

MANEJO Y CALIBRACIÓN DE LA BALANZA ELECTRÓNICA

MANEJO Y CALIBRACIÓN DE MATERIAL VOLUMÉTRICO

Introducción.



Los análisis cuantitativos clásicos se llevan a cabo partiendo de dos mediciones básicas: la masa y el volumen. De allí que, análisis exactos exijan siempre dispositivos de medición altamente confiables.

Tanto los equipos de pesada como el material volumétrico se ofrece en diferentes calidades, por otra parte estos equipos son degradados por el uso y la mala manipulación. Por lo tanto es indispensable conocer la condición del mismo, lo que requiere que tanto balanzas como pipetas aforadas, buretas, matraces (balones) entre otros, deban ser periódicamente chequeados.

Parte experimental.

El objetivo de esta práctica es introducir al estudiante en el manejo de las herramientas básicas que utilizan los químicos analíticos en sus medidas, como lo es el uso de las balanzas analíticas electrónicas y del material volumétrico. Para ello el estudiante se instruirá en el manejo y calibración la balanza analítica electrónica, pipetas aforadas, buretas y matraces (balones). Por otra parte aprenderá la limpieza, marcado y calibración de los diferente materiales volumétricos (pipetas y balones), así como el uso de la pro-pipeta.

Experimentalmente realizará los siguientes pasos:

1. Notar la apreciación de la balanza electrónica asignada, nivelación y calibración de la balanza analítica electrónica.
2. Calcular la precisión de la balanza electrónica en los rangos de 0.1; 1.0; 3.0 y 5.0 gramos.
3. Notar la incertidumbre de las pipetas asignadas (fabricante) y calibración del las pipetas de dichas pipetas a la temperatura del laboratorio.

Nota:

Los procedimientos a seguir están descritos en la bibliografía mencionada.

El estudiante reportará en el informe, el número de balanza asignada, su apreciación y su precisión. Como precisión se reportará la desviación estándar de las medidas y siempre debe utilizar ese valores para los cálculos en las prácticas posteriores

Se reportará la el valor calibrado de las diferentes pipetas (promedio y desviación estándar) y serán utilizados para los cálculos en las prácticas posteriores.

Las buretas y los balones utilizados son clase A con certificado de calidad, por lo tanto no serán calibrados.

Conceptos que se deben manejar para la realización de la práctica.

Estadística:

•Errores en el análisis cuantitativo. •Clasificación de los errores: sistemáticos (determinados) y aleatorios (indeterminados) •Precisión y exactitud. •Cifras significativas. •Redondeo del dato. •La propagación de los errores aleatorios. •Combinaciones lineales (sumas, restas), expresiones multiplicativas, elevación a la potencia, otras funciones. •Población y muestra •Distribución normal, promedio y desviación estándar, desviación estándar relativa. •Coeficiente de variación. •La t de Student. •Intervalos de confianza. •Límites de confianza •Manejo del dato dudoso.

Medición de la masa:

•Tipos de balanzas analíticas •Principio y funcionamiento de las balanzas electrónicas. •Errores de la pesada. •Diferencia entre apreciación y precisión de la balanza. •Efectos de la temperatura en la pesada. •Precauciones en el uso de la balanza •Corrección por empuje del aire. •Equipo y manipulaciones asociados con la pesada. •Calibración de la balanza. •Dominar los distintos errores que se puedan cometer en todo procedimiento de análisis con la balanza.

Material volumétrico:

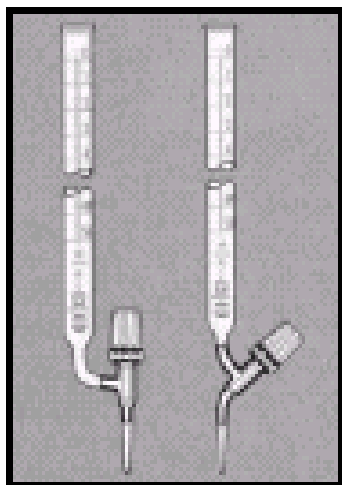
•Unidades de volumen. •Clasificación del material volumétrico: de contener y de vertido (In y EX) • Pipetas, buretas y balones. •Propiedades específicas de los diferentes vidrios utilizados para la elaboración del material volumétrico. •Efecto de las tensiones térmicas y químico sobre el material. •Tolerancia del Material (clase A, B). •Calibración del material volumétrico (norma ISO 4787). •Rotulación de pipetas, buretas y balones. •Graduación, lectura, menisco y franja Schellbach. •Efecto de la temperatura sobre la medición del volumen. •Error de paralaje. •Limpieza del material volumétrico. •Manejo del material volumétrico. •Pro-pipetas.

Bibliografía.

- Análisis Químico Cuantitativo, Daniel C. Harris, 1992. Tercera edición. Grupo Editorial Iberoamericana S.A., México D.F.
- Química Analítica Cuantitativa. R.A. Day JR y A. L. Underwood, 1989, Quinta edición. Prentice Hall. Mexico.
- Química Analítica Contemporánea. Rubinson, Rubinson, 2000, Primera edición, Pearson Education, México.
- Química Analítica. Skoog, West, Holler, 2000, Sexta edición, Mc graw Hill, Colombia.
- Fundamentos de Química Analítica, Skoog y West, 1983, Editorial Reverté, España.
- Estadística y Quimiometría para Química Analítica, J.C. Miller y J.N. Miller, 2002, Cuarta edición, Prentice Hall.

Lectura Recomendada.

1.- *Material volumétrico clásico*



Buretas

La medición de volumen forma parte de la rutina diaria en el análisis químico y por lo tanto el material volumétrico clásico, como pipetas, buretas, balones, etc, es parte fundamental del equipo de laboratorio. Para la construcción de dicho material no existe un elemento universal que cumpla todas las exigencias para la manipulación de los diferentes reactivos empleados en los laboratorios. Según el uso y el tipo de producto a manipular se tiene que elegir entre el plástico y el vidrio, siendo este último el de mayor aplicación.



matraz
aforado



probeta
graduada



pipeta
aforada



pipeta
graduada



bureta de cero
automático

Vidrio utilizado para construcción del material volumétrico:

El vidrio se distingue por su buena resistencia química frente a las disoluciones ácidas, básicas y disolventes orgánicos, sobrepasando en ello a la mayoría de los plásticos. Solamente es atacado por ácido fluohídrico y a elevadas temperaturas por bases fuertes y ácido fosfórico concentrado. Otra ventaja, incluso a altas temperaturas, es la estabilidad de su forma y por otro lado su alta transparencia que nos permite observar claramente las disoluciones a contener. Para la cristalería de laboratorio se dispone de varios tipos de vidrios técnicos con diferentes propiedades, los más comunes son:

Vidrio de Soda: Es adecuado para productos que utilizació sólo tienen que resistir esfuerzos químicos por corto tiempo y no deben soportar cargas térmicas altas.

Vidrio Borosilicato: Presenta muy buenas utilización químicas y físicas, es considerado el vidrio técnico universal. La mayoría de los implementos volumétricos del laboratorio están hechos de este material.

Entre los fabricantes más comunes de vidrio para laboratorios tenemos: Corning, Corex, Vycor, Durand, Pobel, Kimble. A continuación se presenta la composición química de dos vidrios de borosilicato marca Kimble KG-33 y N-51A, con ellos se realizan los materiales de laboratorio marca Kimble:

	KG-33 (%)	N-51A (%)
SiO ₂	72	80
B ₂ O ₃	12	13
Al ₂ O ₃	7	3
CaO	1	0.1
MgO	-	-
Na ₂ O	6	4
K ₂ O	2	0.1
BaO	<0.1	<0.1

Ejemplo de las propiedades físicas y químicas del vidrio Borosilicato marca **Pobel** (fabricantes de la vidriería Pobel):

1. Coeficiente de Expansión Lineal20-300 °C = $33 \cdot 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$
2. Resistencia a los ácidos.....0.43 mg/dm²
3. Resistencia alcalina.....126 mg/dm²
4. Punto de Temple.....535 °C
5. Gravedad Específica.....2.299 g/cm³

Para mayor utilización de la utilización y las utilización físico-químicas de las diferentes marcas de vidrio para material de laboratorio, se pueden buscar en los catálogos propios del fabricante o sus respectivas paginas web.

Resistencia química.

El efecto de los ácidos sobre la superficie del vidrio es despreciable, disolviendo solamente muy pequeñas cantidades de iones monovalentes. Con ello se forma una capa de gel de sílice, muy delgada y poco porosa, sobre su superficie que inhibe un ataque posterior. Una excepción la constituye el ácido fluorhídrico y el ácido fosfórico concentrado y en caliente, que evitan la formación de la capa pasivadora. Las bases atacan la superficie del vidrio en altas concentración y temperatura, después de prolongado tiempo puede llegar a la degradación del material volumétrico.

Resistencia a la temperatura.

Si se calienta el vidrio a temperatura cercana a la de recocido, la dilatación térmica y a la baja conductividad calorífica producen tensiones de atracción y presión en el interior del vidrio. Si esta situación supera los valores de resistencia tolerados, velocidades demasiado rápidas de calentamiento o bien enfriamiento producirán una rotura. Ofrecer un valor exacto de la resistencia a los cambios de temperatura es problemático, ya que se tiene que tener en cuenta que el coeficiente de dilatación lineal α varía según el tipo de vidrio, el espesor de la pared y geometría del cuerpo de vidrio.

Resistencia a los esfuerzos mecánicos.

Desde el punto de vista técnico, los vidrios tienen un comportamiento elástico ideal. Esto significa que las fuerzas mecánicas de atracción y presión no pueden traducirse en una deformación plástica si sobrepasan los límites de elasticidad, por lo tanto lo que puede ocurrir es una rotura.

Al trabajar con vidrio se debe tener en cuenta las limitaciones del material frente a los cambios de temperatura o esfuerzos mecánicos y se ha de tomar estrictas medidas de precaución:

- Realizar las reacciones exotérmicas, como diluir ácidos o disolver hidróxidos alcalinos sólidos bajo agitación y refrigeración, siempre con el material adecuado, por ejemplo en una fiola (Erlenmeyer) o en beaker. PERO NUNCA en un balón aforado, cilindro graduado, etc.
- Nunca someter los vidrios a cambios bruscos de temperatura. Por lo tanto no retirarlos todavía calientes de la estufa, ni colocarlos calientes sobre una superficie húmeda o fría. Esto es especialmente importante para aparatos de paredes gruesas.
- Montar los equipos en forma firme y sin tensiones, con el material de soporte adecuado.
- No someter los aparatos de vidrios a variaciones bruscas de presión, a excepción a los equipos que se fabrican especialmente para vacío.

Daños.

La superficie del vidrio no debe presentar daños significativos como rayas o roturas. En pipetas y buretas es importante que la punta no esté dañada. Las llaves deben cerrarse de manera hermética, fácilmente y sin sacudidas. En un período de 60 segundos no se debe formar ninguna gota en la punta.

Atemperar.

Depositar los aparatos volumétricos por lo menos 1 hora en la sala de ensayos. Igualar la temperatura de la sala y los aparatos.

Limpieza del material de vidrio.

El cuidado del material en cuanto a su limpieza y conservación tiene gran importancia en cualquier laboratorio. Es necesario extremar la limpieza del material y de los aparatos para tenerlos en perfectas condiciones de uso, pues un material defectuoso puede echar a perder cualquier análisis. Limpiar perfectamente todo el material inmediatamente después de su uso es una regla de oro en todo laboratorio. De no hacerlo así, los restos de las sustancias manipuladas pueden dejar manchas que luego son casi imposibles de eliminar. Para la limpieza del material de vidrio suele ser suficiente el empleo de un detergente suave, teniendo la precaución de enjuagar luego perfectamente con agua. Se recomienda utilizar escobillas para remover las adherencias. Cuando se trata de manchas más resistentes, la mezcla sulfo-crómica es la sustancia más empleada (100 g de dicromato potásico en 1 litro de ácido sulfúrico diluido técnico en proporción 1:4).

Uno de los materiales que más rápidamente se debe limpiar después de su uso son las pipetas, especialmente si se ha trabajado con material orgánico. Se desaconseja el empleo de hidróxido sódico si la solución va a estar en contacto durante mucho tiempo con el material (ataca el vidrio). Los ácidos concentrados y calientes pueden ser muy útiles para determinadas manchas, pero su manejo es siempre peligroso. El último paso aconsejable en la limpieza es enjuagar el material con agua destilada desionizada dos o tres veces. Cuando la forma del material dificulte su secado espontáneo (las pipetas, por ejemplo), se aconseja añadir un poco de acetona; posteriormente se eliminará totalmente cualquier resto de agua en la estufa.

Determinados materiales que utilizan juntas de vidrio o llaves pueden ser objeto de un cuidado especial para evitar que se seque el lubricante que asegura el buen funcionamiento del cierre hermético. Para ello debe utilizarse silicona.

Una recomendación final concerniente a los aparatos en general: la limpieza se debe limitar a su parte externa, ya que el mantenimiento del interior lo debe efectuar personal debidamente cualificado. Los productos orgánicos oleosos se limpian con acetona.

2. - Clases en la calidad en el material volumétrico.

Análisis exactos exigen siempre aparatos de medición altamente precisos y de allí que la tolerancia es decir la exactitud y reproducibilidad sean exigida por las normas internacionales.

Clase A. La tolerancia está dentro de los límites fijados por las normas DIN e ISO.

Clase B. La tolerancia esta dentro del doble de las exigidas para los equipos clase A.

Ajuste.

El material volumétrico está ajustado para contener ("In", en ingles) y para verter ("Ex", en ingles). La nomenclatura "In", significa que la cantidad de líquido contenida corresponde al volumen impreso sobre el aparato, ejemplo balones aforados (matraces) y los cilindros graduados (probetas). La nomenclatura "Ex", significa que la cantidad de líquido vertida es la que corresponde al volumen impreso en el aparato, ejemplo pipetas y buretas.

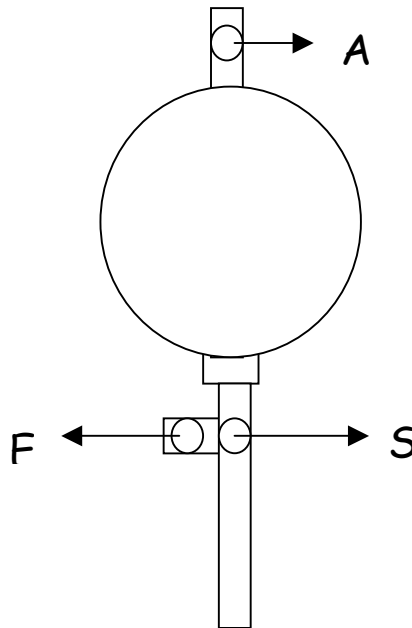
Los laboratorios analíticos que deseen trabajar con buena precisión y exactitud deben trabajar exclusivamente con materiales clase A.

3.- Auxiliares de "pipeteado".

Nunca se debe aspirar una solución con la boca, siempre deben utilizarse auxiliares de "pipeteado".

Es utilizado para pipetas aforadas y graduadas. El control de las funciones se logra mediante la presión sobre la válvula correspondiente con los dedos pulgar e índice.

PREPIPETA:




Peras de gomas o propipetas.

A = Expulsión de aire

S = Aspiración de líquido

E = Vaciado de líquido

4.- Rotulación del material volumétrico y Meniscos.



Fabricante

Marca registrada de BRAND para los aparatos volumétricos de la más alta calidad

Volumen nominal

Tolerancia (límite máx. de error)

Datos técnicos, tamaños suministrables

Pipetas aforadas con uno o dos aforos, ajustadas por vertido "Ex".

Distintivo de BRAND para certificar la conformidad de acuerdo con la norma de contraste alemana (Eichordnung) y DIN 12 600

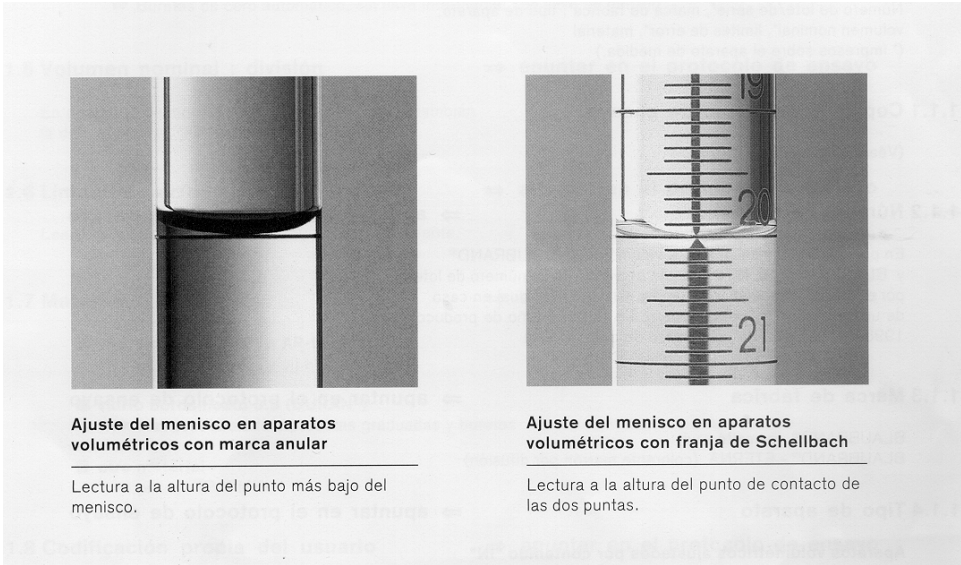
DIN Distintivo de la asociación correspondiente

Temperatura de ajuste (20 °C), ajuste (aquí "Ex" = vertido) y tiempo de espera (15 s)

Clase "A" significa que el aparato es de la más alta calidad. "S" = vaciado rápido.

País de origen

Diferentes tipos de ajuste del menisco :



Ajuste del menisco en aparatos volumétricos con marca anular

Lectura a la altura del punto más bajo del menisco.

Ajuste del menisco en aparatos volumétricos con franja de Schellbach

Lectura a la altura del punto de contacto de las dos puntas.

5. - Calibración de un instrumento volumétrico.

La gestión de calidad ISO 9000 requiere controlar los aparatos repetidamente a intervalos determinados, pues incluso la exactitud en la medición puede variar por la utilización de productos químicos agresivos o por los procedimientos frecuentes de limpieza. El control de los aparatos volumétricos referidos a 20 °C está descrito en la norma ISO 4787.

**Ejemplo de una calibración de un aparato ajustado por vertido "EX".
Calibración gravimétrica para pipetas aforadas mayores de 1 mL.**

Accesorios de ensayo: Recipiente con agua destilada. Recipiente de pesar. Termómetro con exactitud de 0.1 °C. Balanza de 0.1 mg. Cronómetro con una exactitud de un segundo. Auxiliar de pipeteo (prepipeta). Barómetro con exactitud de 5 hPA.

Condiciones de ensayo: La calibración debe efectuarse en una sala a temperatura estable, libre de corrientes de aire y luz directa del sol. Pipeta, agua y balanza deben estar a la misma temperatura. La temperatura debe estar entre 20 y 25 °C y no debe variar más de ± 0.5 °C mientras el test está siendo efectuado.

Procedimiento:

- Chequear los daños y limpieza de la pipeta a calibrar
- Determinar la temperatura control y atemperar el material
- Determinar el peso del recipiente contenedor vacío y seco (W_1). En el caso de balanzas electrónicas corresponde a cero con el tarado automático.
- Llenar la pipeta mediante un auxiliar de pipeteo hasta sobrepasar la marca de aforo en 5 mm aproximadamente
- Sujetar la pipeta en posición completamente vertical
- Limpiar el exterior de la punta con un paño de celulosa
- Ajustar el aparato de medida al menisco. Evite el error de paralaje. No debería haber gota alguna en la punta.

- Colocar la punta de la pipeta tocando la pared inclinada del recipiente y dejar salir el líquido. En cuanto el menisco permanezca quieto en la punta de la pipeta, empieza el tiempo de espera.
- Después del tiempo de espera de 15 segundos, escurrir la punta girandola suavemente en la pared interior del recipiente.
- Determine el peso W_2 .
- Hacer esta operación al menos por triplicado. Al hacerlo, la dispersión de los valores individuales medidos no debe ser mayor que un cuarto del límite de error admisible del aparato de medida correspondiente. (ejemplo: El límite de error admisible de una pipeta aforada de 10 mL es de ± 0.02 mL. En este caso, la dispersión de los valores individuales debe ser menor que ± 0.005 mL. Si se sobrepasa este valor, se debe comprobar el procedimiento de ensayo y volver a realizar el control.

El control de los aparatos volumétricos descrito en la norma ISO 4787 es referido a 20°C y la fórmula general para el cálculo de volumen es:

$$V_{20} = (W_2 - W_1) \left(1 - \gamma (t - 20^\circ\text{C})\right) \left(\frac{1}{\delta_W - \delta_L}\right) \left(1 - \frac{\delta_L}{\delta_G}\right) \quad (1)$$

Donde:

- V_{20} (mL): Volumen del aparato de medida a 20°C
- W_1 (g): Valor obtenido del aparato sin carga. Con tarado puede ser 0 g.
- W_2 (g): Valor obtenido de la pesada del aparato de medida lleno.
- γ ($^\circ\text{C}^{-1}$): Coeficiente de dilatación del material volumétrico.
- δ_L (g/mL): Densidad del aire en función de la presión atmosférica. Se puede consultar la presión atmosférica en el servicio meteorológico local.
- δ_W (g/mL): Densidad del agua a la temperatura de medida.
- δ_G (g/mL): Densidad de las pesas de ajuste en la balanza. Véase instrucciones del manejo del fabricante de la balanza.

El primer término se refiere a la diferencia de peso entre el recipiente lleno y vacío respectivamente. El segundo término se refiere a la expansión térmica del recipiente de medida por efecto de la temperatura. El tercero y cuarto término toman en cuenta la densidad del agua para la conversión de la masa en volumen y la corrección por el empuje del aire. La expresión anterior debe ser usada para verificar la exactitud del material volumétrico.

6.- Calibración del material volumétrico a la temperatura del laboratorio (Recomendada para la práctica).

Las normas. ISO y ASTM especifican una temperatura de 20 °C para la estandarización en la calibración del material volumétrico. Puesto que, por lo general la temperatura del laboratorio no es 20 °C, el material de vidrio debe ser corregido cuando se utiliza a otras temperaturas (debido a los errores ocasionados por la expansión del recipiente y de la disolución que está adentro). Por lo tanto la calibración a nivel de nuestros laboratorios debe ser entendida como una comparación entre el volumen actual dispensado con el volumen nominal ajustado. Para ello el material de vidrio volumétrico se calibra midiendo el peso de un líquido de densidad conocida (usualmente agua) a una temperatura determinada. Se debe hacer la corrección por el empuje del aire, dado que la densidad del agua es muy diferentes a la de las pesas. La expresión usada es:

$$V = (W_2 - W_1) \left(\frac{1}{\delta_W - \delta_L} \right) \left(1 - \frac{\delta_L}{\delta_G} \right) \quad (2)$$

Esta expresión puede ser simplificada sustituyendo las diferentes variables por sus valores típicos: La densidad del aire es en promedio 0.0012 g/mL y varía muy poco con la presión atmosférica, la densidad de las pesas es de 8.0 g/mL (la diferencia entre acero y latón es suficientemente pequeña y puede ser despreciada). La expresión final utilizada es:

$$V = (W_2 - W_1) Z \quad (3)$$

Donde Z es el inverso de la densidad del agua corregido por el efecto aerostático del aire (volumen de 1 gramo de agua en mL).

En la siguiente tabla se presentan los valores de Z en función de la temperatura y su valor corregido a 20 °C.

Temperatura (oC)	Densidad del agua (g/mL)	Z (mL/g)	Z (mL/g)* 20 °C
18	0.9985866	1.0025	1.0025
19	0.9984082	1.0027	1.0027
20	0.9982071	1.0029	1.0029
21	0.9979955	1.0031	1.0031
22	0.9977735	1.0033	1.0033
23	0.9975415	1.0035	1.0035
24	0.9972995	1.0038	1.0038
25	0.9970479	1.0040	1.0040
26	0.9967867	1.0043	1.0042

Tabla 1.- Factor z en función de la temperatura. Donde Z es el inverso de la densidad del agua, corregido para considerar el empuje aerostático, empleando una densidad del aire de 0.0012 g/mL y una densidad de las pesas de 8.000 g/mL.

- Corregido para una considerar la dilatación del vidrio borosilicato (0.001% por grado Celsius).

En los manuales o textos podemos encontrar tablas que contienen las densidades del agua a diversas temperaturas. Si se va a utilizar una tabla de densidades del agua al vacío debe usarse la formula 2 y corregir el efecto del empuje del aire.

7.- Apreciación y precisión de la balanza.

Apreciación y precisión son términos diferentes. La apreciación tiene que ver con la cantidad mínima que puede estimar un instrumento, mientras que la precisión con la reproducibilidad de la misma. En algunos casos la apreciación y la precisión pueden ser iguales, en todo caso la precisión nunca puede ser menor que la apreciación de un instrumento.

La apreciación de la balanza analítica de 0.0001 g posee una precisión ligeramente mayor (mientras mayor es el valor absoluto de la precisión, es más imprecisa).

Para saber la precisión de una determinada balanza, se debe pesar un mismo objeto repetidas veces y calcular la desviación estándar de la misma.

Por ejemplo, para saber la precisión de la balanza cuando se está pesando 0.1 g, se debería tomar un objeto de aproximadamente ese peso (no higroscópico), y pesarlo al menos diez veces. Se calcula la desviación estándar y se reporta como este valor de precisión.

Una balanza de buenas condiciones el valor de la desviación estándar es aproximadamente de 0.0001 a 0.0002 g, en todo caso va a depender mucho del estado de la balanza y debe ser determinado para cada caso.

Por otra parte la precisión de la balanza puede variar con el peso, de allí la importancia de medir la precisión a diferentes pesos.

8. - Precisión de una pesada.

Para entender mejor esta idea vamos a desarrollar un ejemplo, donde pesaremos un estándar y calcularemos el error en la pesada. Para pesar el estándar se tomó un beacker limpio y seco. Se colocó en la balanza con una precisión ya determinada de 0.0002 g. Seguidamente se tara el beacker a 0.0000 g y posteriormente se le añade 1.0342 g del respectivo estándar.

Para encontrar el error total en la pesada se debe tomar en cuenta que:

- Cuando se tara el recipiente el valor de pesada es 0.0000 ± 0.0002 g.
- Cuando se pesa el estándar su valor es de 1.0342 ± 0.0002 g.

El peso final se obtiene por diferencia: 1.0342 g - 0.0000 g = 1.0342 g

El error total en la pesada se determina por propagación:

$$S = \sqrt{S_{\text{pesada1}}^2 + S_{\text{pesada2}}^2} = (2)$$
$$S = \sqrt{(0.0002)^2 + (0.0002)^2} \approx 0.0003 \text{ g}$$

Por lo tanto podemos asumir que para una balanza en buenas condiciones el error de una pesada por diferencia, es de aproximadamente 0.0003 g.