-R220E Max/d 220/0.0001 g, previamente calibrada con un set de masas patrón de laboratorio (pesa de 0.5 g de masa) marca Rice Lake, certificadas por la Entidad Mexicana de Acreditación (ema ac). La calibración de la balanza analítica se realizó utilizando 10 réplicas y cada una por triplicado, para obtener la repetibilidad [2, 17, 18] (Tabla 2).

$$u_{m_{KHP}} = \sqrt{(\text{Calibración})^2 + (\text{Repetibilidad})^2} \quad (4)$$

Tabla 2. Estandarización de la disolución de NaOH con KHP.

Réplicas	KHP (g)	mL NaOH
1	0.3047	15.40
2	0.3025	15.50
3	0.3015	15.40
4	0.3030	15.60
5	0.3025	15.60
Promedio	0.3028	15.50
Desv. estándar		0.10

Volumen de la disolución de NaOH para titular el KHP (V_{T1})

La estimación de la incertidumbre correspondiente al volumen de la pipeta volumétrica y del matraz volumétrico, se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$u_V = \sqrt{u_{Tol}^2 + u_{Rep}^2 + u_{\Delta T}^2} \quad (5)$$

Tolerancia. La incertidumbre estándar respecto a la tolerancia (Tol) del matraz volumétrico y/o pipeta volumétrica declarada por el fabricante (u_{Tol}), y para convertir a incertidumbre estándar se asumió una distribución rectangular dividiendo entre $\sqrt{3}$.

$$u_{Tol} = \frac{\text{Tolerancia}}{\sqrt{3}} \quad (6)$$

Repetibilidad. La incertidumbre con respecto a la repetibilidad (Rep) de llenado del material volumétrico (u_{Rep}). Se estima con la siguiente ecuación:

$$u_{Rep} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (7)$$

n = número de mediciones

S = desviación estándar experimental de las repeticiones

Para estimar la repetibilidad se hicieron 10 mediciones y cada una por triplicado ($n = 30$), para la pipeta volumétrica de 10.0 mL y para el matraz volumétrico de 250.0 mL por el método gravimétrico (Tabla 2).

Variación de temperatura. La incertidumbre debido a la diferencia entre la temperatura de especificación del fabricante y la de trabajo, ΔT [19]. La posible variación de temperatura está dentro de los límites de ± 5 °C y se trata como una distribución rectangular [20].

$$u_{\Delta T} = \frac{V_{mat vol} * \Delta T * \text{coeficiente de expansión térmica del agua}}{\sqrt{3}} \quad (8)$$

En el caso de la bureta volumétrica, el volumen estuvo sujeto a la influencia de fuentes de incertidumbre como Tol , Rep , ΔT y a la contribución de la incertidumbre en la detección del punto final. Además se consideró la contribución por la resolución ($Resol$), ya que posee una escala graduada.

Punto final. Para estimar esta contribución se evaluó la desviación estándar de los volúmenes gastados y se usó la siguiente ecuación:

$$u_{pfinal} = \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (9)$$

Resolución. La resolución para la bureta clase A de 25.00 mL es de 0.10 mL [21]:

$$u_{(resol)} = \frac{\text{Resolución de bureta}}{2\sqrt{3}} \quad (10)$$

Para estimar la repetibilidad se hicieron 10 mediciones de 25.00 mL (escala completa) por triplicado ($n = 30$) (Tabla 2).

Por lo anterior, la contribución de los volúmenes de la disolución de NaOH para titular el KHP (V_{T1}) y el CH_3COOH (V_{T2}) (Tablas 3 y 4), se estimó mediante la siguiente ecuación:

$$u_{V_{Ti}} = \sqrt{u_{Tol}^2 + u_{Rep}^2 + u_{\Delta T}^2 + u_{pfinal}^2 + u_{Resol}^2} \quad (11)$$

Cálculo de la incertidumbre estándar combinada relativa

La incertidumbre estándar combinada relativa es la incertidumbre obtenida a partir de las incertidumbres estándares individuales combinadas (ecuación 12) [7].

$$\frac{u_{C_{CH_3COOH}}}{C_{CH_3COOH}} = \sqrt{\left(\frac{u_{m_{KHP}}}{m_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u_{p_{KHP}}}{p_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{T1}}}{V_{T1}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{T2}}}{V_{T2}}\right)^2 + \left(\frac{u_{M_{KHP}}}{M_{KHP}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{10}}}{V_{10}}\right)^2 + \left(\frac{u_{V_{250}}}{V_{250}}\right)^2} \quad (12)$$

La incertidumbre expandida U_{CH_3COOH} se calculó multiplicando la concentración del mensurando por la incertidumbre estándar combinada y posteriormente se multiplica por el factor de cobertura (k) igual a 2, el cual es equivalente a una confiabilidad del 95% [7].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Relación de interacción entre cada magnitud de entrada y el mensurando

Identificación de las fuentes de incertidumbre

Se muestran en el diagrama de Ishikawa o causa-efecto (Figura 1).

Cuantificación de las fuentes de incertidumbre

Pureza KHP (P_{KHP})

La pureza del $KHC_8H_4O_4$ declarada por el proveedor (Fermont) está dentro de los límites de 99.95 – 100.05 %. Por lo tanto, la pureza del KHP fue 1.0000 ± 0.0005 . Se consideró como una distribución rectangular, sustituyendo en la ecuación 2, la incertidumbre estándar es:

$$u_{P_{KHP}} = \frac{0.0005}{\sqrt{3}} = 0.0003$$

$$u_{P_{KHP}} = \frac{u_{P_{KHP}}}{R_{KHP}} = \frac{3 \times 10^{-4}}{1.0} = 3 \times 10^{-4}$$

Masa molar KHP (M_{KHP})

En la tabla 1 se muestra la incertidumbre de la masa molar del $KHC_8H_4O_4$ (KHP). Sustituyendo en la ecuación 3:

$$u_{M_{KHC_8H_4O_4}} = \sqrt{(8 \times 0.000462)^2 + (5 \times 0.000040)^2 + (4 \times 0.000173)^2 + (1 \times 0.000058)^2}$$

$$u_{M_{KHC_8H_4O_4}} = u_{M_{KHP}} = 3.8 \times 10^{-3} \text{ g mol}^{-1}$$

$$u_{M_{KHC_8H_4O_4}} = u_{M_{KHP}} = \frac{u_{M_{KHP}}}{M_{KHP}} = \frac{3.8 \times 10^{-3}}{204.2212} = 1.861 \times 10^{-5}$$

Masa del KHP (m_{KHP})

Se pesaron por diferencia un promedio de 0.3028 g de KHP para estandarizar la disolución de NaOH (Tabla 2). Cada una de las pesadas estuvo sujeta a la repetibilidad de la balanza y a la incertidumbre de la calibración. Sustituyendo en la ecuación 4:

$$u_{m_{KHP}} = \sqrt{(0.00001)^2 + (0.00004)^2} = 4.123 \times 10^{-5} \text{ g}$$

$$u_{m_{KHP}} = \frac{u_{m_{KHP}}}{m_{KHP}} = \frac{4.123 \times 10^{-5}}{0.3028} = 1.362 \times 10^{-4}$$

Volumen de la disolución de NaOH para titular el KHP (V_{T1})

Se estimó la incertidumbre estándar correspondiente al volumen de la bureta de 25.00 mL. El volumen estuvo sujeto a la influencia de fuentes de incertidumbre como

Rep, ΔT , Tol, P_{final} y Resol.

La tolerancia de la bureta de 25.0 mL (clase A) es de 0.03 mL [20], ecuación 6.

$$u_{Tol} = \frac{0.03 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 1.732 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

Sustituyendo los datos de la desviación estándar de la bureta en la ecuación 7.

$$u_{Rep} = \frac{5.542 \times 10^{-2} \text{ mL}}{\sqrt{30}} = 1.012 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

Para la estimación de la incertidumbre de la variación de la temperatura (ΔT) se utilizó la ecuación 8.

$$u_{\Delta T} = \frac{15.50 * 5 * 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 9.397 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

Para estimar esta contribución del punto final se utilizó la desviación estándar de los volúmenes de NaOH utilizados para titular el KHP (Tabla 2), utilizando la ecuación 9.

$$u_{P_{\text{final}}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.10}{\sqrt{5}} = 4.472 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

Para la estimación de la incertidumbre de la resolución (Resol) se utilizó la ecuación 10.

$$u_{Resol} = \frac{0.10 \text{ mL}}{2\sqrt{3}} = 2.887 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

La incertidumbre estándar combinada para V_{T1} se obtuvo sustituyendo en la ecuación 11:

$$u_{V_{T1}} = \sqrt{(0.01732)^2 + (0.01012)^2 + (0.009397)^2 + (0.04472)^2 + (0.02887)^2}$$

$$u_{V_{T1}} = 5.765 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

$$u_{V_{T1}} = \frac{u_{V_{T1}}}{V_{T1}} = \frac{5.765 \times 10^{-2}}{15.50} = 3.719 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

Volumen de la disolución de NaOH para titular el CH_3COOH (V_{T2})



Las fuentes de incertidumbre involucradas en V_{T1} son las mismas para V_{T2} , pero ajustando el valor para el punto final y temperatura.

Punto final. Para estimar esta contribución se evalúa la desviación estándar de los volúmenes de la disolución de NaOH utilizados para la titulación del ácido acético (Tabla 3).

$$u_{pfinal} = \frac{0.1882}{\sqrt{30}} = 3.436 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

$$u_{\Delta T} = \frac{9.71 * 5 * 2.1 * 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 5.887 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

Incertidumbre estándar combinada para V_{T2} , ecuación 11:

$$u_{V_{T2}} = \sqrt{(0.01732)^2 + (0.01012)^2 + (0.005887)^2 + (0.03436)^2 + (0.02887)^2} = 4.951 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

$$u_{V_{T2}} = \frac{u_{V_{T2}}}{V_{T2}} = \frac{4.951 \times 10^{-2}}{9.71} = 5.099 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

Tabla 3. Volumen de NaOH para titular el CH_3COOH^* .

Réplicas	mL	mL	mL
1	9.60	9.70	9.90
2	9.50	9.60	10.00
3	9.60	9.70	10.00
4	9.30	9.70	10.00
5	9.60	9.70	9.90
6	9.40	9.70	9.90
7	9.60	9.70	10.00
8	9.40	9.70	9.90
9	9.60	9.80	9.80
10	9.50	9.70	9.80
Promedio		9.71	
Desv. estándar		0.1882	

*Corresponde al promedio de tres repeticiones para cada réplica.

Volumen de la alícuota de CH_3COOH (V_{10})

Se midió una alícuota de 10 mL de disolución de CH_3COOH . Para el volumen de la pipeta se consideraron las tres fuentes de incertidumbre de todos los dispositivos volumétricos de medición: *Rep*, *Tol* y ΔT .

La tolerancia en la especificación del fabricante, para una pipeta volumétrica de 10.0 mL es de ± 0.02 mL [21].

$$u_{Tol} = \frac{0.02 \text{ mL}}{\sqrt{3}} = 1.155 \times 10^{-2} \text{ mL}$$



Sustituyendo en la ecuación 7, los datos de la desviación estándar de la pipeta volumétrica de 10.0 mL obtenidos a partir de 10 repeticiones por triplicado.

$$u_{Rep} = \frac{S_{Rep}}{\sqrt{n}} = \frac{1.398 \times 10^{-3} \text{ g}}{\sqrt{30}} = 2.552 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$u_{\Delta T} = \frac{V_{pipeta} * \Delta T * 2.1 * 10^{-4}}{\sqrt{3}} = \frac{10 * 5 * 2.1 * 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 6.062 \times 10^{-3} \text{ mL}$$

La incertidumbre del volumen de ácido acético (V_{10}) se estimó combinando las tres fuentes de incertidumbre (*Tol*, *Rep* y ΔT) que afectan la medición de volumen de la alícuota de 10.0 mL de acuerdo a la ecuación 5.

$$u_{V_{10 \text{ mL}}} = 1.305 \times 10^{-2} \text{ mL}$$

$$u_{V_{10 \text{ mL}}} = \frac{u_{V_{10}}}{V_{10}} = \frac{1.305 \times 10^{-2}}{10} = 1.305 \times 10^{-3}$$

Estimación de la incertidumbre estándar correspondiente al volumen del matraz volumétrico en el cual se preparó la dilución de ácido acético (V_{250})

La tolerancia (*Tol*) del matraz volumétrico de 250.0 mL reportada por el fabricante es de 0.15 mL (ecuación 6):

$$u_{Tol} = \frac{0.15}{\sqrt{3}} = 0.0866 \text{ mL}$$

Repetibilidad de llenado del matraz volumétrico.

Para estimar la repetibilidad se hicieron 10 aforos por triplicado obteniéndose una desviación estándar de 7.48×10^{-3} mL.

$$u_{Rep} = \frac{0.00748 \text{ mL}}{\sqrt{30}} = 0.001366 \text{ mL}$$

Incertidumbre debida a diferencia de temperatura entre la temperatura de especificación del fabricante y la



de trabajo. La temperatura reportada en la especificación del matraz volumétrico es de 20 °C y la temperatura en el laboratorio varía ± 5 °C. El coeficiente de expansión de volumen del agua es 2.1×10^{-4} °C⁻¹. Por lo tanto la incertidumbre debida a la diferencia de temperatura ($u_{\Delta T}$) es:

$$u_{\Delta T} = \frac{250 * 5 * 2.1 \times 10^{-4}}{\sqrt{3}} = 0.1516 \text{ mL}$$

La incertidumbre combinada correspondiente al volumen de la disolución de ácido acético (V_{250})

Se sustituyen los valores de tolerancia, repetibilidad y ΔT en la ecuación 5

$$u_{V_{250 \text{ mL}}} = \sqrt{u_{(0.0866)}^2 + u_{(0.01366)}^2 + u_{(0.1516)}^2}$$

$$u_{V_{250 \text{ mL}}} = 0.17459 \text{ mL}$$

$$u_{V_{250 \text{ mL}}} = \frac{u_{V_{250}}}{V_{250}} = \frac{0.17459}{250} = 6.984 \times 10^{-4}$$

Para determinar la concentración de ácido acético, se utilizó la ecuación 1:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{1000 * m_{\text{KHP}} * P_{\text{KHP}} * V_{T1}}{V_{T2} * M_{\text{eqKHP}} * V_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \frac{1000 * 0.3028 * 1.00 * 9.71}{15.50 * 204.2212 * 10.00} = 0.0929$$

Considerando que el factor de dilución es de 25 (alícuota de 10.0 mL aforada a 250.0 mL) la concentración es de:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0.0929 \times 25 = 2.3225 \text{ mol L}^{-1}$$

La incertidumbre estándar combinada relativa se obtiene sustituyendo valores en la ecuación 12:

$$\frac{u_{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = \sqrt{\left(\frac{4.123 \times 10^{-5}}{0.3028}\right)^2 + \left(\frac{3 \times 10^{-4}}{1.0}\right)^2 + \left(\frac{5.765 \times 10^{-2}}{15.50}\right)^2 + \left(\frac{4.951 \times 10^{-2}}{9.71}\right)^2 + \left(\frac{3.8 \times 10^{-3}}{204.2212}\right)^2 + \left(\frac{1.305 \times 10^{-2}}{10}\right)^2 + \left(\frac{0.17459}{250}\right)^2}$$

$$\frac{u_{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 6.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

$$u_{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = C_{\text{CH}_3\text{COOH}} * 6.5 \times 10^{-3} = 0.0151$$

La incertidumbre expandida $U_{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}}$ se calculó multiplicando la incertidumbre estándar combinada por el factor de cobertura (κ) igual a 2, que es similar a un nivel de confianza del 95% [7].

$$U_{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 0.0151 * 2 = 0.0302 \text{ mol L}^{-1}$$

Por lo tanto,

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 2.3225 \pm 0.0302 \text{ mol L}^{-1}$$

Con el fin de obtener la información necesaria para estimarla incertidumbre se requiere disponer del certificado de calibración de los diferentes equipos del laboratorio y determinar los valores de las desviaciones estándar a partir de las verificaciones rutinarias del material volumétrico, métodos y los equipos usados [22]. En la figura 2 se observa la contribución de cada una de las fuentes de incertidumbre consideradas en el proceso de determinación de ácido acético por volumetría. Las contribuciones representadas muestran que el mayor aporte a la incertidumbre estándar relativa en la determinación de ácido acético lo proporciona el mensurando $C_{\text{CH}_3\text{COOH}}$, seguido del volumen de la disolución de NaOH para titular el CH_3COOH (V_{T2}). La incertidumbre debida al volumen de la alícuota de ácido acético (V_{10}) y el resto de las contribuciones, tienen una influencia menos significativa sobre la incertidumbre estándar relativa. En la tabla 4 se muestra un resumen de los valores e incertidumbres de la titulación ácido-base.

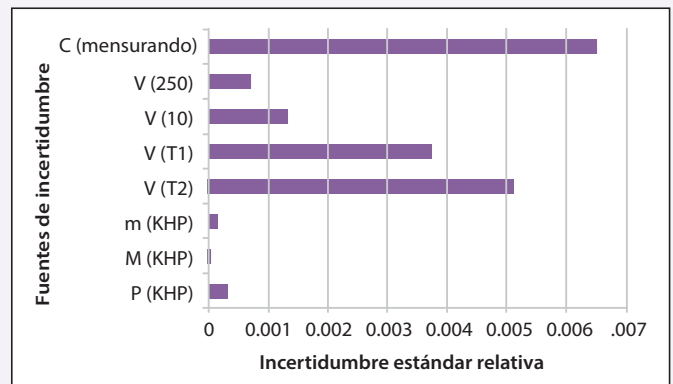


Figura 2. Contribución gráfica de las fuentes de incertidumbre en la titulación de ácido acético (mensurando).

Tabla 4. Valores e incertidumbres estimadas en la titulación de ácido acético (mensurando).

	Descripción	Valor x	Incertidumbre Estándar $u(x)$	Incertidumbre estándar relativa $u(x)/x$
M_{KHP}	Masa molar	20.2212	0.00377	0.00002
P_{KHP}	Pureza	1.0000	0.00030	0.00030
m_{KHP}	Masa KHP	0.3028	0.00004	0.00014
V_{T1}	Volumen de NaOH para titulación KHP	15.5000	0.05765	0.00372
V_{T2}	Volumen de NaOH para titulación de CH_3COOH	9.7100	0.04951	0.00510
V_{10}	Alícuota de CH_3COOH	10.0000	0.01305	0.00130
V_{250}	Volumen al que se diluyó la alícuota de 10 mL de CH_3COOH	250.0000	0.17459	0.00070
C_{CH_3COOH}	Concentración de CH_3COOH	2.3225	0.01508	0.00650

Conclusiones

Se establecieron las fuentes de incertidumbre en la cuantificación de CH_3COOH por volumetría mediante un diagrama de Ishikawa, además de representar gráficamente cada una de sus contribuciones. Se estimaron las incertidumbres individuales para posteriormente estimar la incertidumbre de la medición de la concentración de ácido acético, obteniéndose una incertidumbre estándar combinada ($u_{C_{CH_3COOH}}$) de $6.5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, en tanto que la incertidumbre expandida (U), para un nivel de confianza de aproximadamente 95 % con $k = 2$, fue de $3.02 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) V. Iyengar. «Metrology in physics, chemistry and biology», Biol. Trace Elem. Res. 116(1),1-4. 2007.
- 2) R. Ruiz-Morer. «Recomendaciones para la calibración de material volumétrico en el laboratorio clínico», Química Clínica 25(2),104-110. 2006.
- 3) CEN/CENELEC. «European Standard», En: 45001 General criteria for the operation of testing laboratories. Brussels, Belgium. 1989.
- 4) H.W. Vesper and L.M. Thrienpont. «Traceability in laboratory medicine», Clin. Chem. 55(6), 1067-1075. 2009.
- 5) I. Farrance and R. Frenkel. «Uncertainty of measurement: A review of the rules for calculating uncertainty components through functional relationships», Clin. Biochem. Rev.33, 48-75. 2012.
- 6) A. Maroto, R. Boqué, J. Riu y F.X. Rius. «Incertidumbre y precisión», Técnicas de Laboratorio. 266,834-837, 2001.
- 7) CENAM-EMA. «Guía para estimar la incertidumbre de la medición», México, D. F. 2004a.
- 8) ICONTEC. GTC 51. «Guía para la expresión de incertidumbre en las mediciones», Equivalente (EQV) a Guide to the expression of uncertainty in measurement. 2003.
- 9) Norma Mexicana. «NMX-EC-17025-IMNC-2006», 2006.
- 10) A. Maroto, R. Boqué, J. Riu y F.X. Rius. «Estrategias para el cálculo de la incertidumbre», Técnicas de laboratorio. 270,223-227. 2002.
- 11) J. Kristiansen. «The guide to of expression uncertainty in measurement approach for estimating uncertainty: An Appraisal», Clin. Chem. 49(11),1822-1829. 2003.
- 12) CENAM-ema. «Guía genérica para la elaboración de guías técnicas para mediciones analíticas», México, D. F. 2004b.
- 13) CENAM-ema. «Guía para la validación y la verificación de los procedimientos de examen cuantitativos empleados por el laboratorio clínico», México, D. F. 2008a.
- 14) F.X. Rius. «Cálculo de la incertidumbre en los resultados analíticos», Cuaderno Tecnológico N° 1 SEGEMAR. 2007.
- 15) CENAM-ema. «Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean la técnica de titulación volumétrica», México, D.F. 2008b.
- 16) M.E. Wieser and T.B. Coplen. «Atomic weights of the elements 2009», IUPAC Technical report. Pure Appl. Chem. 83(2),59-396. 2001.
- 17) CENAM-ema. «Guía de trazabilidad metrológica de los valores asignados a los calibradores y material de control empleados por el laboratorio clínico», México, D.F. 2009a.
- 18) CENAM-ema. «Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en los servicios de calibración de recipientes volumétricos por el método gravimétrico», México, D.F. 2009b.
- 19) [En línea]. Available: <http://physchem.kfunigraz.ac.at/sm/Service/Water/H2OThermexp.htm>. H₂O Thermal Expansion Coefficient. [Último acceso: 17 julio 2013].
- 20) EURACHEM/CITAC Guide CG 4. «Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement», Third Edition. 2012.
- 21) D.A. Clavijo. «Fundamentos de química analítica. Equilibrio iónico y análisis químico», Primera edición. Colección Textos. Universidad de Colombia. 2002.
- 22) A. Rodríguez y E. Jhovany. «Estimación de la incertidumbre de medición en el ensayo de alcalinidad de acuerdo a la Guía GTC 51», Scientia et Technica. 15(38), 375-380. 2008.