Revista FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS

Revista Facultad de Ciencias Básicas
ISSN 1900-4699
homepage: http://revistas.unimilitar.edu.co/index.php/rfcb

Vol. 13 (1) 2017, 50-55
http://dx.doi.org/10.18359/rfcb.2753

ESTIMACIÓN DE LA INCERTIDUMBRE EN LA ESTANDARIZACIÓN DE UNA SOLUCIÓN DE ÁCIDO SULFÚRICO

ESTIMATED UNCERTAINTY IN THE STANDARDIZATION OF SULFURIC ACID SOLUTION

Gloría Inés GIRALDO GÓMEZ[1], Diógenes de Jesús RAMÍREZ RAMÍREZ[1], Nancy Rocío SANABRIA GONZÁLEZ[2]*

[1] Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Campus La Nubia, Km 4 Vía al Magdalena, AA 127 Manizales, Colombia.
[2] Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales, Campus la Nubia, Km 4 Vía al Magdalena, AA 127 Manizales, Colombia.

*Autor Corresponsal. E-mail: nrsanabriag@unal.edu.co

Historia del Artículo

Recibido: Agosto 09, 2016
Evaluado: Diciembre 20, 2016
Aceptado: Enero 12, 2017
Disponible: Febrero 07, 2017

Resumen |

Se estimó la incertidumbre de medición en la concentración de una solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) estandarizada con un patrón primario de carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3), mediante un ejemplo sencillo de procesamiento de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio. La metodología empleada se basó en la guía establecida por la EURACHEM/CITAC e incluyó las siguientes etapas: identificación de las fuentes de incertidumbre, evaluación de la incertidumbre estándar y cálculo de la incertidumbre estándar combinada e incertidumbre expandida. Las fuentes que presentaron mayor contribución a la incertidumbre fueron la reproducibilidad y la repetibilidad provenientes de la medición del volumen de H_2SO_4 gastado en la valoración del Na_2CO_3. Bajo las condiciones de estudio, la incertidumbre en la estandarización de una solución de H_2SO_4 de concentración 0.0127 mol/L fue ± 0.0015 mol/L.

Palabras Clave: Incertidumbre de la medición; estandarización; Ácido sulfúrico; titulación.

Abstract |

The uncertainty of measurement in the concentration of a solution of sulfuric acid (H_2SO_4) standardized with a primary standard of anhydrous sodium carbonate (Na_2CO_3) was estimated by using a simple example of processing of the experimental data obtained in the laboratory. The methodology used was based on the guidelines of the EURACHEM/CITAC, including the following steps: identification of sources of uncertainty, assessment of standard uncertainty and calculation of combined standard uncertainty and expanded uncertainty. The sources that mostly contributed to uncertainty were the reproducibility and repeatability arising from measuring the volume of H_2SO_4 used in the standardization of Na_2CO_3. Under the study conditions, the uncertainty in the standardization of a solution of H_2SO_4 in a concentration of 0.0127 mol/L was ± 0.0015 mol/L.

Keywords: Measurement uncertainty; standardization; sulfuric acid; titration.

INTRODUCCIÓN |

Una de las actividades habituales en los laboratorios de química es la preparación de soluciones ácidas o básicas de concentración conocida, mediante la dilución de una cantidad determinada del reactivo analítico con agua destilada en un balón volumétrico aforado. Los reactivos analíticos comerciales usados regularmente en la preparación de estas soluciones son NaOH, KOH, HCl y H_2SO_4, los cuales no son patrones primarios y por tanto, la concentración de las soluciones preparadas es aproximada, siendo necesario realizar una estandarización. Adicional a la estandarización de la solución, es importante conocer el grado de confianza del resultado de la concentración, es decir, establecer cuanto puede alejarse el resultado analítico del valor considerado verdadero mediante la estimación de la incertidumbre de medida.

El término incertidumbre de medida se ha definido como un "*parámetro asociado al resultado de una medida, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían razonablemente ser atribuidos al mensurando*". "*La incertidumbre de medida no implica duda sobre la validez de una medida; al contrario, el conocimiento de la incertidumbre*

implica un aumento de la confianza en la validez del resultado de una medición" (EURACHEM/CITAT, 2012).

La solución estandarizada de ácido sulfúrico (H_2SO_4) tiene numerosas aplicaciones en los laboratorios de análisis químico, por ejemplo, en la cuantificación de alcalinidad del agua, determinación de nitrógeno Kjeldahl en proteínas y en general en las valoraciones ácido-base. Por tanto, es necesario evaluar la incertidumbre asociada a la estandarización de esta solución y así garantizar confiabilidad en los resultados analíticos obtenidos.

Aunque existen metodologías para la estimación de la incertidumbre en mediciones analíticas (Evans *et al*, 1984; Rozet *et al*, 2011; EURACHEM/CITAT, 2012), la evaluación de la incertidumbre asociada a una medición es compleja, debido al elevado número de fuentes de error en los procedimientos analíticos (Maroto Sánchez, 2002) y a que se requiere información de diferentes tipos, como datos técnicos de los equipos, certificados de calibración, ensayos de repetibilidad del método, entre otros; esto sin mencionar el conocimiento de interpretación de los mismos (Delgado Alamilla *et al*, 2005). En la literatura científica se encuentran ejemplos de estimación de la incertidumbre en las mediciones de plomo en sangre por voltamperometría de redisolución anódica (Delgado *et al*, 2013), proteínas en alimentos por el método de Kjeldahl (Vano *et al*, 2011), hidrocarburos aromáticos policíclicos en lodos de aguas residuales industriales (Pereyra *et al*, 2015), cobre por espectroscopía de absorción atómica (Morales Ramírez *et al*, 2012), reflexión de fluorescencia de rayos X (Floor *et al*, 2015) y antioxidantes fenólicos en aceites (Kim *et al*, 2016), entre otros. Sin embargo, un gran número de los artículos no muestra en detalle los procedimientos realizados y los datos completos a partir de los cuales se realizaron los cálculos para la estimación de la incertidumbre.

En este trabajo se estimó la incertidumbre de medición en la estandarización de una solución de H_2SO_4, mediante un ejemplo sencillo de procesamiento de los datos experimentales obtenidos en el laboratorio, basado en la metodología establecida por la EUROCHEM/CITAC (2012). El trabajo promueve la articulación de la teoría con la práctica y el entorno real, y muestra con detalle los cálculos realizados en la cuantificación de la incertidumbre.

MATERIALES Y MÉTODOS |

Reactivos

H_2SO_4 (Merck, 98%, ρ = 1.84 g/cm^3), Na_2CO_3 anhidro (Merck, 99.9%, tolerancia en la pureza de ±0.5%), agua destilada y desionizada (conductividad < 3 µmhos/cm).

Equipos

Balanza analítica digital (Mettler Toledo, modelo AB 204), rango de medición de 0.01 a 210 g y resolución de 0.0001 g. Los resultados de la calibración de la balanza para una carga de 0.01 g fueron: desviación de 0.00007 g e incertidumbre de 0.0002 g. Para una carga de 100 g la desviación e incertidumbre fueron de 0.00005 y 0.0003 g, respectivamente.

Titulador automático Metrohm (Mettler Toledo, modelo SM Titrino 702), resolución de 0.0001 mL. Los resultados del test de volumetría para buretas Metrohm fueron los siguientes: error absoluto de 24.35 µL, límite error absoluto de 40.00 µL y límite error relativo 0.2%.

Procedimiento para la estandarización de la solución de H_2SO_4

Se utilizaron soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) con una concentración aproximada de 0.0125 mol/L. La solución de H_2SO_4 se estandarizó frente al patrón primario de carbonato de sodio anhidro (Na_2CO_3). El Na_2CO_3 se secó en la estufa entre 180 y 200 °C, se llevó a un desecador, luego se pesó 0.0100 ± 0.0001 g y se disolvieron en 100 mL de agua. Esta solución se valoró en el titulador automático hasta neutralización usando la solución de H_2SO_4. Para la titulación del blanco se tomaron 100 mL de agua destilada y se valoraron en el mismo titulador automático usando la solución de H_2SO_4.

Evaluación de la reproducibilidad y la repetibilidad

Con el fin de analizar la reproducibilidad de las medidas, el procedimiento para la estandarización de la solución de H_2SO_4 se repitió 30 veces frente al patrón primario Na_2CO_3 (3 ensayos por mes) y 15 veces para el blanco (1 ensayo cada 20 días). Adicionalmente, en un día, el mismo operario y bajo las mismas condiciones de medida, realizó 5 ensayos para determinar la repetibilidad de los procedimientos.

Estimación de la incertidumbre

Las etapas seguidas para la estimación de la incertidumbre en la estandarización de una solución de H_2SO_4, acordes con la metodología establecida por la EUROCHEM/CITAC (2012) se resumen a continuación:

- Especificación el mensurando.
- Identificación las fuentes de incertidumbre relevantes.
- Cuantificación de los componentes de la incertidumbre.
- Calculo de la incertidumbre combinada e incertidumbre expandida.

En este trabajo no se consideraron las fuentes de incertidumbre concernientes a la preparación de la solución de H_2SO_4, la sensibilidad de la balanza y las variaciones por temperatura. Como la concentración de H_2SO_4 se determina mediante valoración con un patrón primario (Na_2CO_3) y no por cálculo directo, no se requiere información sobre las fuentes de incertidumbre relacionadas con el volumen de H_2SO_4 medido, la pureza del reactivo y la masa molar del H_2SO_4 (EURACHEM/CITAT, 2012). La medición de la masa involucra como fuente de incertidumbre la función de calibración y esta a su vez depende de la sensibilidad de la balanza y su linealidad. La sensibilidad puede despreciarse

porque la masa se calcula por diferencia de dos pesadas en la misma balanza en un rango muy estrecho (EURACHEM/CITAT, 2012). Las variaciones en la masa debidas a cambios en la temperatura no se analizaron, por cuanto la balanza empleada dispone de un sistema de autoajuste para compensar la deriva térmica residual (Mettler Toledo, 2001). Respecto al titulador, este realiza compensación automática de la temperatura en las medidas de pH (Metrohm, 2012).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN |

Identificación del mensurando

Se refiere a la magnitud a la cual se le quiere estimar la incertidumbre, en este caso el mensurado corresponde a la concentración de la solución de H_2SO_4 utilizada. Generalmente el mensurando (*y*) no se mide directamente, sino que se determina a partir de otras magnitudes mediante una función modelo.

Función modelo para el cálculo de la molaridad de la solución de H_2SO_4

La ecuación utilizada para determinar la concentración de la solución de H_2SO_4 es la siguiente:

$$C = \frac{m_{Na_2CO_3} \times P_{Na_2CO_3} \times 1000}{M_{Na_2CO_3} \times (V_1 - V_0)} \quad (1)$$

donde:

C = concentración molar de la solución de H_2SO_4, mol/L.

$m_{Na_2CO_3}$ = masa de Na_2CO_3, g.

$P_{Na_2CO_3}$ = Pureza del reactivo Na_2CO_3, fracción en masa.

$M_{Na_2CO_3}$ = Masa molar del Na_2CO_3, 105.9884 g/mol.

V_1 = Volumen de H_2SO_4 empleado en la titulación del patrón de Na_2CO_3, mL

V_0 = Volumen de H_2SO_4 empleado en la titulación del agua destilada (blanco), mL

1000 = es un factor de conversión de unidades de mL a L.

Identificación de las magnitudes de entrada

De acuerdo con el modelo matemático para el cálculo de la molaridad de la solución de H_2SO_4, las magnitudes de entrada corresponden a la masa de Na_2CO_3, el volumen de la solución de H_2SO_4 gastado en la titulación del patrón de Na_2CO_3 y el volumen de la solución de H_2SO_4 gastado en la titulación del blanco. Las constantes de entrada son el factor de conversión de mL a L (constante de 1000) y el peso molecular del Na_2CO_3. En la Tabla 1 y Tabla 2 se muestran los resultados de las valoraciones realizadas al Na_2CO_3 y al blanco (ensayos de reproducibilidad). En la Tabla 3 se observan los resultados de las repeticiones de las valoraciones, tanto al patrón de Na_2CO_3 como al blanco.

Fuentes de incertidumbre

En el diagrama causa-efecto (Fig. 1) se muestran las diferentes fuentes de incertidumbre asociadas a cada magnitud de entrada.

Tabla 1. Masa de Na_2CO_3 y volumen de H_2SO_4 empleado en la estandarización

$m_{Na_2CO_3}$ (g)	V_1 (mL)	$m_{Na_2CO_3}$ (g)	V_1 (mL)	$m_{Na_2CO_3}$ (g)	V_1 (mL)
0.0099	7.898	0.0100	8.256	0.0101	7.617
0.0101	7.773	0.0101	7.918	0.0100	7.679
0.0100	7.578	0.0100	7.329	0.0100	7.800
0.0099	7.499	0.0101	7.159	0.0101	7.383
0.0099	7.868	0.0099	6.967	0.0099	7.116
0.0100	7.734	0.0100	7.188	0.0099	7.669
0.0101	7.669	0.0099	7.479	0.0100	7.805
0.0101	7.695	0.0099	7.885	0.0101	7.726
0.0101	7.891	0.0097	7.710	0.0104	7.886
0.0101	8.013	0.0099	7.462	0.0105	8.050

Tabla 2. Volumen de H_2SO_4 consumido en la valoración del blanco

V_0 (mL)				
0.140	0.140	0.132	0.134	0.148
0.144	0.150	0.152	0.136	0.140
0.137	0.139	0.140	0.140	0.161

Tabla 3. Masa de Na_2CO_3 y volumen de solución de H_2SO_4 empleado en las valoraciones – Ensayos de repetibilidad

Titulación del patrón		Blanco
$m_{Na_2CO_3}$ (g)	V_1 (mL)	V_0 (mL)
0.0101	7.824	0.140
0.0100	7.266	0.144
0.0100	7.572	0.153
0.0099	7.414	0.141
0.0100	7.922	0.139

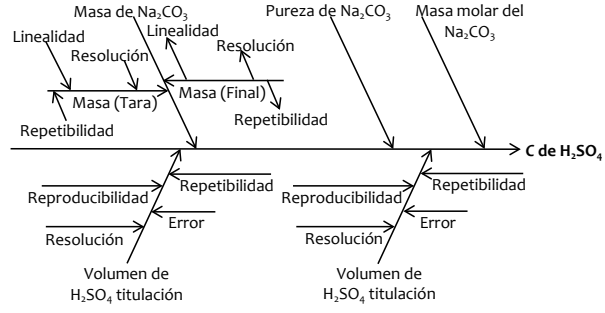

Figura 1. Diagrama causa – efecto para la estandarización de la solución de H_2SO_4

Los componentes de la incertidumbre se pueden agrupar en dos categorías según el método de evaluación, tipo A y tipo B. La evaluación tipo A se utiliza cuando se han realizado *n* observaciones independientes de una de las magnitudes de entrada, bajo las mismas condiciones de medida. La evaluación tipo B se emplea cuando la estimación de una magnitud de entrada no ha sido obtenida a partir de observaciones repetidas, este conjunto de información puede incluir: certificados de calibración, especificaciones del instrumento, valores de mediciones anteriores y conocimiento sobre las características o el comportamiento del sistema de medición (EURACHEM/CITAT, 2012).

La cuantificación de una fuente de incertidumbre incluye la asignación de un valor y la determinación de la distribución a la cual se refiere este valor. Las distribuciones más utilizadas son: normal, rectangular, triangular y *t*-student. En la Tabla 4 se resumen los tipos de incertidumbre y las distribuciones de probabilidad para la determinación de la concentración del H_2SO_4.

Tabla 4. Tipos de incertidumbre y distribuciones de probabilidad asociadas a cada una de las magnitudes de entrada

Magnitud de entrada		Fuente de incertidumbre	Tipo de incertidumbre	Distribución	Unidad
Masa de Na_2CO_3	Tara	Repetibilidad	Tipo A	Normal	g
		Resolución	Tipo B	Rectangular	g
		Linealidad	Tipo B	Rectangular	g
	Final	Repetibilidad	Tipo A	Normal	g
		Resolución	Tipo B	Rectangular	g
		Linealidad	Tipo B	Rectangular	g
Pureza del Na_2CO_3			Tipo B	Rectangular	%
Volumen de H_2SO_4	Patrón	Repetibilidad	Tipo A	Normal	mL
		Reproducibilidad	Tipo A	Normal	mL
		Resolución	Tipo B	Rectangular	mL
		Error	Tipo B	Rectangular	mL
	Blanco	Repetibilidad	Tipo A	Normal	mL
		Reproducibilidad	Tipo A	Normal	mL
		Resolución	Tipo B	Rectangular	mL
		Error	Tipo B	Rectangular	mL

Cálculo de la incertidumbre estándar e incertidumbre estándar combinada, $u_c(y)$

La incertidumbre estándar, $u(x)$, es la incertidumbre del resultado de una medición expresado como una desviación estándar. Una vez estimados los componentes individuales de la incertidumbre, el siguiente paso es calcular la incertidumbre estándar combinada de un valor *y* usando la siguiente expresión:

$$u_c(y(x_1, x_2, \ldots)) = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i^2 \times u(x_i)^2} \quad (2)$$

donde $y(x_1, x_2, \ldots)$ es una función de varios parámetros $x_1, x_2, \ldots$, c_i es un coeficiente de sensibilidad evaluado como $c_i = \frac{\partial y}{\partial x_i}$, y $u(y, x_i)$ denota la incertidumbre en x_i. La expresión para combinar incertidumbres se puede reducir a formas más sencillas, aplicando las siguientes reglas (EURACHEM/CITAT, 2012):

- Para modelos que involucren sumas o diferencias de cantidades, por ejemplo $y = (p + q + r + \cdots)$, la incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$ viene dada por:

$$u_c(y(p, q \ldots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \cdots} \quad (3)$$

- Para modelos que involucren productos y cocientes, por ejemplo $y = (p \times q \times r \times \ldots)$ o $y = p/(q \times r \times \ldots)$, la incertidumbre estándar combinada $u_c(y)$ viene dada por:

$$u_c(y) = y\sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \cdots} \quad (4)$$

A continuación se especifica cómo se realizó el cálculo de la incertidumbre estándar e incertidumbre estándar combinada para cada fuente de las magnitudes de entrada.

Masa de Na_2CO_3: esta magnitud tiene 3 fuentes de incertidumbre debidas a la resolución, linealidad y repetibilidad. La resolución de la balanza es 0.0001 g. Del certificado de calibración de la balanza se obtienen los datos incertidumbre (0.0002 g) y de repetibilidad (0.00007 g) para una carga de 0.01 g. En la Tabla 5 se resumen los resultados obtenidos.

Tabla 5. Valores e incertidumbre en la masa de Na_2CO_3

Fuente	Valor, x	Incertidumbre, u	Incertidumbre estándar, $u(x)$	$u(x)^2$
Resolución	0.0001		$\frac{0.0001}{\sqrt{3}}$	3.3333×10^{-9}
Linealidad		0.0002	$\frac{0.0002}{2}$	1.0000×10^{-8}
Repetibilidad			0.00007	4.9000×10^{-9}
				$\sum u_x^2 = 1.8233 \times 10^{-8}$

La masa de Na_2CO_3 tiene dos contribuciones, la masa de la tara y la masa final. La incertidumbre estándar combinada $u_c(m)$ se obtiene por la aplicación de la ecuación (3):

$$u_c(m) = u_c(m_{Na_2CO_3}) = \sqrt{u(m_{tara})^2 + u(m_{final})^2} \quad (5)$$

Como las dos mediciones fueron realizadas en la misma balanza:

$$u_c(m) = \sqrt{2 \times u(m_{final})^2} = \sqrt{2 \times 1.8233\text{x}10^{-8}} = 1.9096 \times 10^{-4} \quad (6)$$

Pureza del Na_2CO_3: de los datos de la etiqueta del reactivo se obtiene una tolerancia de ±0.5%. Se asume una distribución rectangular y el valor de la incertidumbre $u(P)$ se calcula como $\frac{0.005}{\sqrt{3}} = 2.8868 \times 10^{-3}$.

Masa molecular del Na_2CO_3: las masas atómicas poseen una incertidumbre reportada por la IUPAC (Wieser y Berglund, 2009). Para calcular la incertidumbre estándar se asume una distribución rectangular, es decir se divide el valor entre $\sqrt{3}$. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 6. Valores e incertidumbre en la masa molecular del Na_2CO_3

Elemento	N°	Incertidumbre	Incertidumbre estándar, $u(x)$	$u(x)^2$	$u(x)^2$ total
Na	2	0.00000002	1.1547×10^{-8}	1.3333×10^{-16}	2.6667×10^{-16}
C	1	0.0008	4.6188×10^{-4}	2.1333×10^{-7}	2.1333×10^{-7}
O	3	0.0003	1.7321×10^{-4}	3.0000×10^{-8}	9.0000×10^{-8}
					$\sum u_x^2 = 3.0333 \times 10^{-7}$

La incertidumbre estándar combinada $u(M)$ viene dada por:

$$u_c(M) = u_c(M_{Na_2CO_3}) = \sqrt{2 \times u(M_{Na})^2 + 1 \times u(M_C)^2 + 3 \times u(M_O)^2} = 5.5075 \times 10^{-4} \quad (7)$$

Volumen de H_2SO_4 empleado en la estandarización del patrón: las fuentes de incertidumbre asociadas a esta magnitud son resolución, reproducibilidad, repetibilidad y error absoluto (del volumen nominal de cilindro proveniente del certificado de calibración). Las desviaciones estándar de

las 30 mediciones (ver Tabla 1) y de las 5 mediciones (ver Tabla 3) fueron 0.2973 y 0.2742 mL, respectivamente. En la Tabla 7 se resumen los valores obtenidos.

Volumen de H_2SO_4 empleado en la titulación del blanco: las fuentes de incertidumbre asociadas a esta magnitud son las mismas que para el volumen de H_2SO_4 empleado en la estandarización del patrón. Las desviaciones estándar de las 15 mediciones (ver Tabla 2) y de las 5 repeticiones (ver Tabla 3) fueron de 7.6457×10^{-3} y 5.6833×10^{-3} mL, respectivamente. En la Tabla 8 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 7. Valores e incertidumbre en el volumen de H_2SO_4 empleado en la estandarización

Fuente	Valor, x	Incertidumbre estándar, $u(x)$	$u(x)^2$
Resolución	0.0001	$\frac{0.0001}{\sqrt{3}}$	3.3333×10^{-9}
Reproducibilidad		0.2973	8.8387×10^{-2}
Repetibilidad		0.2742	7.5186×10^{-2}
Error	0.02435	$\frac{0.02435}{\sqrt{3}}$	1.9764×10^{-4}
			$\sum u_x^2 = 1.6377 \times 10^{-1}$

Tabla 8. Valores e incertidumbre en el volumen de H_2SO_4 empleado la titulación del blanco

Fuentes	Valor, x	Incertidumbre estándar, $u(x)$	$u(x)^2$
Resolución	0.0001	$\frac{0.0001}{\sqrt{3}}$	3.3333×10^{-9}
Reproducibilidad		7.6457×10^{-3}	5.8457×10^{-5}
Repetibilidad		5.6833×10^{-3}	3.2300×10^{-5}
Error	0.02435	$\frac{0.02435}{\sqrt{3}}$	1.9764×10^{-4}
			$\sum u_x^2 = 2.8840 \times 10^{-4}$

La incertidumbre estándar combinada asociada al volumen real en la estandarización de la solución $u_c(V)$ viene dada por:

$$u_c(V) = \sqrt{u(V_1)^2 + u(V_0)^2} \quad (8)$$

Aplicando nuevamente la ecuación (3) se tiene que:

$$u_c(V) = \sqrt{1.6377 \times 10^{-1} + 2.8840 \times 10^{-4}} = 4.0504 \times 10^{-1} \quad (9)$$

Calculo de la incertidumbre combinada de la concentración: la incertidumbre estándar combinada $u_c(C)$ para la función modelo del cálculo de la concentración de la solución de H_2SO_4 viene dada por:

$$u_c(C) = C\sqrt{\left(\frac{u_c(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u_c(M)}{M}\right)^2 + \left(\frac{u_c(V)}{V}\right)^2} \quad (10)$$

Como un ejemplo de cálculo específico en la estandarización de una solución se emplearon 0.0100 g de Na_2CO_3 disueltos en 100 mL de agua y se gastaron 7.561 mL de solución de H_2SO_4. En la valoración del blanco se consumieron 0.148 mL de H_2SO_4. Para estos datos la concentración obtenida es la siguiente:

$$C = \frac{0.0100\ g \times 0.999 \times 1000\ mL/L}{105.9884\ g/mol \times (7.561\ mL - 0.148\ mL)} = 0.0127\ \text{mol/L} \quad (11)$$

y la incertidumbre estándar combinada $u_c(C)$ se calcula como:

$$u_c(C) = C \times \sqrt{\left(\frac{1.9096 \times 10^{-4}}{0.0100}\right)^2 + \left(\frac{2.8868 \times 10^{-3}}{0.999}\right)^2 + \left(\frac{5.5075 \times 10^{-4}}{105.9884}\right)^2 + \left(\frac{4.0504 \times 10^{-1}}{7.413}\right)^2}$$

$$u_c(C) = 0.0127 \times \sqrt{3.3584 \times 10^{-3}} = 7.3599 \times 10^{-4} \quad (12)$$

Calculo de la incertidumbre expandida

Es una cantidad que define un intervalo alrededor del resultado de una medición, y que se espera abarque una fracción grande de la distribución de valores que se podrían atribuir razonablemente al mensurando. La incertidumbre expandida se calcula mediante la ecuación:

$$U(C) = u_c(C) \times t_p(v_{eff}) \quad (13)$$

donde $u_c(C)$ es la incertidumbre estándar combinada y $t_p(v_{eff})$ es un factor derivado de la distribución *t*-student a un nivel de confianza *p* y v_{eff} grados de libertad. Por convención la incertidumbre expandida se determina para un nivel de confianza del 95%, usando un factor de cobertura k=2 (EURACHEM/CITAT, 2012).

$$U(C) = 7.3599 \times 10^{-4} \times 2 = 1.4720 \times 10^{-3} \quad (14)$$

Por lo tanto, la incertidumbre en la estandarización de una solución de H_2SO_4 de concentración 0.0127 mol/L fue ± 0.0015 mol/L. En la Figura 2 se muestra un diagrama con las contribuciones a la incertidumbre en la estandarización de una solución de H_2SO_4 y se aprecia que la fuente con mayor contribución es el volumen de ácido empleado en la titulación. De las fuentes de incertidumbre asociadas a este volumen, la reproducibilidad y repetibilidad son las que contribuyen en mayor proporción (97.6% para V_1 y 48.6% para V_0), resultados acordes a lo reportado en la literatura (Wampfler y Rösslein, 2009).

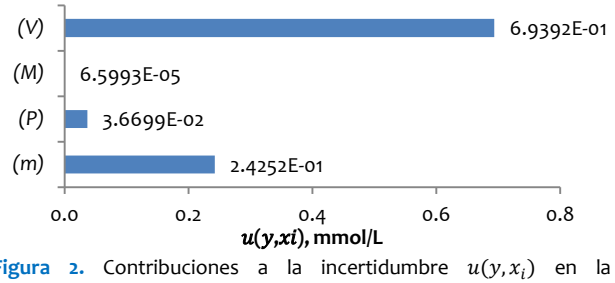

Figura 2. Contribuciones a la incertidumbre $u(y, x_i)$ en la estandarización de una solución de H_2SO_4

CONCLUSIONES |

Para realizar una adecuada estimación de la incertidumbre de medida en la estandarización de una solución de H_2SO_4 es necesario conocer las fuentes de error en el método analítico empleado, aplicar conceptos básicos de estadística, disponer de los documentos de calibración de los equipos empleados y definir la metodología a seguir. La estimación de la incertidumbre en mediciones analíticas no sólo sirve para garantizar la calidad de la medición, sino que

permite identificar las fuentes de error asociadas a esa medición y cuantificar su contribución.

La incertidumbre expandida relativa $(U(C)/C)$ en la estandarización de una solución de H_2SO_4, para un nivel de confianza del 95% con k = 2 fue del 11.6%. La fuente con mayor contribución a la incertidumbre fue el volumen de ácido empleado en la estandarización, siendo la reproducibilidad y repetibilidad las que aportan en mayor magnitud.

Mediante un ejemplo de aplicación sencillo, se logró articular la teoría sobre la metodología para la estimación de la incertidumbre en medidas analíticas con su aplicación en la estandarización de una solución de H_2SO_4.

AGRADECIMIENTOS |

Los autores agradecen a la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales por el apoyo técnico para el desarrollo del presente trabajo.

REFERENCIAS |

- Delgado Alamilla H., Itandehui Martínez Peña G.E., Pérez Salazar A. y Flores Flores M. 2005. Estimación de la incertidumbre en métodos de ensayos de construcción. Publicación Técnica No 275. Secretaria de Comunicaciones y Transportes, Instituto Mexicano del Transporte. Queretano - México, 88 p.
- Delgado G., Vanegas M. y Salazar J. 2013. Evaluación de la incertidumbre en la determinación de plomo en sangre por voltamperometría de redisolución anódica, aplicando el modelo de calibración ponderado de adición patrón generado por simulación de Monte Carlo. Universitas, 4: 58-70.
- EURACHEM/CITAT. 2012. Guide CG4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. S. L. R. Ellison y A. Williams (Eds). Third edition, 141 p.
- Evans J.S., Cooper D.W. y Kinney P. 1984. On the propagation of error in air pollution measurements. Environmental Monitoring and Assessment, 4: 139-153.
- Floor G.H., Queralt I., Hidalgo M. y Marguí E. 2015. Measurement uncertainty in total reflection X-ray fluorescence. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 111: 30-37.
- Kim J.-M., Choi S.-H., Shin G.-H., Lee J.-H., Kang S.-R., Lee K.-Y., Lim H.-S., Kang T.S. y Lee O.-H. 2016. Method validation and measurement uncertainty for the simultaneous determination of synthetic phenolic antioxidants in edible oils commonly consumed in Korea. Food Chemistry, 213: 19-25.
- Maroto Sánchez A. 2002. Incertidumbre en métodos analíticos de rutina. Tesis Doctoral. Departament de Química Analítica i Química Orgànica. Universitat Rovira I Virgili. Tarragona, España, 304 p.
- Metrohm. 2012. Manual 702 SM Titrino. Applications. Herisau - Suiza, 90 p.
- Mettler Toledo. 2001. El ABC de la pesada. Greifensee -Switzerland, 12 p.
- Morales Ramírez A.J., Rángel Salinas E., Ramírez López A. y Dorantes Rosales H.J. 2012. Metodología para el cálculo de la incertidumbre en la determinación de cobre por espectroscopia de absorción atómica. Avances en Ciencias e Ingeniería, 3: 143-155.
- Pereyra M.T., Fernández Band B.S. y Lista A.G. 2015. Measurement uncertainty estimated from accuracy assessment by using an in-house reference material: two case studies for the extraction of total PAH in industrial wastewater sludges. Microchemical Journal, 119: 145-151.
- Rozet E., Rudaz S., Marini R.D., Ziémons E., Boulanger B. y Hubert P. 2011. Models to estimate overall analytical measurements uncertainty: Assumptions, comparisons and applications. Analytica Chimica Acta, 702: 160-171.
- Vano H., Kelim, Jiménez Y. y de Núñez M.G. 2011. Estimación de la incertidumbre de la medición para la determinación de proteínas en alimentos por el método de Kjeldahl. Revista Ingeniería UC, 18: 28-37.
- Wampfler B. y Rösslein M. 2009. Uncertainty due to volumetric operations is often underestimated. Talanta, 78: 113-119.
- Wieser M.E. y Berglund M. 2009. Atomic weights of the elements 2007 (IUPAC Technical Report). Pure and Applied Chemistry, 81: 2131-2156