

CALIBRACION DEL MATERIAL VOLUMÉTRICO

MATERIAL VOLUMÉTRICO

El material volumétrico tiene por finalidad la medición exacta de volúmenes y debe ser controlado antes de utilizarlo. Para ello se requiere pesar la cantidad de agua pura (contenida en los matraces volumétricos) o transferida (por pipetas y buretas), a una temperatura dada, y calcular el volumen obtenido a partir de la masa pesada.

Es importante que, antes de utilizar cualquier material volumétrico, se examine si las paredes del recipiente de medida están engrasadas. Para verificar esto se debe enjuagar el material con agua; cuando la superficie de vidrio está limpia y libre de grasa, el agua se extiende y deja una película invisible cuando se deja correr sobre ella. Si el agua no las humedece uniformemente, se debe limpiar.

LIMPIEZA DEL MATERIAL

Para la limpieza, muchas veces es suficiente una disolución de un detergente común. En caso de que no fuera suficiente, se puede utilizar mezcla crómica o una disolución de hidróxido de potasio en alcohol (esta última no debe dejarse mucho tiempo en contacto con el vidrio porque lo ataca lentamente).

Siempre que se utilice una disolución de limpieza, el recipiente se lavará cuidadosamente, primero con agua corriente y después con agua destilada para verificar que las paredes queden uniformemente humedecidas.

El material aforado no debe ser secado en estufa ya que puede provocar distorsión del vidrio y causar un cambio en el volumen

CALIBRACIÓN

Para obtener el volumen calibrado a partir de la masa de agua es importante tener en cuenta que :

- (1) la densidad del agua varía con la temperatura
- (2) el volumen del recipiente de vidrio varía con la temperatura
- (3) el agua que llena el recipiente se pesa en aire

Cuando se calibra material de vidrio se deben tomar en consideración estos factores para calcular el volumen contenido o vertido por el material a 20°C. Si trabajamos a temperatura ambiente (cercana a los 20°C) el segundo factor (el volumen del recipiente de vidrio varía con la temperatura) introduce correcciones muy pequeñas por lo que a efectos prácticos no lo consideraremos en el cálculo- La expresión que permite calcular el volumen calibrado se indica a continuación.

$$V_{\text{cal}} = V_a - (1 - \gamma) - (T - 20) = \frac{m_{\text{agua}} \left(1 - \frac{\sigma_{\text{aire}}}{\sigma_{\text{agua}}} \right)^{-1}}{\sigma_{\text{agua}}} (1 - \gamma) - (T - 20)$$

en donde V_a corresponde al volumen medido, γ corresponde al coeficiente de dilatación lineal del vidrio (que para el vidrio borosilicato que se emplea habitualmente en el laboratorio vale 10^{-5}) y σ_{aire} y σ_{agua} corresponden a las densidades del aire y del agua, respectivamente. En la tabla siguiente se muestra el factor necesario para calcular el volumen calibrado a diferentes temperaturas; en ella se han considerado las correcciones debidas tanto el empuje del aire como el efecto de la temperatura en la densidad del agua y en la dilatación térmica del vidrio a diferentes temperaturas.

Temperatura T (° C)	Densidad del agua (g/ cm ³)	Volumen de 1 g de agua (cm ³) a la temperatura indicada	Corregido a 20°C
10	0.99997026	1.001 4	1.001 5
11	0.99996084	1.001 5	1.001 6
12	0.9995004	1.001 6	1.001 7
13	0.9993801	1.001 7	1.001 8
14	0.999247 4	1.001 8	1.001 9
15	0.999102 6	1.002 0	1.002 0
16	0.998946 0	1.002 1	1.002 1
17	0.998777 9	1.002 3	1.002 3
18	0.998598 6	1.002 5	1.002 5
19	0.998408 2	1.002 7	1.002 7
20	0.998207 1	1.002 9	1.002 9
21	0.997995 5	1.003 1	1.003 1
22	0.997773 5	1.003 3	1.003 3
23	0.997541 5	1.003 5	1.003 5
24	0.997299 5	1.003 8	1.003 8
25	0.997047 9	1.004 0	1.004 0
26	0.99799678	1.004 3	1.004 2
27	0.997516 2	1.004 6	1.004 5
28	0.997236 5	1.004 8	1.004 7
29	0.995947 8	1.005 1	1.005 0
30	0.995650 2	1.005 4	1.005 3

Ejemplo:

Se desea calibrar una pipeta de 25.0 mL. El frasco vacío tiene una masa de 10.283 g y después de llenarlo con el agua contenida en la pipeta la masa fue de 35.225. Si la temperatura del laboratorio era de 23°C, encontrar el volumen vertido por la pipeta

$$\text{Masa agua} = 35.225 - 10.283 = 24.942 \text{ g}$$

$$\text{Volumen de agua} = (24.942 \text{ g}) (1.0035 \text{ ml/g}) = 25.029 \text{ mL a } 23^\circ\text{C}$$

La diferencia entre el volumen medido y el calibrado significa una incertidumbre en la medida del volumen que deberá ser incluido en el resultado final del mensurando.

La medida del volumen calibrado deberá efectuarse varias veces de manera que los valores obtenidos se van a distribuir según una curva de distribución gaussiana

El máximo de la curva corresponde con la media aritmética de los valores (μ) y el término denominado desviación normal (s) es una medida útil de la dispersión de los datos debido a

errores aleatorios. En una curva gaussiana, el 95.5% de los datos se encuentran dentro del intervalo $\mu \pm 2s$ y el 99.7 en el intervalo $\mu \pm 3s$.

PIPETA

Procedimiento

- Llenar la pipeta de 5 mL con agua destilada a temperatura ambiente, aspirando el agua (con la propipeta o pera de succión) hasta que el menisco se encuentre por encima de la marca de calibrado de fábrica. Colocar el dedo índice sobre el extremo superior de la pipeta para mantener el agua en su lugar; eliminar cuidadosamente las gotas de agua que estén adheridas al exterior de la pipeta secándolas con un papel suave. Sostener verticalmente la pipeta sobre un recipiente y enrasar el nivel del menisco moviendo el dedo índice hasta que coincida con la marca de calibrado. Transferir el agua a un matraz aforado de 20 mL, limpio y previamente pesado, procurando que la punta de la pipeta esté dentro del matraz para evitar pérdidas por salpicaduras; para ello aflojar el dedo índice y dejar que el agua de la pipeta escurra libremente por 10 segundos. No debe soplar para que salga la pequeña porción de agua que queda en la punta de la pipeta ya que ésta ha sido tomada en cuenta en el calibrado original de la misma. Tapar el matraz rápidamente para evitar pérdidas por evaporación y pesar su contenido. Calcular la masa de agua transferida mediante la diferencia entre este valor y el del matraz vacío. Calcular el valor del verdadero volumen transferido con ayuda de la tabla anexa.¹ y comparar este volumen con el volumen nominal leído. Repetir este procedimiento tres veces.
- Calcular la diferencia entre el volumen medido y el corregido y la desviación estándar de los valores obtenidos en la repeticiones efectuadas.
A continuación se muestra, a título de ejemplo, los resultados obtenidos para una pipeta clase B de 10 mL calibrada a 20°C. La tolerancia marcada por el fabricante es de 0.10 mL

mL de agua medidos	masa de agua	Volumen corregido a 20°C (Factor= 1.0028)	Diferencia entre los volúmenes (medido y corregido)
10	9.9763	10.0042	-0.0042
10	9.8430	9.8706	0.1294
10	9.8300	9.8575	0.1425
			s=0.0812

El valor de la desviación estándar se toma como la incertidumbre absoluta ² En este caso la incertidumbre de la pipeta de 10 mL es de 0.0812mL.

Las fórmulas para calcular la incertidumbre relativa (U_{rel}) y expresarla en % son:

¹ Cabe mencionar que en esta corrección ya está considerado tanto el empuje del aire como el efecto de la temperatura en la densidad del agua y en la dilatación térmica del vidrio

² En este caso se toma la desviación estándar sólo como una primera aproximación de la incertidumbre absoluta, ya que hay otros factores relacionados con la incertidumbre que están fuera de los objetivos de este curso.

$$U_{rel} = \frac{U_{abs}}{Vol} \quad y$$

$$U_{rel} = \frac{0.081}{10} = 0.0081 \quad y \quad U_{rel} = \frac{0.081}{10} \times 100 = 0.812\%$$

Por lo que la incertidumbre relativa en la medida del volumen con esa pipeta es de 0.812 %

CALIBRACION DE LA BURETA

Para la calibración de la bureta se requiere seguir un procedimiento similar al de la pipeta pero, en este caso, deberán extraerse volúmenes diferentes de acuerdo al siguiente procedimiento.

- Llenar la bureta con agua destilada a temperatura ambiente evitando que queden atrapadas burbujas de aire en la punta; para eliminarlas se deja que el agua escurra por la bureta con la llave abierta. Además, comprobar que no escape agua por la llave para lo cual debe observarse que no varíe el menisco el cual deberá quedar en la marca de 0.00mL.
- Transferir lentamente 10 mL de agua al matraz aforado de 50 mL, previamente pesado, y tapar rápidamente para evitar pérdidas por evaporación. Pesar el matraz y su contenido; la diferencia entre esta masa y el valor del matraz vacío proporciona la masa del agua transferida. Se repite el procedimiento extrayendo otros dos volúmenes de agua (hasta un volumen total de 20 y 30 mL)³ y se corrige el peso medido. Para cada juego de datos se corrige el peso observado utilizando la tabla anexa Para fines prácticos la corrección de volumen que ha de aplicarse a cada lectura de la bureta es la diferencia entre el volumen real (obtenido después de la corrección) y el volumen leído en las marcas de la bureta. La calibración por duplicado debe concordar dentro de ± 0.02 mL A título de ejemplo, a continuación se muestran los resultados obtenidos en la verificación⁴ de una bureta de 50.00 mL de clase A realizada a una temperatura de 20° C⁰⁵. La tolerancia marcada por el fabricante es de 0.05 mL

Medidas efectuadas con diferencias de volumen de 1 mL

mL de agua medidos	masa de agua	Volumen corregido a 20° C (Factor= 1.0028)	Diferencia entre los volúmenes (medido y corregido)
1	0.9240	0.9266	-0.0734
2	1.9203	1.9257	-0.0743
3	2.9884	2.9978	-0.0022
4	3.9315	3.9425	-0.0575
5	4.9395	4.9533	-0.0467
6	6.0295	6.0464	0.0464
7	7.0202	7.0399	0.0399
8	7.9470	7.9693	-0.0307

³ Este procedimiento ha sido simplificado por razones de tiempo ya que la calibración de la bureta requiere hacer extracciones de un número mayor de volúmenes

⁴ Realización experimental por la profa. Adelina Pasos

QUIMICA ANALITICA EXOERIMENTAL

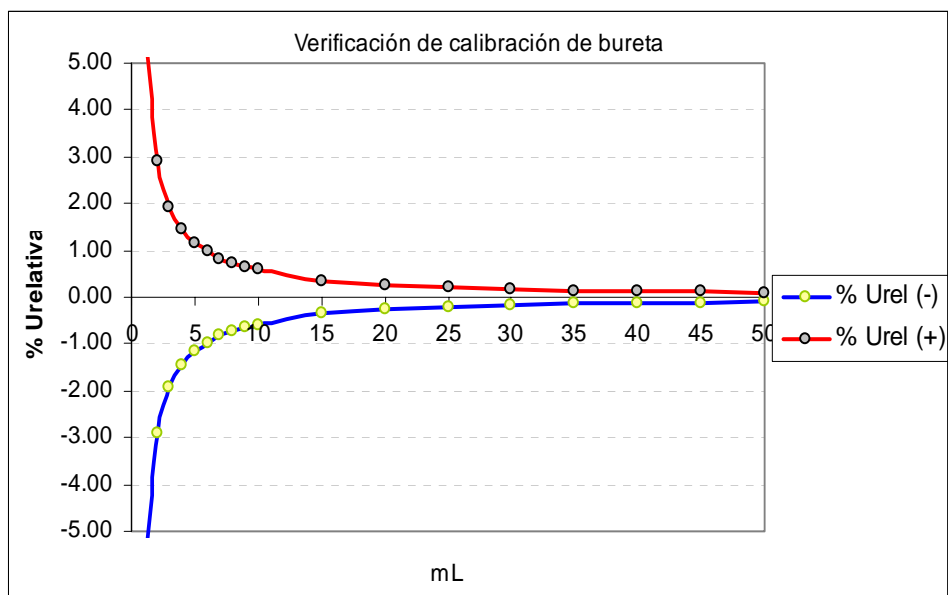
mL de agua medidos	masa de agua	Volumen corregido a 20° C (Factor= 1.0028)	Diferencia entre los volúmenes (medido y corregido)
9	8.9844	9.0096	0.0096
10	9.9484	9.9763	-0.0237
11	10.9775	11.0082	0.0082
			s= 0.0579

Medidas efectuadas con diferencias de volumen de 5 mL

mL de agua medidos	masa de agua	Volumen corregido a 20° C(Factor= 1.0028)	Diferencia entre los volúmenes (medido y corregido)
5	5.0237	5.0378	0.0378
10	10.0525	10.0806	0.0806
15	15.0831	15.1253	0.1253
20	20.0610	20.1172	0.1172
25	25.0303	25.1004	0.1004
30	29.9633	30.0472	0.0472
35	35.0129	35.1109	0.1109
40	39.9313	40.0431	0.0431
45	44.9508	45.0767	0.0767
50	50.0204	50.1605	0.1605
			s=0.0502

Una vez obtenido los volúmenes corregidos se calcula la desviación estándar en el intervalo de trabajo verificado y ese valor se toma como la incertidumbre. En este caso la incertidumbre en el intervalo de 1 a 10 mL es de 0.0579mL y en el de 5 a 50mL es de 0.0502mL; para calcular la incertidumbre relativa se divide este valor entre el volumen medido correspondiente.

Por ejemplo, si se usara un volumen de 1 mL en una titulación, la incertidumbre relativa seria de 0.0579mL, si se gastara un volumen de 10 mL la incertidumbre relativa seria de 0.0058mL, si se gastaran 45mL la incertidumbre relativa seria de 0.0011. Al representar gráficamente la incertidumbre relativa con los resultados obtenidos, se obtiene la siguiente gráfica:



La gráfica nos muestra que a mayor volumen utilizado en una titulación, la incertidumbre relativa es menor, quiere decir que si gastamos un volumen entre 1 y 15 mL la incertidumbre relativa es mucho mayor que si se gasta un volumen de 30mL, por eso a manera de buenas prácticas de laboratorio es recomendable gastar las $\frac{3}{4}$ partes de la bureta (aprox.37.5 mL), en la que se observa que la incertidumbre relativa es muy pequeña.

Cabe mencionar que en este ejemplo se calibró la bureta en todo el intervalo de medición; sin embargo, en métodos de rutina en la que ya se tienen los protocolos de trabajo establecidos en los laboratorios de ensayo, sólo se verifican 3 ó 4 puntos de tal manera que quede en medio el volumen que siempre se espera gastar.

EJEMPLO DE INCERTIDUMBRE DE UNA LECTURA DE BURETA

El volumen vertido por una bureta es la diferencia entre la lectura final y la inicial. Suponiendo que la incertidumbre de cada lectura es ± 0.05 mL, ¿qué incertidumbre tiene el volumen vertido?

SOLUCION: Supongamos que la lectura inicial es $0.05 (\pm 0.05 \text{ ml})$ y lectura final $17.88 (\pm 0,05 \text{ ml})$. El volumen vertido es la diferencia entre $17.88 - 0.05 = 17.83$; puesto que se requieren dos lecturas (independientemente de cuáles sean las lecturas inicial y final) y si la incertidumbre de cada una de ellas es $\pm 0,05$ mL se requiere calcular una incertidumbre combinada U_c .

$$U_c = \sqrt{(0.05)^2 + (0.05)^2} = 0.07$$

por tanto, la incertidumbre del volumen vertido es $\pm 0,07$ ml, (calculada como una incertidumbre combinada) y la incertidumbre relativa para este volumen es:

$$U = 17.83 \sqrt{\left(\frac{0.070}{17.83}\right)^2} = 0.069 \text{ mL}$$

Y el resultado para el volumen

$$V = 17.83 \pm (k * 0.069)$$

$k = 2$ para un 95 % de probabilidad

CALIBRACION DE MATRAZ VOLUMÉTRICO

Para la calibración del matraz volumétrico se requiere conocer la masa del agua contenida en el mismo (diferencia entre el matraz lleno y el vacío y seco). El tratamiento de los volúmenes y masas medidas es igual al de la pipeta y bureta .

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Harris, Daniel C., *Quantitative Chemical Analysis 7/e*, 2007, W.H. Freeman
- <http://www.simet.gob.mx/Guas%20Tcnicas/CALIBRACION%20volumen%20mtod%20grav>.

María Antonia Dosal, Adelina Pasos, Rebeca Sandoval y Marcos Villanueva

Febrero de 2007