

**Cálculo de incertezas. Propagación de erros.  
Diagrama de Ishikawa (causa-efecto).  
Valoración volumétrica ácido-base**

**Xulio Domínguez Gerpe**  
*Profesor de Física e Química*  
*IES As Mariñas Betanzos (A Coruña)*

**Obxectivo:**

Determinar experimentalmente a acidez dun vinagre (ácido acético).  
Calcular a incerteza de valores.

**Método de valoración:**

Titulación ácida-base.

**Procedemento:**

Preparación dunha disolución estándar de hidróxido de sodio 0,1 N

Pesada de reactivo, NaOH (96%, puro)

Medida de volumes de disolvente e disolucións:

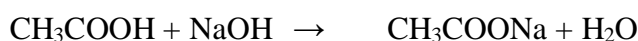
Auga H<sub>2</sub>O

Hidróxido de sodio NaOH

Vinagre HAc (ácido acético)

Neutralización volumétrica con indicador de pH (fenolftaleína)

**Reacción de neutralización:**



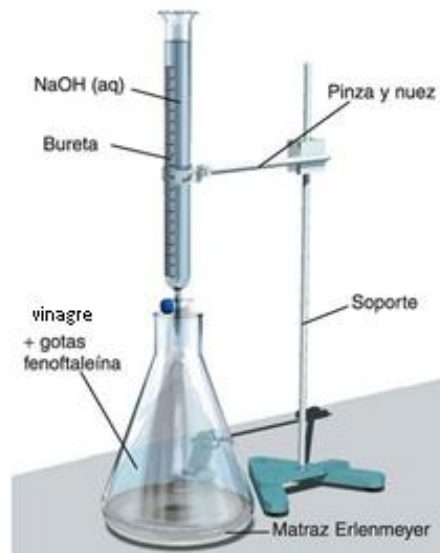
A determinación do pH dunha mostra é un proceso moi frecuente no laboratorio de análise para determinar o grao de acidez dunha mostra.

A valoración de pH de ácido acético dunha mostra de vinagre realizámola mediante reacción de neutralización ou equivalencia cunha disolución estándar de hidróxido de sodio preparada cunha concentración coñecida.

Neste caso, as concentracións, molaridade (M) e normalidade (N) coinciden (os dous compostos son monovalentes).

## Volumetría: materiais, gráficos e esquema de procedementos.

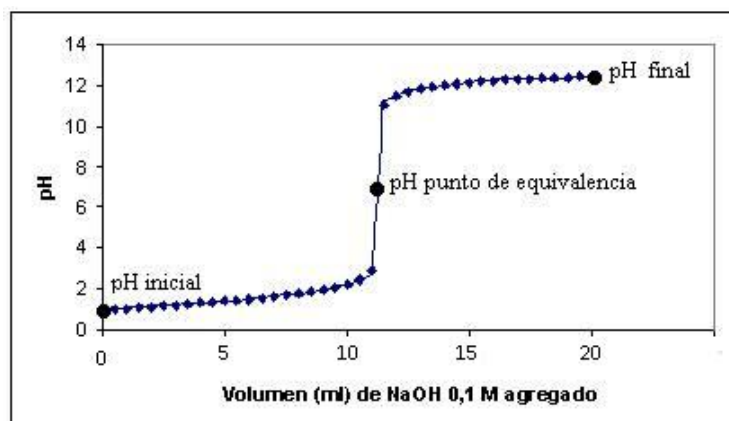
A volumetría práctica realízase cos materiais adecuados para as volumetrías e se se ten medios pode facerse unha valoración potenciométrica para ter unha recollida de datos a intervalos regulares e poder representar estes valores nun gráfico de pH como se indica na figura, no que se observa o cambio no pH e determínase o punto de equivalencia correspondente á reacción de neutralización.



Imaxe 1. Esquema experimental da volumetría

O método usado neste caso é a visualización do punto de equivalencia polo cambio de color co indicador de fenolftaleína.

Medio ácido: incoloro  
Medio básico: color rosa  
Viraxe: pH 8,3 -10



Imaxe 2. Gráfico de pH da volumetría

### Material de laboratorio empregado:

Balanza de precisión COBOS de  $200 \pm 0,0001$  g  
Matraz aforado POBEL clase B (20 C) de  $250 \pm 0,3$  mL  
Matraz aforado POBEL clase B (20°C) de  $100 \pm 0,2$  mL  
Bureta POBEL clase B (20°C) de  $50 \pm 0,1$  mL  
Pipeta aforada POBEL clase B (20°C) de  $10 \pm 0,02$  mL  
Matraz Erlenmeyer 100 mL  
Vasos de precipitados  
Frasco lavador  
Variña de vidro  
Vidro de reloxo  
Táboa periódica IUPAC

### Reactivos utilizados:

Hidróxido de sodio puro (96%) lentellas  
Vinagre comercial  
Fenolftaleína  
Auga destilada

### Datos experimentais:

Volumen de vinagre tomado para avaliar (alícuota) :  $V=10$  mL  
Volumen de NaOH preparado :  $V=250$  mL de concentración de  $0,1$  N

$$M_{\text{NaOH}} = 22,99 + 15,99 + 1,00797 = 39,9880 \text{ g/mol}$$

Masa teórica:  $m = 0,1 \text{ mol/L} \cdot 0,250 \text{ L} \cdot 39,9880 = 0,9997 \text{ g}$

Masa pesada:  $m_{\text{NaOH}} = 1,0255 \text{ g}$

Normalidade (NaOH):  $N_b = 0,103 \text{ mol/L}$

### Volumen de NaOH gastados nas valoracións:

medidas	V NaOH (mL)
1	9,80
2	9,90
3	9,70
4	9,80
5	9,30

**Cálculo de valores:**

Valor medio	Desviación estándar
$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$	$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$
$V_m = 9,70 \text{ mL}$	$s = 0,27 \text{ mL}$

$$V_m = 9,70 \pm 0,27 \text{ mL}$$

**Relación de equivalencia ácido-base:**

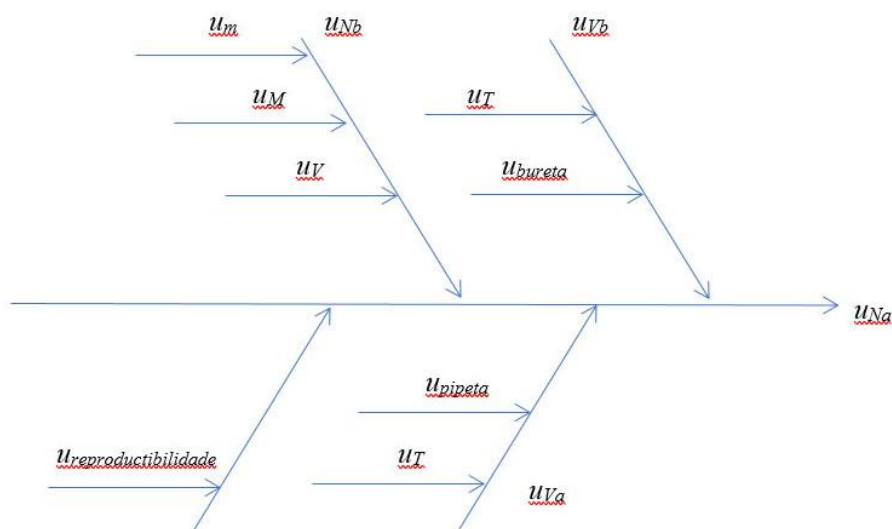
$$V_a \cdot N_a = V_b \cdot N_b \quad N_a = \frac{V_b \cdot N_b}{V_a} \quad N_a = \frac{(9,70 \pm 0,27) \cdot (0,103 \pm 0,01)}{10,0 \pm 0,01}$$

$$N_a = 0,099 \pm 0,009 \text{ mol/L}$$

**Cálculo da incerteza (Principio de propagación de incertezas)**

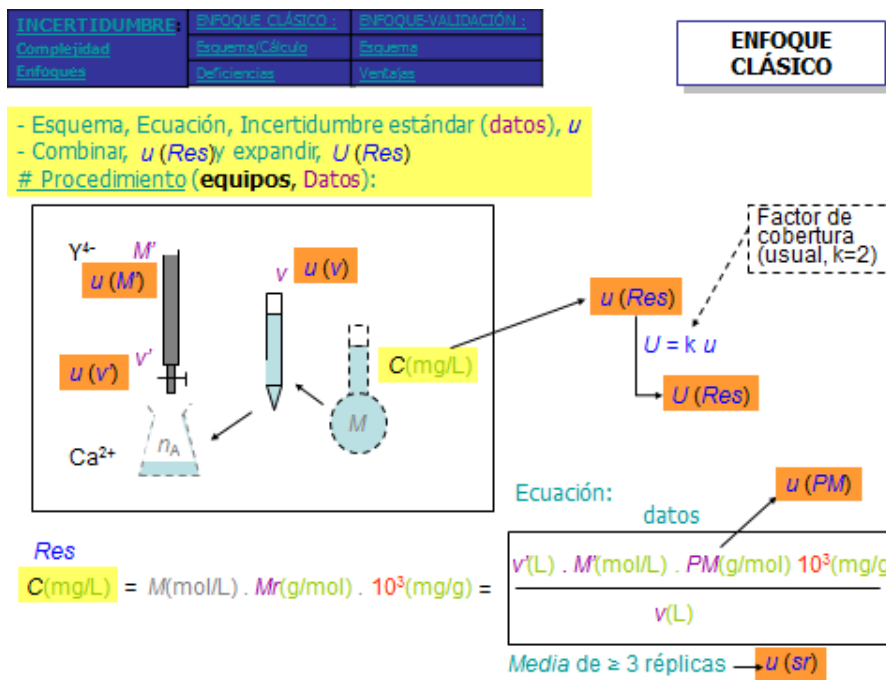
**Diagrama de causa efecto, diagrama de Ishikawa:**

O diagrama de Ishikawa é un diagrama que relaciona as incertezas e a súa propagación. Non é doado estimar todas as contribucións en ensaios complexos (desestímense algunhas).

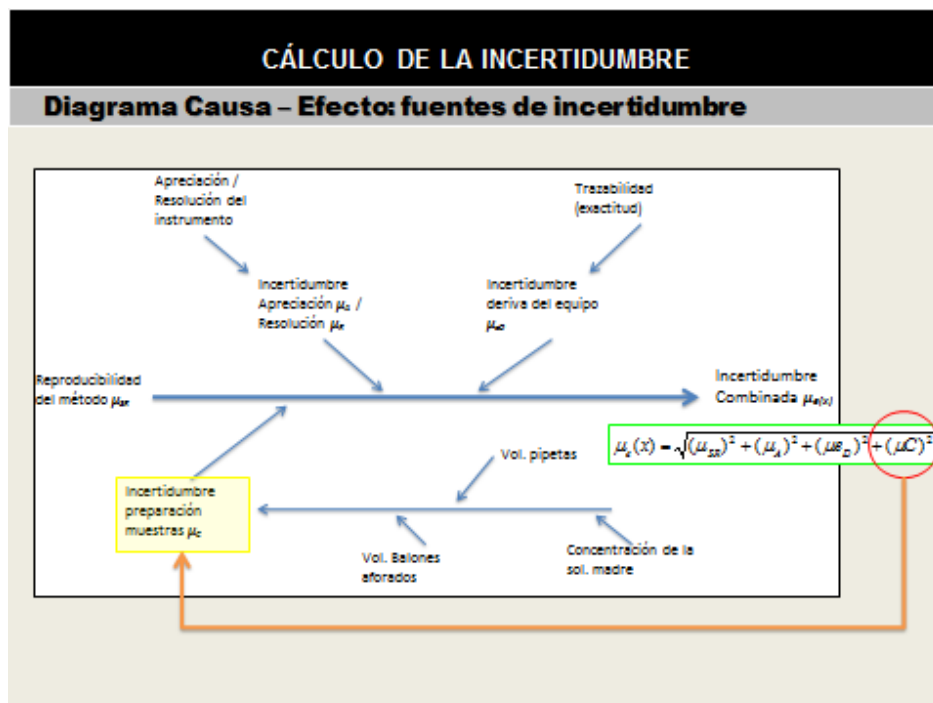


Imaxe 3. Diagrama causa-efecto (Ishikawa)

## Esquema gráfico



Imaxe 4: Incerteza das mostras GAMM Universidade de Valencia



Imaxe 5: Alexandra Magaly Lamiña ESPE Ecuador  
 Desenvolvemento de métodos químicos por espectrofotometría e valoracións

### Cálculo de incerteza ampliada :

O procedemento utilizado é para calcular a incerteza estándar e a partir desta calcúlase a incerteza estándar combinada que multiplicada polo factor de cobertura  $k$  da a incerteza expandida,  $U$  (intervalo ou rango de valores).

Débase tomar un valor de  $k$  entre 2 e 3, e intervalos de confianza entre 95% a 99%.

### Identificación de fontes de incerteza parcial:

$u_m$  medición en masa de NaOH

$u_M$  masa molar NaOH

$u_V$  medición do volume de disolución

→  $u_{Nb}$  Normalidade de NaOH

$u_{bureta}$  calibración de bureta

$u_T$  Temperatura de traballo (laboratorio 23°C)

$u_{cor}$  punto de inflexión (0,03 mL)

→  $u_{Vb}$  volume de NaOH gastado

$u_{Vpipeta}$  calibración de pipeta (medida de alícuota)

$u_T$  Temperatura de traballo (laboratorio 23°C)

→  $u_{Cantidad}$  volume de alícuota (vinagre)

$u_r$  Reproducibilidade do experimento

### Incerteza estándar combinada:

$$\frac{u_{Na}}{Na} = \sqrt{\left[\left(\frac{u_{Vb}}{Vb}\right)^2 + \left(\frac{u_{Nb}}{Nb}\right)^2 + \left(\frac{u_{Va}}{Va}\right)^2 + u_r^2\right]}$$

### Incerteza ampliada :

$$U = u_{Na} \cdot 2 \text{ (confianza do 95 \%)}$$

### Cálculo de incertezas parciais:

$$u_m \quad \text{balanza de precisión analítica} \quad u_m = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,058 \text{ mg}$$

$$u_m = \sqrt{2} \cdot 0,058^2 = 0,082 \text{ mg}$$

$$u_m = 0,000082 \text{ g}$$

$$u_M \quad \text{masa molar NaOH} \quad M_{\text{Na}} = 22,989770(2) \quad u_{M_{\text{Na}}} = \frac{0,000002}{\sqrt{3}} = 0,0000012$$

$$M_{\text{O}} = 15,9994(2) \quad u_{M_{\text{O}}} = \frac{0,0003}{\sqrt{3}} = 0,00017$$

$$M_{\text{H}} = 1,00794(7) \quad u_{M_{\text{H}}} = \frac{0,00007}{\sqrt{3}} = 0,0004$$

$$u_{M(\text{NaOH})} = \sqrt{(0,0000012^2 + 0,00017^2 + 0,00004^2)} = 0,00017$$

$u_V$  medida de volume de disolución do matraz aforado 250 mL

$$u_{\text{calibracion}} = \frac{0,3}{\sqrt{6}} = 0,122 \text{ mL}$$

$$u_T = \frac{250 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{\sqrt{3}} = 0,121 \text{ mL} \quad (23^\circ\text{C})$$

$$u_V = \sqrt{(0,122^2 + 0,121^2)} = 0,172 \text{ mL}$$

$\rightarrow u_{N_b}$  Normalidade de NaOH

$$u_{N_b} = 0,103 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,000082}{1,0255}\right)^2 + \left(\frac{0,00017}{39,9971}\right)^2 + \left(\frac{0,172}{250}\right)^2} = 0,000074 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$u_{\text{bureta}}$  calibración da bureta

$$u_{\text{bureta}} = \frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0,0408 \text{ mL}$$

$u_T$  temperatura de traballo (laboratorio  $23^\circ\text{C}$ )

$$u_T = \frac{10 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{\sqrt{3}} = 0,0048 \text{ mL}$$

$$u_{\text{color}} \quad \text{punto de viraxe (0,03 mL)} \quad u_{\text{color}} = \frac{0,03}{\sqrt{6}} = 0,012$$

$\rightarrow u_{V_b}$  volume de NaOH gastado (bureta)

$$u_{V(\text{gastado})} = \sqrt{(0,0408^2 + 0,0048^2 + 0,012^2)} = 0,042 \text{ mL}$$

$u_V$  pipeta calibración pipeta (medida de alícuota de vinagre)

$$u_V = \frac{0,02}{\sqrt{6}} = 0,008 \text{ mL}$$

$u_T$  temperatura de traballo (laboratorio 23°C)

$$u_T = \frac{10 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 4}{\sqrt{3}} = 0,0048 \text{ mL}$$

→  $u_{Va}$  volume de alícuota (vinagre)

$$u_{Va} = \sqrt{(0,008^2 + 0,0048^2)} = 0,0093 \text{ mL}$$

$u_r$  reproductibilidade do experimento

$$u_r = \frac{0,001}{\sqrt{3}} = 0,00058$$

**Incerteza combinada:**

$$\frac{uNa}{Na} = \sqrt{\left[\left(\frac{uVb}{Vb}\right)^2 + \left(\frac{uNb}{Nb}\right)^2 + \left(\frac{uVa}{Va}\right)^2 + u_r^2\right]}$$

$$\frac{uNa}{0,0995} = \sqrt{\left[\left(\frac{0,042}{9,70}\right)^2 + \left(\frac{0,000074}{0,103}\right)^2 + \left(\frac{0,0093}{10,0}\right)^2 + 0,00058^2\right]}$$

$$uNa = 0,0995 \cdot 0,0045$$

$$u_{Na} = 0,000448 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$U = u \cdot k \quad (k=2 \text{ 95\% confianza})$$

$$U = 0,000448 \cdot 2 = 0,00089 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$N_{\text{ácido}} = 0,0995 \pm 0,0009 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

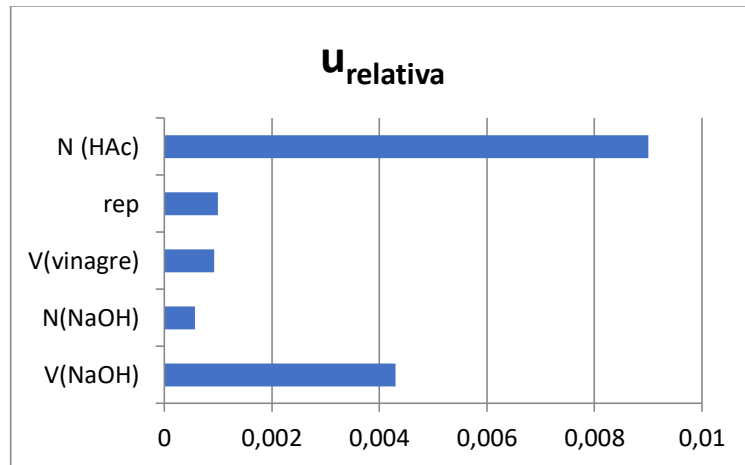
$$N_{\text{ácido}} = 0,099 \pm 0,001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

**Táboa de incertezas:**

	<b>Descrición</b>	<b>Valor x</b>	<b><math>u_i</math></b>	<b><math>u_{\text{relativa}}</math></b>
V(NaOH)	Volume NaOH	9,70 mL	0,042 mL	0,0043
N(NaOH)	Normalidade NaOH	0,103 mol·L <sup>-1</sup>	0,000074 mL	0,00057
V(vinagre)	Volume alícuota vinagre	10,0 mL	0,0093 mL	0,00093
rep	reproductibilidade	1	0,001	0,001
N (HAc)	Acidez vinagre	0,0995 mol·L <sup>-1</sup>	0,0009 mL	0,009



**Gráfica de valores  $u(\text{relativas})$ :**



*Imaxe 6: Gráfico de contribución de incertezas relativas.*

## **Bibliografía:**

Evaluación de datos de medición. Guía para la expresión de la incertidumbre de medida. Centro Español de Metrología © JCGM 2008.

Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement Third Edition. EURACHEM/CITAC. Editors S L R Ellison (LGC, UK) A Williams (UK).

Handbook for Calculation of Measurement Uncertainty in Environmental Laboratories Nordtest Technical Report 537 edition 3.1 approved 2012-11.

IUPAC. Táboa Periódica. <http://www.iupac.org>

Requisitos generales para la competencia de laboratorios de ensayo y calibración Normas ISO/IEC 17025:2005 AENOR 2005.

Crubellati, Ricardo; Di Risio, Cecilia D. (Editores). Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en medidas químicas CYTED.

Halász, Edmund. Analytical Decision in AS-AES Thermo Fisher Scientific ILAP. MeetingVail – Colorado, October 10th 2009.

Magaly, Alexandra; Luguana, Lamiña. Desarrollo de métodos químicos por espectrofotometría y titulaciones. ESPE Ecuador.

Maroto, Alicia ; Boqué, Ricard; Riu, Jordi; Rius, F. Xavier  
ESTRATEGIAS PARA EL CÁLCULO DE LA INCERTIDUMBRE  
Departamento de Química Analítica y Química Orgánica  
Instituto de Estudios Avanzados. Universitat Rovira i Virgili.

Meyer, Veronika R. Measurement uncertainty (Review) Journal of Chromatography A, 1158 (2007) 15–24  
EMPA St. Gallen, Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research,  
Lerchenfeldstrasse 5, CH-9014 St. Gallen, Switzerland.

Miller, James N.; Miller, Jane C.  
Estadística y Quimiometría para Química Analítica Miller 4ª edición 2002 Prentice Hall

Quintana San José, M<sup>a</sup> José; Uribe Ortega, Begoña; Montes Beneitez, Natividad.  
DETERMINACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE DE MEDIDA DE AGENTES QUÍMICOS CR05/2009.  
Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (Madrid).

Rodríguez, Pedro J. Laboratorio de Química General. UNESUR Ecuador.

Sandoval, Soraya. Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos generales sobre la validación de métodos”.  
Sección Metrología Ambiental y de Alimentos. Departamento de Salud Ambiental (Chile 2010)