

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA  
UNAN-León



FACULTAD DE CIENCIAS Y TEGNOLOGIA.

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**“Elaboración de un material de referencia de cobre  
mediante la utilización del método primario de  
“*Electrogravimetría a potencial controlado*”**

**TESIS PARA OPTAR AL TÍTULO DE LICENCIADO EN QUÍMICA**

**PRESENTADA POR: Br. MANUEL ANTONIO SOLORZANO PAREDES.**

**Tutor: Dr. GUSTAVO MARCIAL DELGADO.  
Asistente de Tutoría: Lic. MANUEL ANTONIO VANEGAS CARVAJAL.**

**LEÓN, NICARAGUA, OCTUBRE DEL AÑO 2009**



## INDICE

I. RESUMEN .....	1
II. INTRODUCCIÓN .....	2
III.1 Objetivo General .....	4
III.2 Objetivos Específicos .....	4
IV.1 El Sistema Internacional de Unidades y el mol .....	5
IV.2 Trazabilidad .....	6
IV.3 Cadena de trazabilidad en Química .....	6
IV.4 Trazabilidad en materiales de referencia certificados .....	7
IV.5. Materiales de referencia .....	8
IV.5.1 Material de referencia interno .....	9
IV.5.2 Material de referencia externo .....	9
IV.5.3 Requisitos de los materiales de referencia .....	9
IV.5.3.1 <i>Requisitos Básicos</i> .....	10
IV.5.3.2 <i>Requisitos Adicionales</i> .....	12
IV.6 Métodos Coulombimétricos .....	13
IV.6.1 La electrogravimetría y la coulombimetría .....	13
IV.6.2 Efecto de la corriente sobre los potenciales de celda .....	14
IV.6.3 Potencial óhmico; caída de potencial IR .....	14
IV.6.4 Efectos de la polarización .....	15
IV.6.6 Importancia de la polarización por concentración .....	16
IV.6.7 Polarización cinética .....	16
IV.6.8 Métodos de análisis electrogravimétricos .....	16
IV.6.9 Electrogravimetría sin control de potencial del electrodo de trabajo .....	17
IV.6.10 Electrogravimetría y coulombimetría potenciostática .....	18
IV.6.10.1 <i>Instrumentación</i> .....	18
IV. 6.10.2 <i>Aplicaciones</i> .....	19
IV.6.11 Métodos coulombimétricos de análisis .....	19
IV.7 Voltamperometría .....	20
IV.8 Diagrama Potencial-pH .....	20
IV.8.1 Diagrama Potencial- pH de las especies del cobre en medio acuoso .....	21
IV.9 Incertidumbre en las Mediciones Analíticas .....	23
IV.9.1 Estimación de la Incertidumbre según la ISO GUM 1995 .....	23
IV.9.1.1 <i>Ley de propagación de la incertidumbre</i> .....	23
IV.9.1.2 <i>Procedimiento para la evaluación de la incertidumbre</i> .....	26



IV.9.2 Determinación de la Incertidumbre según el Método Simulación Monte Carlo <sup>[10, 15,23]</sup> .....	28
IV.9.2.1 Principio de la técnica simulación Monte Carlo (SMC) .....	30
IV.9.2.2 Procedimiento de la técnica Monte Carlo (SMC) .....	30
IV.9.3 Aplicación del programa simbólico MAPLE 12 en la determinación de la Incertidumbre .....	31
V. PARTE EXPERIMENTAL .....	32
V.1 Equipos y Materiales .....	32
V.2 Reactivos .....	33
V.3 Procedimientos .....	34
V.3.1 Preparación de soluciones .....	34
V.3.1.1.1 Preparación de solución de Acido Nítrico 0.1M .....	34
V.3.1.1.2 Preparación de solución de Cobre a diferentes concentraciones .....	34
V.3.1.1.3 Preparación de la celda electroquímica Utilizada .....	35
V.3.1.1.4 Condiciones del Potenciostato y del registrador de señal .....	36
V.3.1.2 Procedimiento para la preparación de soluciones utilizadas en Electrogravimetría .....	36
V.3.1.2.1 Preparación de solución de Acido sulfúrico 1:1 (V/V) .....	36
V.3.1.2.2 Preparación de solución de Acido Nítrico 2:1 (V/V) .....	36
V.3.1.3 Procedimiento para la preparación de soluciones utilizadas en Potenciometría .....	36
V.3.1.3.1 Preparación de solución de EDTA 0.1 M .....	36
V.3.1.3.2 Preparación de solución de EDTA 0.05M .....	37
V.3.1.3.3 Preparación de solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) 2.0 mol/L .....	37
V.3.1.3.4 Preparación de solución de EDTA-Hg 0.005 M .....	37
V.3.2 Voltamperometría Cíclica .....	37
V.3.2.2 Procedimiento para el estudio de la reducción del cobre(II) .....	37
V.3.3 Electrogravimetría .....	38
V.3.3.1 Procedimiento para la preparación de los electrodos de malla de platino .....	38
V.3.3.2 Procedimiento para la disolución de la muestra (alambre de cobre) .....	38
V.3.3.3 Procedimiento para la electrodeposición de la muestra de cobre .....	39
V.3.3.4 Procedimiento para calcular los mg de cobre depositado .....	40
V.3.4 Potenciometría .....	42
V.3.4.1 Procedimiento para la evaluación de la pureza del material de referencia interno .....	42
VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....	44
VI.1 Establecimiento de las condiciones experimentales para la electrodeposición por Voltamperometría Cíclica .....	44
VI.1.1 Estudio del dominio de Electroactividad .....	44
VI.1.2 Estudio del potencial de Reducción del Cobre .....	46
VI.1.3 Diagrama Potencial – pH experimentales del cobre II .....	47



VI.2 Electrodeposición y elaboración del estándar de cobre II.....	48
VI.3 Evaluación Potenciométrica de la pureza de la solución de cobre (II) y su incertidumbre asociada. ....	50
VI.3.1 Evaluación de la Pureza del Material de Referencia de Cobre elaborado internamente en el laboratorio (MRI)50	
VI.3.2 Estimación de la Incertidumbre asociada al cálculo de la pureza del material de referencia elaborado.....	51
VI.3.2.1 Estimación de la incertidumbre por la metodología GUM ISO 1995.....	51
□ Definición del mensurando e identificación de las variables que influyen en el mensurando.....	51
□ Modelo Matemático .....	51
□ Identificación de los componentes de la incertidumbre.....	52
□ Cuantificación de los componentes de la incertidumbre .....	53
□ Cálculo de los coeficientes de sensibilidad .....	54
□ Estimación de la incertidumbre combinada.....	56
□ Índice de contribución de los componentes de la incertidumbre y diagrama de pareto.....	57
□ Selección del factor de cobertura .....	59
□ Evaluación de la incertidumbre expandida.....	59
□ Estimación del intervalo de confianza .....	59
VI.3.2.2 Estimación de la incertidumbre por Método Simulación de Monte Carlo.....	60
□ Identificación de las distribuciones de las variables del modelo. ....	60
□ Adecuación del modelo matemático.....	61
□ Algoritmo para el cálculo del mensurando (pureza %) y la incertidumbre .....	62
□ Estimación de los valores límites del intervalo de cobertura usando Excel: $y_{inf}$ , $y_{sup}$ .....	63
□ Curva de distribución del mensurando y (P) .....	64
□ Cálculo de la tolerancia numérica ( $\square$ ) .....	65
□ Prueba de la estabilidad estadística .....	65
□ Comparación de los resultados con el método clásico GUM 1995.....	66
IX. BIBLIOGRAFÍA.....	69
X.1 Diagramas voltamperometricos utilizados en el establecimiento experimental del potencial de reducción del cobre. 72	
X.2 Determinación del volumen equivalente de EDTA utilizado en la titulación. ....	79
X.3 Cálculos para la evaluación de la incertidumbre.....	87
x.3.1 Flujograma para la identificación de las variables que influyen en la estimación de la incertidumbre de la pureza de la solución de referencia interna de cobre II.....	87
X.3.2 Dedución del Modelo Matemático del Porcentaje de Pureza .....	88
X.3.3 Combinación de los componentes de las incertidumbres .....	89
X.3.4 Cálculo de los coeficientes de sensibilidad .....	91
X.3.5 descripción de la hoja de cálculo utilizada en Maple 11 para generar N valores de P en la determinación de la incertidumbre Montecarlo.....	92



*Quizás puedan haber personas que piensen que hacer una tesis es sinónimo de intensos años de trabajo en solitario y sin beneficio. Afortunadamente, este no ha sido mi caso ya que no habría podido culminar esta tesis sin la ayuda de algunas personas y no tendría el conocimiento que hoy tengo.*

*En primer lugar quiero agradecer a Dios, a mis Padres y a mi Familia.*

*En segundo lugar agradezco mis tutores MSc. Manuel Vanegas y Dr. Gustavo Delgado por su ayuda y orientaciones para la realización de este trabajo.*

*Y por último, agradezco a toda la gente que ha compartido durante todo este tiempo los buenos momentos y los no tan buenos. En especial a mis amigos del Laboratorio de Analisis de Trazas de Metales Pesados y del Laboratorio de Analisis Instrumental al profesor Msc. Fabio Pallavicini.*

*Esta tesis está dedicada a DIOS y a mi Familia. En especial a mi hermano “**Pedro José Solórzano Paredes (Q.E.P.D.)**”, por haberme apoyado incondicionalmente para poder superarme, por eso digo: “Gracias hermano y que Dios te tenga en su santa gloria”.*

*Gracias a Todos.*



## I. RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la elaboración de un material estándar de referencia interno de cobre II, utilizando el método primario de electrogravimetría a potencial catódico controlado, para lo cual primeramente se establecieron las condiciones experimentales para la electrodeposición de cobre utilizando la técnica de Voltamperometría cíclica, obteniéndose un valor de potencial de deposición de -230 mv con respecto al electrodo de calomel saturado (ECS). Posteriormente se procedió a realizar la electrodeposición de una muestra de un conductor electrónico de cobre, previamente disuelta en medio nítrico, sobre un electrodo de malla de platino (cátodo) lográndose depositar 969 mg. El cobre depositado se redisolvió con ácido nítrico grado trazas. Luego se evaluó la pureza del material de referencia de cobre elaborado por medio de una valoración potenciométrica de complejación comparándolo con un material de referencia de cobre certificado de  $1000 \pm 1$  mg/L, obteniéndose una pureza de 99.98 %. Seguidamente se estimó la incertidumbre asociada al cálculo de la pureza del material de referencia de cobre aplicando la guías para la estimación de la incertidumbre ISO GUM 1995 y el Método de Monte Carlo GUM 2008, obteniéndose incertidumbres de 2.2 % y de 1.03 % respectivamente. Demostrándose que la técnica de Monte Carlo proporciona mejores incertidumbres.



## II. INTRODUCCIÓN

El empleo de materiales de referencia (MR) en los procesos de aseguramiento de la calidad de los laboratorios analíticos es un requisito indispensable para garantizar una alta confiabilidad en los resultados emitidos. Los materiales de referencia (MR) se utilizan ampliamente como patrones de medición de cantidad de sustancia y de otras magnitudes químicas y físicas. Sin embargo, es indispensable que estos materiales de referencia sean trazables al Sistema Internacional de Unidades (SI) con el fin de que pueda establecerse una cadena de trazabilidad completa desde los laboratorios de campo hasta las unidades del SI.

El enlace entre la realización del patrón y el SI se establece generalmente a través de métodos primarios de medición, es decir, métodos únicos que no necesitan ninguna referencia a otro patrón de la misma magnitud <sup>[1,2]</sup>.

En el Centro Nacional de Metrología de México (CENAM), en Querétaro, se elaboran materiales de referencia certificados para diferentes iones metálicos en solución. Entre los más importantes está la solución de referencia de cobre (II) en medio nítrico, utilizando la coulombimetría a corriente controlada <sup>[25, 29, 30]</sup>. El control de calidad para las impurezas lo realizan utilizando la técnica ICP.

Actualmente en Nicaragua no se cuenta con laboratorios dedicados a la elaboración de materiales de referencia, así como tampoco se encuentran antecedentes de estudios relacionados al tema. Uno de los principales problemas que enfrentan los laboratorios de ensayo a nivel nacional es la adquisición de materiales de referencia, ya sea por escasez, retrasos o en algunas ocasiones por su elevado costo, lo cual provoca dificultades para realizar ensayos específicos o eleva los costos analíticos.



En el presente trabajo se propone el método primario de electrogravimetría a potencial catódico controlado para la elaboración de una solución de cobre (II) como material de referencia para utilizarlo en el proceso de calibración de las técnicas espectrofotométricas de absorción atómica de llama y de grafito, en las de voltamperometría (polarografía y redisolución anódica) y en las valoraciones complejométricas como patrón primario para la estandarización del EDTA. Este método, por ser primario, permite establecer una trazabilidad directa a la cantidad de sustancia (mol) y por tanto al Sistema Internacional de Unidades; además, resulta ser un método rápido, barato y se obtienen materiales de referencias con niveles muy altos de pureza.

Para obtener este material de referencia, se realizó un estudio voltamperométrico (voltamperometría cíclica) para precisar el potencial de deposición del cobre en un electrodo de platino. Una vez establecida las condiciones experimentales se procedió a la electrólisis a partir de un alambre conductor de cobre disuelto en medio nítrico. Se evaluó su pureza mediante el método de valoración potenciométrica de complejación con EDTA, tomando como referencia una solución de cobre certificada. Los parámetros característicos del material de referencia (media, incertidumbre e intervalo de confianza) fueron evaluados siguiendo las guías de estimación de la incertidumbre GUM ISO 1995:08 y el método de Montecarlo del suplemento I GUM ISO 2008.



## II. OBJETIVOS

### III.1 Objetivo General

Elaborar un material de referencia de cobre, utilizando el método primario de Electrogravimetría a potencial catódico controlado.

### III.2 Objetivos Específicos

- Establecer las condiciones experimentales para la electrodeposición del cobre utilizando la técnica de Voltamperometría cíclica.
- Realizar la electrodeposición de cobre en un electrodo de malla de platino a partir de una solución de una cantidad de alambre conductor de cobre.
- Preparar la solución de cobre a partir del peso exacto del cobre depositado en el electrodo de platino.
- Evaluar la pureza del material de referencia de cobre elaborado por valoración potenciométrica de complejación, tomando como referencia una solución de cobre certificado.
- Estimar la incertidumbre asociada al cálculo del porcentaje de la pureza del material de referencia de cobre aplicando la guías para la estimación de la incertidumbre ISO GUM 1995 y el Método de Monte Carlo GUM 2008.



## IV. MARCO TEÓRICO

### IV.1 El Sistema Internacional de Unidades y el mol

Los pesos atómicos de los elementos estaban referidos originalmente al peso atómico del oxígeno, el cual fue considerado por acuerdo como 16. Pero este acuerdo fue únicamente en el valor, ya que los físicos separaron los isótopos del oxígeno a través del espectrómetro de masas y le atribuyeron el valor de 16 a solo uno de ellos, por otra parte los químicos le atribuyeron el mismo valor a la mezcla de los isótopos del oxígeno que están presentes en la naturaleza, es decir, a la mezcla de oxígeno 16, 17 y 18. Afortunadamente, la International Union of Pure and Applied Physics (IUPAP) y la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) llegaron a un acuerdo respecto de esta dualidad en los años 1959-1960. Los físicos y los químicos acordaron asignar el valor exacto de 12, al “peso atómico”, o más correctamente a la masa atómica relativa del isótopo de carbono con número de masa 12 (carbono 12,  $^{12}\text{C}$ ). Por lo que esta escala unificada proporciona los valores de masa atómica relativa <sup>[2]</sup>.

Considerando la propuesta de la IUPAP, la IUPAC y la ISO, el CIPM emitió la definición del mol en el año 1967, confirmándola en 1969 y adoptándose finalmente durante la 14<sup>th</sup> CGPM, la definición es la siguiente <sup>[2, 5]</sup>:

1. El mol es la cantidad de sustancia de un sistema que contiene tantas entidades elementales como átomos hay en 0,012 kilogramos de carbono 12; su símbolo es el mol <sup>[2, 5]</sup>.

2. Cuando se usa el mol, las entidades elementales deben especificarse y pueden ser átomos, moléculas, iones, electrones, otras partículas, o grupos específicos de estas entidades <sup>[2, 5]</sup>.



En octubre de 1971, durante la *14<sup>a</sup> Conferencia General de Pesos y Medidas (Conférence Générale des Poids et Mesures)* se incluyó al *mol* como unidad base correspondiente a la magnitud *cantidad de sustancia*, siendo ésta la última unidad base establecida del SI <sup>[2,3]</sup>.

## IV.2 Trazabilidad

De acuerdo con el Vocabulario Internacional de Términos Fundamentales y Generales de Metrología <sup>[6]</sup>, trazabilidad esta definida como:

“propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, tal que éste puede ser relacionado a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas las incertidumbres determinadas”

## IV.3 Cadena de trazabilidad en Química

La cadena de trazabilidad, se considera que esta constituida por valores (correspondientes al contenido de cantidad de sustancia enlazados por mediciones <sup>[7]</sup>.

Esta cadena establece la secuencia valor-medición-valor-medición-valor, etc., la cual proporciona la cadena de trazabilidad del valor del resultado de una medición hacia un valor conocido, el cual corresponde al de la unidad que se eligió para expresar el resultado de la medición.

- Un método primario de medición (realizado por un laboratorio de metrología química, establece un enlace directo del resultado de medición con la unidad del SI de la magnitud correspondiente, *el mol*.



- Un método de referencia (realizado por un laboratorio químico de referencia, establece un enlace de un resultado de medición con el resultado de un método primario de medición o comparación de valores sobre el mismo material.
- Un método de campo (medición de campo) establece un enlace del resultado de medición con el resultado de un método de referencia o con el de un método primario, por la medición o comparación sobre el mismo material.

#### **IV.4 Trazabilidad en materiales de referencia certificados**

El material de referencia certificado (MRC) debe ser trazable a patrones de referencia nacionales o internacionales. Esto debe quedar perfectamente reflejado en el certificado que aporte el organismo productor. Desde un punto de vista práctico, no existe un procedimiento normalizado para asegurar la trazabilidad de los parámetros de interés en un MRC, y cada organismo de certificación tiene sus propios métodos de trabajo. Sin embargo, la trazabilidad de un MRC exige la utilización de varios métodos independientes, es decir, que se encuentre el valor de la propiedad que se desea certificar utilizando diversos métodos analíticos cuyos principios de medida sean completamente distintos.

En la primera reunión del Comité Consultativo para la cantidad de Materia “CCQM” (*Comité Consultatif pour la Quantité de Matière*) en el año de 1995 <sup>[2,4]</sup>, fueron propuestas las definiciones de *método primario de medición* y *material de referencia primario* (*este último se define como aquel que tiene la más alta calidad metrológica y cuyo valor se determina por medio de un método primario*). Estas definiciones proporcionan lineamientos claros para establecer esquemas de trazabilidad en mediciones químicas de una manera similar al de las demás magnitudes del sistema internacional de unidades.



## IV.5. Materiales de referencia

Un material de referencia es una sustancia o material cuyas propiedades, o al menos una de ellas, son suficientemente estables para ser usados en la calibración de aparatos, evaluación de métodos de medición o para caracterizar otros materiales <sup>[8]</sup>.

Un Material de Referencia es un material o sustancia que tiene una o varias de sus propiedades suficientemente bien establecidas que permiten su uso para <sup>[8]</sup>:

- Calibrar un aparato o instrumento.
- Asignar valores a un material o sistema.
- calibrar y/o verificar patrones y equipos de medición.
- validar métodos analíticos.
- comprobar la exactitud de los resultados.
- comprobar el desempeño de un laboratorio o un analista.
- asignar valores e incertidumbres de medición de magnitudes del mismo tipo, a otros materiales.

Los Materiales de Referencia, tienen una gran importancia ya que son un componente clave de todo programa de calidad.

En el campo de la Medición Analítica se recurre a materiales de referencia para garantizar la exactitud y ajustarse a un sistema válido de medidas.

En general cabe señalar que una buena exactitud es una premisa básica de todo análisis, porque es la concordancia entre el resultado de una medida y el valor verdadero de la cantidad que se ha medido. Existen tres caminos para conseguir la exactitud en métodos analíticos:

- Por comparación con otro método que se considera como referencia



- Por comparación con otros laboratorios (ejercicios de comparación interlaboratorios).
- Empleo de materiales de referencia certificados.

#### **IV.5.1 Material de referencia interno**

Es todo material preparado por un laboratorio para su exclusivo uso interno. Este material o sustancia posee una o más de sus propiedades suficientemente bien establecidas para que sea usado en la calibración de un aparato, la estimación de un método de medición o para asignar valores a los materiales.

#### **IV.5.2 Material de referencia externo**

Es el suministrado por un laboratorio ajeno al del propio usuario. Este material posee los valores de una o más de sus propiedades certificadas por un procedimiento técnicamente validado, bien sea que este acompañado de, o pueda obtenerse, un certificado u otra documentación emitida por un ente certificador.

Es aquel material de referencia certificado por entidades reconocidas internacionalmente. Este material puede ser emitido por la Oficina Nacional de Normas de Estados Unidos (U.S National Bureau of Standars) cuyo nombre fue cambiado recientemente a Instituto Nacional para Normas y Tecnología (National Institute for Standards and Technology, NIST).

#### **IV.5.3 Requisitos de los materiales de referencia**

Los requisitos que debe satisfacer un Material de Referencia para poder comercializarse se pueden agrupar en 2 categorías:



- Requisitos Básicos (imprescindible).
- Requisitos Adicionales (son deseables y pueden satisfacerse en cierto grado).

### ***Requisitos Básicos***

- Homogeneidad
- Estabilidad
- Exactitud
- Trazabilidad
- Incertidumbre

### ***Requisitos Adicionales***

- Similitud con la matriz de las muestras
- Precisión

#### ***IV.5.3.1 Requisitos Básicos***

- ***Homogeneidad***

Se refiere a que para un mismo material, no existan diferencias en el valor certificado ni en la matriz, o entre y/o dentro de diferentes frascos, ampollas, etc. En rigor, este requisito básico sólo se cumple para las sustancias de referencia ultrapuras, por lo que en los demás casos hay que admitir un cierto grado de falta de homogeneidad, pero la exactitud de los valores certificados debe indicar este hecho.

Si el material combina diversos componentes de distinta densidad y forma (sedimentos o suelos) existe el riesgo de deshomogenización a causa de procesos de segregación. El fabricante debe avisar de este peligro y proponer procedimientos para la rehomogenización. Además, es preciso reconocer que para los fabricantes de materiales de referencia las dificultades para satisfacer los



requisitos de homogeneidad son cada vez mayores, teniendo en cuenta que cada día los análisis requieren menor cantidad de muestra (es más difícil) y, al mismo tiempo, el número de componentes a ensayar aumenta.

La Homogeneidad es un requisito indispensable, y significa que un MRC ha de presentar el mismo valor de la propiedad certificada dentro de una misma unidad y entre todas las unidades del MRC. Desde un punto de vista práctico, un MRC puede ser suficientemente homogéneo respecto a la propiedad de interés aunque no lo sea respecto a otras propiedades (siempre y cuando esta falta de homogeneidad no suponga una influencia significativa en la incertidumbre asociada a la propiedad de interés). Obviamente, los líquidos y gases presentan menos problemas de homogeneidad que los materiales sólidos, lo que no es inconveniente para encontrar en el mercado

- ***Estabilidad***

El material debe ser estable durante las condiciones de envío, y el usuario debe conocer durante cuánto tiempo permanece estable el MRC desde su recepción y desde que se abre el recipiente. La estabilidad tiene que referirse tanto a las propiedades certificadas como a la matriz. Algunos MRC pueden verse afectados por numerosos factores como la luz, la temperatura o la exposición a la atmósfera, por lo que el fabricante deberá indicar las condiciones de transporte, manejo y almacenamiento recomendadas para el material.

- ***Exactitud y Trazabilidad***

Los materiales de referencia certificados se usan para verificar los resultados analíticos o para calibrar instrumentos. Para ambas aplicaciones la exactitud y la trazabilidad de valores certificados son exigencias básicas. Dichos valores deben dar la mejor aproximación al valor verdadero; de ahí que los métodos empleados para la certificación serán aquellos que proporcionen la mayor exactitud posible.



La trazabilidad con las unidades fundamentales significa que la unidad de medida puede ser relacionada con las unidades internacionales y que los valores medidos se relacionan correctamente con aquella unidad.

- ***Incertidumbre***

Los valores certificados de la propiedad deseada en el MRC deben ir acompañados por sus valores de incertidumbre. El nivel de incertidumbre asociado también informa de la calidad de un MRC en concreto. Es importante que el usuario verifique que la incertidumbre del MRC sea adecuada a sus necesidades. La incertidumbre asociada a un MRC se propaga al valor final de la incertidumbre del resultado analítico en el laboratorio que está utilizando dicho MRC. Por lo tanto, no se pueden obtener incertidumbres menores que las incertidumbres de los MRC utilizados.

#### ***IV.5.3.2 Requisitos Adicionales***

- ***Similitud con la muestra real***

Si el material de referencia se usa para comprobar la exactitud de un procedimiento analítico o para llevar a cabo el calibrado, la matriz del material de referencia debe ser tan parecida como sea posible a la de las muestras a analizar. La preparación de un material de referencia presenta con frecuencia el problema de que la matriz introduce riesgos de falta de estabilidad y homogeneidad del material. Así, este requisito de semejanza de matriz es fácil de cumplir para análisis de metales o minerales, pero mucho más complicado en el caso de muestras ambientales (contaminación), alimentos o biológicas.

El MRC ha de ser lo más parecido posible, tanto en la composición de la matriz como en el valor de la propiedad a determinar, a las muestras reales que serán posteriormente analizadas con nuestro método analítico.



- **Precisión**

Cualquier valor certificado va acompañado del grado de incertidumbre inherente al mismo. Dicha incertidumbre ha de ser tan pequeña como sea posible, para lo cual, en el proceso de certificación, debe emplearse un gran número de resultados obtenidos por diferentes procedimientos analíticos.

En los laboratorios deben disponer de la siguiente información de cada uno de los materiales de referencia que utilicen:

- Identificación de lote.
- Valor de la propiedad.
- Incertidumbre, desviación estándar o cualquier otra información que determine el intervalo de variación del valor de la propiedad.
- Fecha de caducidad.
- Método(s) de análisis utilizado(s).

Cuando sea aplicable, información sobre los laboratorios que hayan participado en la intercomparación.

## **IV.6 Métodos Coulombimétricos**

### **IV.6.1 La electrogravimetría y la coulombimetría**

Cada uno de estos métodos se basa en una electrólisis que se lleva a cabo durante un tiempo suficiente para asegurar la completa oxidación o reducción del analito a un solo producto de composición conocida. En los métodos electrogravimétricos se pesa el depósito formado sobre uno de los electrodos (el electrodo de trabajo). En los procedimientos coulombimétricos se mide la intensidad de corriente necesaria para completar la electrólisis.



### IV.6.2 Efecto de la corriente sobre los potenciales de celda

En la electrogravimetría y coulombimetría es necesario que haya una corriente eléctrica considerable a lo largo del proceso analítico. Cuando pasa corriente en una celda electroquímica, el potencial de celda ya no es simplemente la diferencia entre los potenciales de electrodo del cátodo y del ánodo. Esto se debe a dos fenómenos adicionales: la caída de potencial  $IR$  y la polarización. Debido a estos procesos, es necesario aplicar potenciales mayores que el potencial termodinámico para que opere la celda, ocasionando que los potenciales medidos sean menores a los esperados en una celda galvánica.

### IV.6.3 Potencial óhmico; caída de potencial $IR$

Las celdas electroquímicas ofrecen resistencia al paso de la corriente eléctrica, esta descrito por la ley de Ohm:

$$E = IR \quad (\text{Ec. 1})$$

donde “E” es la diferencia de potencial, “R” es la resistencia en ohms e “I” es la intensidad de corriente en amperios. Para que se desarrolle una corriente de “I” amperios en una celda es necesario aplicar un potencial externo que sea  $IR$  voltios mayor que el potencial termodinámico “E” de la celda.

$$E_{\text{ext}} = E_{\text{celda}} + IR \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde:  $E_{\text{ext}}$ : es el voltaje externo aplicado y  $E_{\text{celda}}$  es el potencial termodinámico de la celda. Tanto “I” como  $E_{\text{ext}}$  tienen signo positivo en un proceso electrolítico.



#### IV.6.4 Efectos de la polarización

Cuando las celdas presentan un comportamiento no lineal en la relación corriente-voltaje, se dice que están polarizadas. La magnitud de la polarización se describe por el sobrevoltaje o sobrepotencial. El sobrevoltaje es la diferencia entre potencial teórico de la celda y el potencial medido, a una intensidad de corriente determinada. Debido a la polarización, el potencial que se necesita aplicar a una celda electrolítica es mayor que el potencial teórico que daría una corriente de la magnitud deseada. La polarización se divide en dos clases: polarización por concentración y polarización cinética.

#### IV.6.5 Polarización por concentración

La transferencia de electrones entre una especie reactiva de una solución y un electrodo únicamente puede darse en una delgada película de solución inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo. Para que haya una corriente constante en una celda, esta película debe renovarse continuamente con el reactivo del grueso de la solución.

La polarización por concentración aparece cuando la velocidad de las especies de reactivo o de producto no es suficientemente rápida para mantener la corriente deseada.

Los iones o moléculas son transportados por difusión, migración y convección.

**1) Difusión:** hay una diferencia de concentración entre dos regiones de una solución.

**2) Migración:** los iones se mueven bajo la influencia de un campo eléctrico.

**3) Convección:** por métodos mecánicos y por agitación.



#### **IV.6.6 Importancia de la polarización por concentración**

Ocurre cuando los efectos de la difusión, migración y convección son insuficientes para transportar una especie reactiva desde o hacia la superficie de un electrodo a una velocidad que satisfaga la demanda de intensidad de corriente. Hará necesario aplicar potenciales mayores que los teóricos.

#### **IV.6.7 Polarización cinética**

La magnitud de la corriente está limitada por la velocidad de una o de las dos reacciones de electrodo.

La intensidad de corriente en una celda polarizada cinéticamente está gobernada por la velocidad de transferencia de electrones más que por la velocidad de transferencia de masa.

Es más acentuada en los procesos de electrodo que originan productos gaseosos y, a menudo, es insignificante en las reacciones que implican la deposición o la disolución de un metal.

Al igual que la caída de potencial  $IR$ , el sobrevoltaje ocasiona que el potencial de una celda galvánica sea menor que el teórico, y que una celda electrolítica requiera potenciales mayores que los teóricos para operar a una corriente deseada.

La polarización cinética se da con mayor frecuencia si el reactivo o el producto en una celda electroquímica es un gas.

#### **IV.6.8 Métodos de análisis electrogravimétricos**

El metal se deposita sobre un cátodo de platino de peso conocido y se determina el aumento en el peso.

En este método no se controla el potencial del electrodo de trabajo, y el potencial aplicado a la celda se mantiene a un nivel más o menos constante que



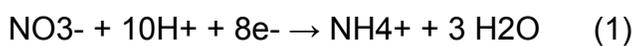
proporcione una corriente de intensidad suficiente para completar la electrólisis en un tiempo razonable.

#### IV.6.9 Electrogravimetría sin control de potencial del electrodo de trabajo

Son equipos baratos en los que el potencial se mantiene constante de forma aproximada con un simple reostato. Suelen consistir en un electrodo de trabajo en forma de rejilla cilíndrica de platino con el ánodo, también de platino, en forma de pala de agitación en el interior del cátodo. Se hace pasar una corriente predeterminada, mediante una batería o corriente alterna rectificada, a través de la celda electrolítica sin importar las condiciones del transporte de masa. El primer proceso que se desarrollará en el cátodo, será el de potencial de reducción más positivo, y así sucesivamente, pero en general se limita a la separación de cationes que se reducen fácilmente (Ej. metales nobles) en presencia de otros difíciles de reducir.

El analito depositado deberá ser adherente, denso y liso para que se pueda lavar, secar y pesar sin pérdidas y sin que reaccione con la atmósfera. Para mejorar las características del depósito se mantiene una baja densidad de corriente (menor de 0.1 A/cm<sup>2</sup>), con control de la temperatura y con agentes complejantes (Ej. CN<sup>-</sup> y NH<sub>3</sub>).

Debido al aumento de la polarización por concentración durante la electrólisis, disminuye  $i$  y por lo tanto disminuye la caída de potencial óhmica. Además hay que considerar, sobre todo a pH neutros o ácidos, el sobrepotencial de hidrógeno. La codeposición de hidrógeno provoca depósitos poco adherentes. El problema se puede resolver introduciendo un despolarizador catódico, que es una especie que se reduce a un potencial menos negativo que el ion hidrógeno y no tiene efectos adversos sobre las propiedades físicas del depósito. Uno muy empleado es una sal de nitrato, que en la celda efectúa la siguiente reacción.





#### IV.6.10 Electrogravimetría y coulombimetría potencioestática

Al controlar el potencial pueden separarse especies cuyos potenciales redox difieran en sólo unas décimas de voltio. En electrogravimetría sin control de potencial conforme se deposita el analito crece la polarización por concentración. Al no controlar el potencial, éste se vuelve tan negativo que se codepositan otras especies.

##### IV.6.10.1 Instrumentación

Se suele emplear un sistema con tres electrodos y dos circuitos independientes que comparten el electrodo de trabajo.

##### 1. Celda de electrólisis:

- Electrodo de trabajo: rejilla de platino o capa de mercurio.
- Electrodo auxiliar: separado de la disolución por un puente salino para evitar que productos de reacción, como el hidrógeno, difundan e interfieran en el análisis.
- Electrodo de referencia. Ej. ECS.

##### 2. Potenciostato:

Mantiene constante el potencial del electrodo de trabajo.

##### 3. Integrador:

Mide la carga consumida. El sistema consta de dos circuitos:

- circuito de control: formado por electrodo de trabajo y de referencia más un voltímetro digital de alta resistencia. La elevada resistencia del circuito hace que sea el circuito electrolítico el que aporte la mayoría de la intensidad de corriente.



- circuito electrolítico: consta del electrodo de trabajo, el electrodo auxiliar más un amperímetro y una fuente de voltaje con reostato (potenciostato).

*Nota:* a medida que la electrólisis avanza se necesita disminuir el potencial aplicado a la celda porque al disminuir la concentración de analito disminuye la intensidad y por lo tanto el potencial óhmico.

#### **IV. 6.10.2 Aplicaciones**

Permite analizar en una muestra varias especies metálicas que difieran en sólo unas décimas de voltio. También permite analizar muchos compuestos orgánicos que sufran con facilidad reacciones redox, como los nitrocompuestos.

#### **IV.6.11 Métodos coulombimétricos de análisis**

En los métodos coulombimétricos se mide la cantidad de carga eléctrica (electrones) necesaria para modificar cuantitativamente el estado de oxidación del analito. Los procedimientos coulombimétricos son normalmente más rápidos y no necesitan que el producto de la reacción electroquímica sea un sólido pesable. Son tan precisos como los procedimientos gravimétricos o volumétricos convencionales.

Los tipos de métodos coulombimétricos son: la coulombimetría potenciostática y la coulombimetría amperostática o titulación coulombimétrica.



## IV.7 Voltamperometría

La voltamperometría es un método puramente electroquímico que consiste en el registro de la respuesta (corriente) de un electrodo ante la aplicación de una perturbación externa variable (potencial).

Mediante esta técnica, se obtiene información sobre los cambios de los estados de oxidación de las especies que conforman el electrodo y la disolución en contacto con su superficie. El voltamperograma es una representación grafica potencial-corriente el cual se obtiene polarizando el electrodo de trabajo *ET*, mediante un generador de señales y un Potenciostato. La polarización del electrodo se impone mediante el Potenciostato desde un valor de potencial inicial a otro final incrementando su valor a una determinada velocidad de barrido, después del cual se invierte el sentido del barrido del potencial, la diferencia de potencial entre el *ET* y el electrodo de referencia *ER* impone a que fluya una corriente *i*, entre el *ET* y el contra electrodo *CE* para compensar las cargas, la corriente que circula en la celda se registra como respuesta y está relacionado a las características propias de la interfase, electrodo y disolución.

## IV.8 Diagrama Potencial-pH

La forma más conveniente de representar la termodinámica de sistemas acuosos es en forma gráfica en los diagramas de Pourbaix o diagramas potencial - pH.

Estos diagramas son ampliamente utilizados ya que permiten visualizar posibilidades de reacciones sin tener que recurrir al cálculo termodinámico para los fenómenos que ocurren en medios acuosos. Los diagramas termodinámicos predicen las tendencias a que ocurran fenómenos, pero no la velocidad con que éstos puedan ocurrir. En la práctica las velocidades de reacción pueden variar desde valores tan altos que son controlados por limitaciones en la transferencia de masa.



### IV.8.1 Diagrama Potencial- pH de las especies del cobre en medio acuoso

En el siguiente diagrama de potencial-pH (Pourbaix) considerando el equilibrio termodinámico de especies de cobre en solución acuosa y en medio de Acido Nitrico, es relevante incluir en este diagrama E - pH los *límites de estabilidad del agua*. Se consideran sucesivamente las diferentes reacciones entre las especies consideradas, Cada reacción corresponde a una línea de equilibrio en el diagrama de Pourbaix.

Se presenta a continuación el diagrama E -pH para el caso del sistema  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  construido a través del software HSC CHEMISTRY 5.11 [22]. Este diagrama es adecuado para analizar la especies de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuOH}^{3-}$ ,  $\text{Cu}^0$ . El diagrama E-pH de  $\text{Cu}^{2+}$  -  $\text{H}_2\text{O}$  se presenta en la escala del electrodo de Calomel Saturado, a una  $[\text{Cu}^0]=0.1386 \text{ mol/L}$ , 1 atm de presión y a 25 °C.

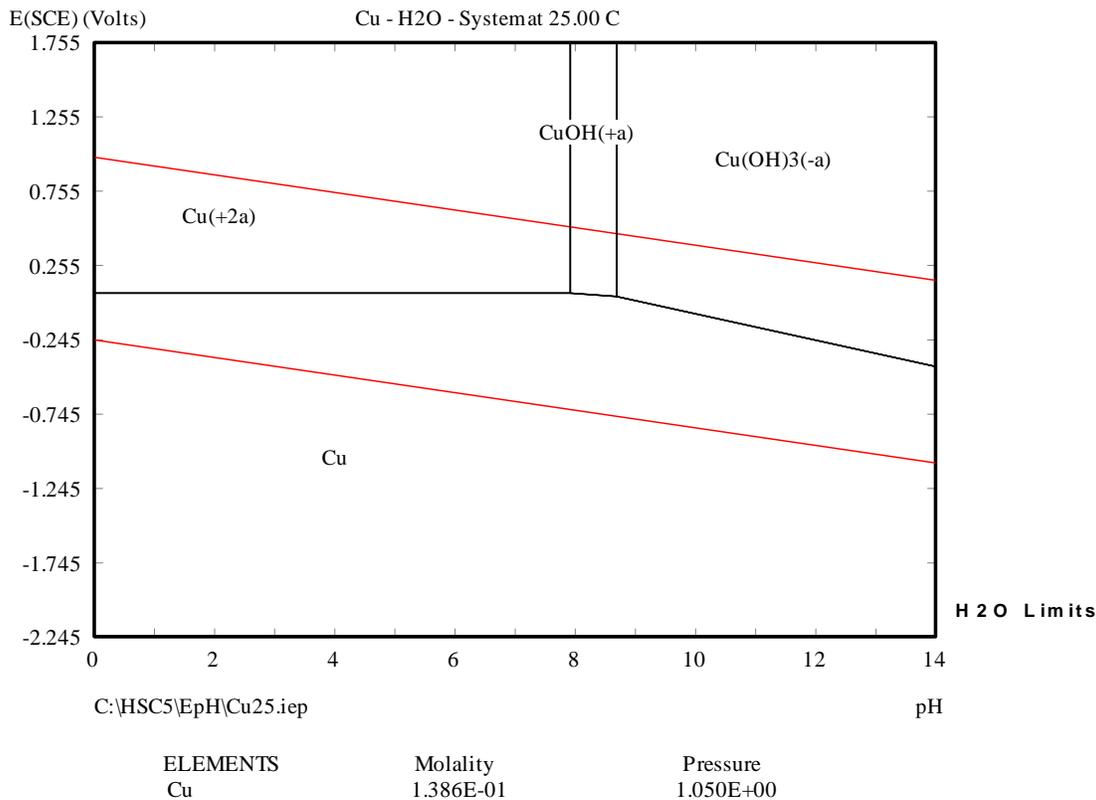
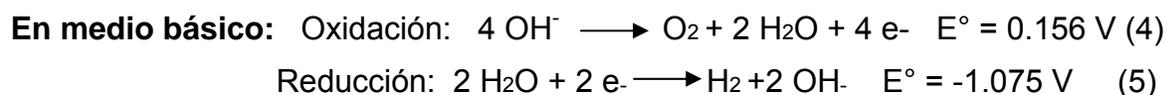
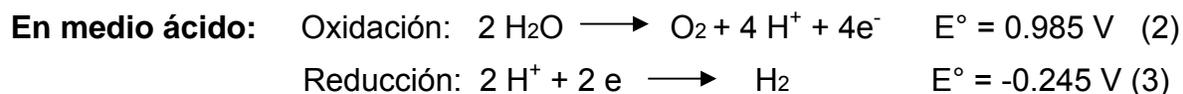


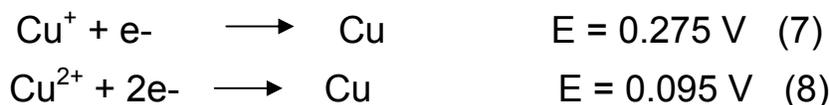
Fig.1. Diagrama de pourbaix para el sistema  $\text{Cu-H}_2\text{O}$ , considerando las especies  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CuOH}^+$ ,  $\text{CuOH}^{3-}$  y  $\text{Cu}^0$  a una  $[\text{Cu}^0]=0.1386 \text{ mol/L}$ , 1 atm de presión y a 25 °C.



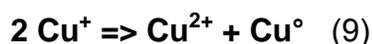
En el diagrama se observan los límites de estabilidad del agua termodinámicamente, las cuales están regidas por las siguientes ecuaciones siguientes cuyos potenciales estándares de reducción están referidos al ECS:



La reducción del cobre es termodinámicamente posible según el Diagrama en el dominio ácido, necesita condiciones de pH bajos. El  $\text{Cu}^{2+}$  en solución se reduce electrolíticamente aplicando al cátodo un potencial inferior a 0.095 V conforme a la escala Electrodo Calomel Saturado. De esta forma el cobre  $\text{Cu}^{2+}$  se reduce en el cátodo de acuerdo a ecuación (8):



La primera ecuación (7) es inestable ya que no es posible que una especie se mantenga en 2 campos termodinámicos porque hay un conflicto de equilibrios. El ion cuproso ( $\text{Cu}^+$ ) no es estable en soluciones acuosas, transformándose en  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Cu}^\circ$  según la reacción de DISMUTACION:



En la siguiente figura se puede apreciar el fenómeno:

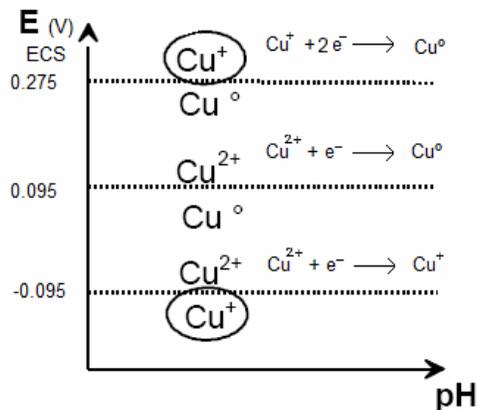


Fig.2. Inestabilidad del ion  $\text{Cu}^+$  por dismutación

## IV.9 Incertidumbre en las Mediciones Analíticas

Los materiales de referencia deben reflejar la más alta confiabilidad en la concentración especificada y es ahí donde entra en función la incertidumbre. La medición de la incertidumbre se puede realizar siguiendo la norma ISO GUM 1995 y también por el Método Simulación Monte Carlo publicado a finales 2008<sup>[10, 15.]</sup>.

### IV.9.1 Estimación de la Incertidumbre según la ISO GUM 1995

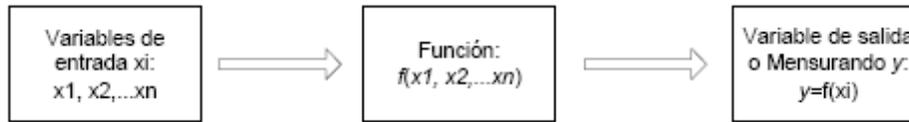
#### IV.9.1.1 Ley de propagación de la incertidumbre

Un proceso de medición puede representarse de acuerdo al “enfoque de proceso” establecido en la norma ISO 9000:2000. Pueden identificarse tres partes:

- variables de entrada  $x_1, x_2, \dots, x_n$
- relación funcional entre las variables de entrada
- el mensurando  $y$  como variable de salida.



El esquema se puede ver en la siguiente figura:



Las variables de entrada son aleatorias que tienen una distribución de probabilidad conocida y pueden ser independientes o estar correlacionadas entre si.

El proceso de medición puede así representarse por un modelo matemático que relaciona el mensurando y las variables de entradas a través de la función  $f$ , tal a como se muestra en la siguiente ecuación:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \pm U_y$$

Se asume que hay ausencia de errores sistemáticos. El segundo término representa la incertidumbre expandida del mensurando.

Donde:  $U_y = k \cdot u_y$ ,  $u_y$  es la incertidumbre combinada;  $k$  es el factor de cobertura, que depende de los grados de libertad y de las diferentes distribuciones de probabilidad de las variables de entradas implicadas en la incertidumbre combinada. Para evaluar la incertidumbre combinada  $u_y$  se aplica la ley de propagación de la incertidumbre a la función  $f$ . Esta ley se deduce aplicando la expansión de Taylor, tomando  $u_y = \Delta y$  o diferencia entre la función  $f(x_i)$  y  $f$  evaluada en los promedios de  $x_i$ . La expresión final que representa esta ley es la siguiente:

$$u_{(y)}^2 = \sum \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u_{x_i}^2 + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u_{(x_i, x_j)}$$

Si las variables  $(x_i)$  son independientes, el segundo término denominado covarianza es despreciable. En los modelos lineales los coeficientes del modelo  $(b_i)$  están correlacionados y debe tomarse en cuenta en el cálculo de la incertidumbre combinada.



Así por ejemplo, los coeficientes intercepto y pendiente del modelo de una línea recta ( $b_0$  y  $b_1$ ) tienen una correlación negativa y debe calcularse el coeficiente de correlación ( $r(b_0, b_1)$ ) para ser introducido en el término covarianza.

Las derivadas parciales se denominan coeficientes de sensibilidad ( $c_{xi}$ );  $u_{xi}$  son las incertidumbres de las variables  $x_i$ .

Si en el modelo matemático intervienen los parámetros de regresión de un modelo de calibración lineal (intercepto y pendiente) la ecuación se puede expresar de la siguiente manera:

$$u_{(y)}^2 = \sum (c_{xi} u_{xi})^2 + 2(c_{b0})(c_{b1})u_{(b0)} u_{(b1)}r_{(b0,b1)}$$

Si se considera que no existen variables correlacionadas la incertidumbre  $u_y$  se simplifica a la siguiente ecuación.

$$u_{(y)} = \sqrt{\sum (c_{xi} u_{xi})^2}$$

Para evaluar la incertidumbre expandida, es necesario seleccionar el factor de cobertura  $k$ . Este factor puede tomar valores como los que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla.1. Factor de cobertura, nivel de confianza y tipos de distribución de probabilidad

<b><math>k</math></b>	<b>Nivel de confianza</b>	<b>Tipo de distribución</b>
2	95.45%	Normal
1.96	95%	Normal
$t_{0.95,v}$	95%	Student, 2 colas

Generalmente, cuando se reporta la incertidumbre se selecciona  $k=2$  para 95.45 % de nivel de confianza. Pero si se quiere efectuar una selección rigurosa de  $k$  es necesario evaluar los grados de libertad efectivos  $V_{ef}$ , si éste tiene un valor menor de 30, el factor  $k$  sigue una distribución  $t$  de Student. Los grados de libertad efectivos se calculan de acuerdo a la siguiente ecuación:



$$v_{ef} = \frac{u_{uy}^4}{\sum \frac{c_i^4 u_{xi}^4}{v_i}} \quad (\text{Ec.3})$$

$c_{xi}$  son los coeficientes de sensibilidad;  $u_{xi}$  son las incertidumbres de la variable  $x_i$  y  $v_i$  son los grados de libertad para la incertidumbre de cada variable. La siguiente tabla muestra los grados de libertad para cada tipo de distribución.

Tabla.2. Grados de libertad  $V_i$  en función de su distribución

Tipo de distribución	$v_i$
Normal	50
Rectangular	$\infty$
Triangular	$\infty$
t-Student (univariante)	$n_i-1$
t-Student (bivariante)	$n_i-2$
t-Student (p variables)	$n_i-p$

Conociendo el valor  $K$  se puede estimar la incertidumbre expandida y el intervalo de confianza:  $y \pm U$  y.

#### IV.9.1.2 Procedimiento para la evaluación de la incertidumbre

Existe un procedimiento para estimar la incertidumbre, que se presenta en el siguiente diagrama de flujo <sup>[12, 13,18, 19,24]</sup>.

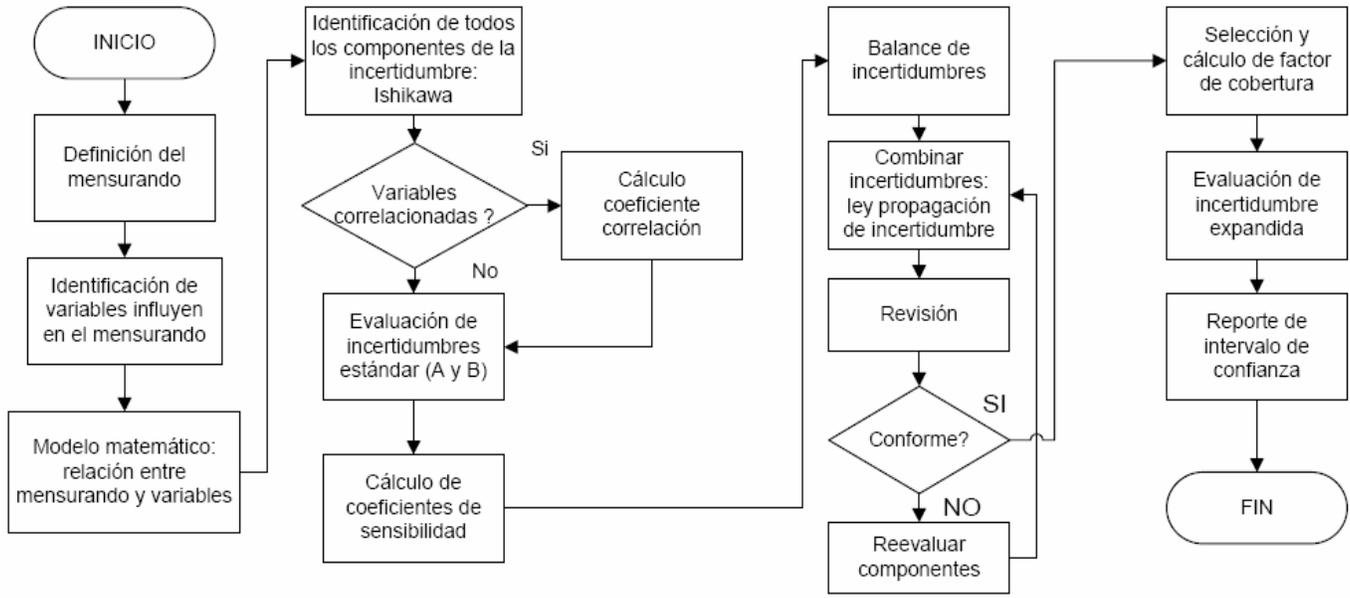


Figura.3. Diagrama de flujo representando el procedimiento para la estimación de la incertidumbre en un proceso de medición.

En primer lugar, se define el mensurando, se deriva el modelo matemático, se identifican las fuentes de incertidumbres (las de tipo A, obtenidas a partir de la desviación estándar de una serie de observaciones y las de tipo B, obtenidas a partir de las distribuciones normal, rectangular o triangular, se cuantifican las incertidumbres, se calculan los coeficientes de sensibilidad, se hace un balance o presupuesto de las incertidumbres, se combinan las incertidumbres a través de la ley de la propagación de la incertidumbre, se revisa si no hay incongruencias para reevaluar los componentes de la incertidumbre, se selecciona el factor de cobertura, se evalúa la incertidumbre expandida y se reporta el intervalo de confianza con el número correcto de cifras significativas.

### IV.9.2 Determinación de la Incertidumbre según el Método Simulación Monte Carlo <sup>[10, 15,23]</sup>

La técnica de simulación de Monte Carlo propaga las distribuciones de las diferentes variables de entrada. En la siguiente figura se ilustra la ley de la propagación de la incertidumbre para 3 variables de entrada.

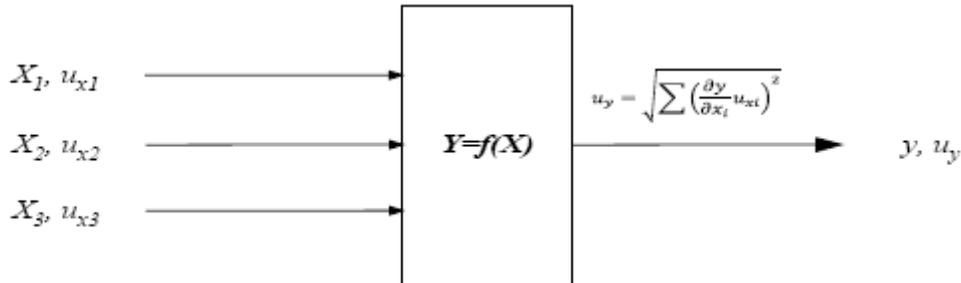


Figura 4. Ilustración de la ley de propagación de la incertidumbre de tres variables independientes

Cada variable de entrada  $x_i$  es caracterizada por su esperanza y su incertidumbre asociada  $u_{x_i}$  siguiendo una función de densidad de probabilidad. Esta información se propaga utilizando la ley de propagación de la incertidumbre a través del desarrollo de la expansión de Taylor, despreciando las derivadas mayores de segundo orden.

En la siguiente figura se ilustra la propagación de las distribuciones de tres variables independientes.

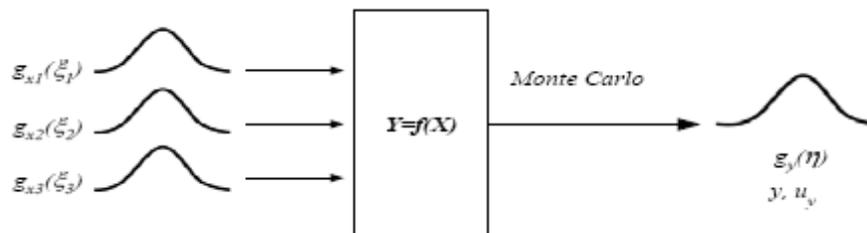


Figura.5 Ilustración de la propagación de las distribuciones (por la técnica Monte Carlo) para tres variables independientes.



Cada variable de entrada está caracterizada por una función de densidad de probabilidad PDF  $g_{xi}(\xi)$ , con distribución normal según la ecuación siguiente:

$$g_x(\xi) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{1}{2} \left( \frac{\xi - \mu}{\sigma} \right)^2 \right]$$

Las tres PDFs  $g_{xi}(\xi_i)$ ,  $i=1,2,3$ , se propagan a través de la simulación de Montecarlo para obtener un mensurando  $y$  con distribución gaussiana y una función de densidad de probabilidad  $g_y(\eta)$ .

Pueden existir diferentes distribuciones de entradas (gaussiana, rectangular,  $t$ , etc.) y la PDF del mensurando obtenida podría tener forma asimétrica.

El proceso del cálculo de la incertidumbre, utilizando la simulación de Monte Carlo se puede representar en el esquema siguiente:



Figura 6. Proceso del cálculo de la incertidumbre por SMC

Partiendo del modelo que relaciona el mensurando con la función de las variables y finalizando con el valor del mensurando  $y$  y su incertidumbre expandida  $U$  con un factor de cobertura  $k(=2)$  al 95.45% de probabilidad de cobertura.

Este proceso se puede resumir así: a partir de la generación de una población de variables aleatorias de entradas con distribución gaussiana, se genera una población normal del mensurando y se calcula su incertidumbre.



#### IV.9.2.1 Principio de la técnica simulación Monte Carlo (SMC)

La técnica de Monte Carlo está inspirada en los juegos de azar (poker), y se le ha denominado Monte Carlo por la capital de Mónaco, donde existen los famosos casinos del Principado. Esta técnica se resume en las siguientes etapas:

- Seleccionar el número de dígitos de decimales significativos  $n_{dig}$  de la incertidumbre, generalmente 1 o 2.
- Seleccione  $N=10^4$ .
- Seleccione  $h=1$ , indicando la primer cálculo de simulación MCM.
- Ejecute la simulación de Monte Carlo según el algoritmo de la figura 5 para  $N$  seleccionado.
- A partir de los  $N$  valores de  $y$  ( $y_1, \dots, y_N$ ) calcular el promedio de los  $N$  valores de  $y$ , designándolo  $y^{(1)}$ . Calcule la incertidumbre  $u_y^{(1)}$ , y los valores límites del intervalo de cobertura  $y^{(1)}_{inf}$ ,  $y^{(1)}_{sup}$  para 2.5% y 97.5% respectivamente.
- Si  $h=1$ , incrementar  $h$  en una unidad y regresar a la etapa d).
- Calcular el promedio  $y$  de los valores  $y^{(1)}, \dots, y^{(h)}$  y la desviación estándar asociada.
- De igual manera calcular los promedios de  $u(y)$ ,  $y_{inf}$  y  $y_{sup}$  desde 1 hasta  $h$ .
- Calcular la tolerancia numérica  $\delta$  asociada con  $u(y)$ .
- Si cualquiera de las siguientes condiciones  $2s_y$ ,  $2s_{u(y)}$ ,  $2s_{y_{inf}}$ ,  $2s_{y_{sup}}$  es mayor que  $\delta$  incremente  $h$  en una unidad y continúe con la etapa d).
- Una vez obtenida la estabilidad estadística, considere todos los valores del modelo  $h \times N$  para estimar  $y$ ,  $u(y)$ ,  $y_{inf}$ ,  $y_{sup}$ , para 95% de probabilidad.

#### IV.9.2.2 Procedimiento de la técnica Monte Carlo (SMC)

Existe un procedimiento para estimar la incertidumbre, que se presenta en el siguiente diagrama de flujo <sup>[10, 15,23]</sup>.

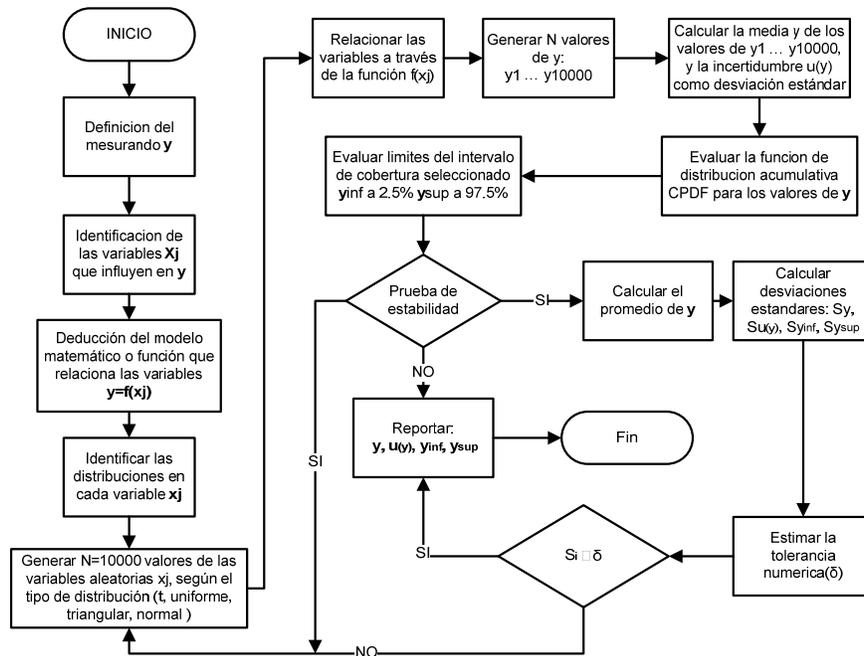


Figura.7. Diagrama de flujo que describe el método adaptativo de Monte Carlo para estimar el valor más probable del mesurando  $y$ , su incertidumbre  $u_y$ , y los valores extremos inferior ( $y_{inf}$ ) y superior ( $y_{sup}$ ) del intervalo de confianza o cobertura para un 95%.

Conociendo el valor  $S_y$  se puede reportar el intervalo de confianza:  $y \pm S_y$ .

#### IV.9.3 Aplicación del programa simbólico MAPLE 12 en la determinación de la Incertidumbre

Maple es un programa matemático de propósito general capaz de realizar cálculos simbólicos, algebraicos y de álgebra computacional. Fue desarrollado originalmente en 1981 por el Grupo de Cálculo Simbólico en la Universidad de Waterloo en Waterloo, Ontario, Canadá.

Su nombre no es una abreviatura ni un acrónimo, sino que se debe a que Maple fue hecho en Canadá, cuya bandera tiene una hoja de arce (*maple* en inglés).

A través de software Maple versión 12 se reducen y se hacen más simples los cálculos de incertidumbre analíticas.



## V. PARTE EXPERIMENTAL

### V.1 Equipos y Materiales

- 1) Horno WBT Binder
- 2) Desionizador de agua, LAB-ION Leitfähigkeitsmessgerät  $\mu\text{S}/\text{cm}$
- 3) Balanza analítica sartorius GMBH gottingen (AC 210S),  $d = 0.001 \text{ g}$
- 4) pHmetro TACUSSEL “LPH230T”, resolución  $0.01\text{pH}$  ( $1\text{mv}$ ), precisión  $0.01\text{pH}$  ( $\pm 1\text{mv}$ ), Drift  $< 3\text{mv}$ .
- 5) Electrodo de vidrio combinado con uno de Ag-AgCl.
- 6) Potentiostatic / Galvanostatic Radiometer / Copenhagen PGP 201
- 7) Registrador Sefram X-Y
- 8) Electrodo de Calomel Saturado. La solución de KCl tiene una concentración de  $3\text{M}$ .
- 9) Electrodo de platino RADIOMETER/COPENHAGEN
- 10) Electrodo de disco giratorio con punta de platino TACUSSEL EDI 101 T
- 11) Agitador magnético fisher scientific
- 12) Placa de calentamiento fisher scientific
- 13) Bureta:  $25 \pm 0.06 \text{ ml}$
- 14) Pipetas serológica pyrex capacidad:  $1 \pm 0.02 \text{ ml}$ ,  $5 \pm 0.15 \text{ ml}$ ,  $10 \pm 0.3 \text{ ml}$
- 15) Balones de aforo pyrex capacidad:  $100 \pm 0.08 \text{ ml}$ ,  $250 \pm 0.12 \text{ ml}$ ,  $500 \pm 0.2 \text{ ml}$
- 16) Beakers pyrex: 10, 50, 100, 250, 500, 1000 ml
- 17) Embudos de vidrio
- 18) Vidrio de reloj
- 19) Pipetas pasteurs
- 20) Filtro de fibra de vidrio



- 21) Espátula
- 22) Pizetas
- 23) Termómetro
- 24) Agitador Magnético.
- 25) Magneto
- 26) Computadora equipada con el programa de cálculo simbólico MAPLE11.

## V.2 Reactivos

- 1) Agua desionizada ( $H_2O$ )
- 2) Mercurio certificado ACS
- 3) Ácido Sulfúrico, grado traza de metales  $H_2SO_4$  (94-98%), MERCK
- 4) Ácido Nítrico, grado traza de metales,  $HNO_3$  (69%), MERCK
- 5) Etilendiamintetracético disódico dihidratado [EDTA ( $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$ )] de pureza de  $100 \pm 1\%$ , MERCK
- 6) Acetona, grado analítico, MERCK
- 7) Solución estándar de cobre de concentración  $1000 \pm 1$  certificado trazable al NIST
- 8) Disolución tampón pH 4.00 a  $25^\circ C$ , Fisher. Valor nominal pH  $4.01 \pm 0.02$  a  $25^\circ C$ , Incertidumbre:  $U \leq \pm 0.02$  pH a  $25^\circ C$ , para un factor de cobertura de  $K=2$   $P=95\%$ .
- 9) Disolución tampón pH 7.00 a  $25^\circ C$ , Fisher. Valor nominal pH  $7.00 \pm 0.02$  a  $25^\circ C$ . Incertidumbre:  $U \leq \pm 0.02$  pH a  $25^\circ C$ , para un factor de cobertura  $K=2$   $P = 95\%$
- 10) Solución de Amoníaco concentrado ( $NH_4OH$ ) al 29%.
- 11) Hidróxido de Sodio ( $NaOH$ )
- 12) Urea ( $(NH_2)_2CO$ )
- 13) Nitrato de Amonio ( $NH_4NO_3$ )



## V.3 Procedimientos

### V.3.1 Preparación de soluciones

#### V.3.1.1 Procedimiento para la preparación de soluciones utilizadas en Voltamperometría Cíclica.

##### V.3.1.1.1 Preparación de solución de Acido Nítrico 0.1M

Se añadieron 610  $\mu\text{L}$  de Acido nítrico concentrado grado trazas de metales (69%) en un matraz volumétrico y se llevo hasta la marca de aforo con agua desionizada.

##### V.3.1.1.2 Preparación de solución de Cobre a diferentes concentraciones

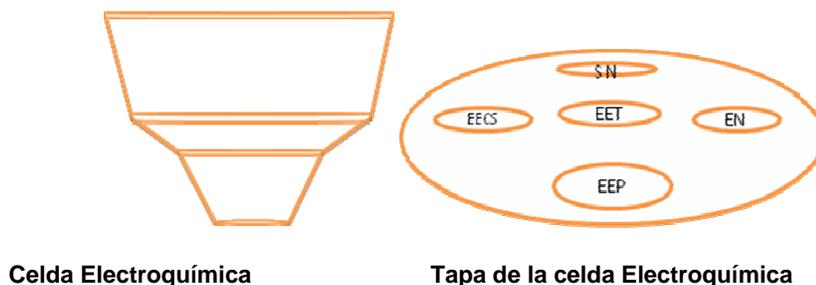
Se tomaron diferentes volúmenes del estándar de cobre certificado de concentración de 1000 ppm  $\pm$  1%, agregando como electrolito 610  $\mu\text{L}$  de Acido Nítrico concentrado grado traza de metales (69%) diluyéndolos en un balón de 100 mL (con tolerancia  $\pm$ 0.08 mL) hasta la marca de aforo. Los volúmenes de cobre tomados se muestran en la siguiente tabla:

Tabla.3. Volúmenes de cobre tomados de la solución de referencia certificada.

Volumen de estándar de cobre Certificado(mL)	Volumen de Acido nítrico $\mu\text{L}$ concentrado(69%)	Concentración de Cobre en la solución(M)
1.85	610	2.91E-4
3.60	610	5.67E-4
6.36	610	1.00E-3
8.50	610	1.34E-3
11.5	610	1.81E-3
15.5	610	2.44E-3



### V.3.1.1.3 Preparación de la celda electroquímica Utilizada.



Celda Electroquímica

Tapa de la celda Electroquímica

Figura.8. Figura de la celda electroquímica indicando las posiciones de los electrodos utilizados, así como las entradas y la salida del nitrógeno.

La celda electroquímica constaba de una tapa de 5 orificios donde fueron colocados;

- Entrada  $N_2$  ultrapuro (EN), el  $N_2$  se inyectaba directamente dentro de la solución y antes de llegar a la celda pasaba por 2 lavados para depositar cualquier impureza.
- Salida de nitrógeno gas (SN), el nitrógeno inyectado dentro de la solución provocaba la remoción del  $O_2$  presente y salía junto con el  $N_2$ .
- Electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia (EER), el electrodo se conecto a la salida del electrodo de referencia del Potenciostato.
- Electrodo de platino RADIOMETER/COPENHAGEN la cual fue utilizado como ánodo (EEP), el electrodo se conecto a la salida del electrodo auxiliar del Potenciostato.
- Electrodo de disco giratorio de platino TACUSSEL EDI 101 T utilizado como Cátodo (EET), este electrodo se conecto a la salida del electrodo de trabajo del Potenciostato. Dentro de la celda se coloco un agitador magnético para agitar la solución.



#### *V.3.1.1.4 Condiciones del Potenciostato y del registrador de señal*

Se conectó el registrador X-Y conectando la salida de Potencial (E) del Potenciostato a la entrada del eje X del registrador y la Salida de (I) del Potenciostato a la entrada del eje Y. El registrador se estableció a las siguientes condiciones:

Eje X= 25 mV, 1mV/cm, B. Eje Y= 10 mV, 0.4 mV/cm, B.

El Potenciostato se trabajo con una sensibilidad de 100  $\mu$ A y 25 mV/seg.

#### ***V.3.1.2 Procedimiento para la preparación de soluciones utilizadas en Electrogravimetría.***

##### *V.3.1.2.1 Preparación de solución de Acido sulfúrico 1:1 (V/V)*

Se añadieron 50 mL de Acido Sulfúrico concentrado grado trazas de metales (pureza= 94-98%) a matraz volumétrico de 100 ml y se llevo hasta la marca de aforo con agua desionizada.

##### *V.3.1.2.2 Preparación de solución de Acido Nítrico 2:1 (V/V)*

Se añadieron 66.6 mL de ácido nítrico concentrado grado trazas de metales (69%) en un matraz volumétrico y se llevo hasta la marca de aforo con agua desionizada.

#### ***V.3.1.3 Procedimiento para la preparación de soluciones utilizadas en Potenciometría.***

##### *V.3.1.3.1 Preparación de solución de EDTA 0.1 M*

Se pesaron 18.6121 g de EDTA di-sódico di-hidratado (Pureza=100 $\pm$ 1%) en una balanza analítica, luego se transfirieron a un matraz volumétrico de 500 mL y se llevó con agua desionizada hasta la señal de aforo.



#### *V.3.1.3.2 Preparación de solución de EDTA 0.05M*

Se tomaron 50 ml de EDTA 0.1 M (solución V.3.1.3.1) transfiriéndose en un matraz volumétrico de 100 mL y se llevó hasta la marca de aforo.

#### *V.3.1.3.3 Preparación de solución de Hidróxido de Sodio (NaOH) 2.0 mol/L.*

Se pesaron 7.9994 g de NaOH y se disolvieron en un matraz volumétrico de 100 mL y se llevo hasta la marca de aforo.

#### *V.3.1.3.4 Preparación de solución de EDTA-Hg 0.005 M*

Se pesaron 0.3319 g de Hg (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y se transfirieron a un matraz 100 mL agregando 10 ml de EDTA 0.1 M (solución V.3.1.3.1) y 0.5 ml de NaOH 2.0 N (solución V.3.1.3.3) y se llevo con agua desionizada hasta la señal de aforo.

### **V.3.2 Voltamperometría Cíclica**

#### ***V.3.2.1 Procedimiento para el estudio del dominio de electroactividad de el electrolito soporte (Acido Nítrico 0.1M)***

Se adicionaron los 100 ml de Acido Nítrico 0.1 M (Solución **V.3.1.1.1**) en la celda electroquímica, se accionó el interruptor de encendido del potencióstato y se mantuvo la agitación constante en la celda, se seleccionaron los rangos de potencial y se realizaron los voltamperogramas cíclicos. Los voltamperogramas se realizaron en sentido Catódico.

#### ***V.3.2.2 Procedimiento para el estudio de la reducción del cobre(II)***

Se realizó igual al procedimiento de **V.3.2.1** utilizando las soluciones preparadas en **V.3.1.1.2**.



### V.3.3 Electrogravimetría

#### *V.3.3.1 Procedimiento para la preparación de los electrodos de malla de platino*

Primeramente se limpió el cátodo (electrodo de platino) con ácido nítrico 2:1 en caliente durante 5 minutos con el objetivo de remover la materia orgánica, la grasa y las trazas de cobre presentes. Luego se enjuaga con agua de grifo y después con agua desionizada.

Seguidamente se sumergió el cátodo (electrodo de platino) en un beaker de 250 mL conteniendo acetona o alcohol etílico.

Posteriormente se colocó el electrodo en un vidrio de reloj y se secó en el horno a 110 °C por un periodo entre 5 a 10 minutos. Luego se enfrió transfiriendo el vidrio de reloj con electrodo a un desecador y se procedió a pesar el electrodo en una balanza analítica anotando el resultado.

A continuación se realizó el mismo procedimiento de lavado y secado para el ánodo exceptuando el procedimiento de pesado.

#### *V.3.3.2 Procedimiento para la disolución de la muestra (alambre de cobre)*

En una balanza analítica se pesaron 1.0108 g de muestra de alambre de cobre (PHELPS DODGE THHN OR THWN 12 AWG (3.32 mm) GAS AND OIL RES II) y se transfirió a un beaker de 250 mL, luego en una campana (para extraer vapores) se le adicionaron 10 mL de ácido nítrico grado trazas de metales al 69 % y se tapó el beaker con un vidrio de reloj.

La solución resultante se calentó dentro de la campana hasta que se completó la disolución de la muestra, se enfrió y se añadieron 10 ml de ácido sulfúrico 1:1, seguidamente se continuó con el calentamiento hasta producir vapores densos de trióxido de Azufre.



Posteriormente se dejó enfriar la solución y se diluyó hasta 90 ml con agua desionizada, procediendo a filtrar utilizando papel filtro de porosidad mediana, el filtrado fue recogido en un beaker de 250 ml, el papel filtro fue lavado con 3 porciones de 5ml de agua desionizada y finalmente se guardó la solución para la electrodeposición.

#### *V.3.3.3 Procedimiento para la electrodeposición de la muestra de cobre*

A la solución preparada en V.3.2.3 conteniendo el cobre a depositar, se le añadió 1 ml de ácido nítrico concentrado al 69% (La solución que se va a electrolizar no debe contener más de 1 ml de ácido nítrico concentrado por cada 100 ml de solución). Seguidamente se agregaron 1.0120 gramos de Nitrato de Amonio y 0.4009 gramos de Urea y se colocó dentro del beaker un magneto para agitar más adelante.

Posteriormente se colocó beaker conteniendo todo lo antes mencionado sobre un agitador magnético y se ubicaron los electrodos de malla de platino dentro de la solución para luego realizar las conexiones correspondientes en el aparato electrolítico “colocando el electrodo pequeño (ánodo) dentro del grande (cátodo)”, asegurando que los electrodos no estuvieran en contacto en ningún momento.

A continuación se colocó un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) dentro del ánodo y observando que  $\frac{1}{4}$  del cátodo estuviera fuera de la solución. Se verificó que el cátodo estuviera conectado en la entrada del electrodo de trabajo, y el ánodo en la entrada del electrodo auxiliar, el electrodo de referencia se conectó en la entrada del electrodo de referencia del potencióstato.



Se encendió el Potenciostato y se ajusto a los siguientes parámetros:

E libre = ? mV (varía según la concentración de cobre en la celda)

Modo: Potenciostato

Vint = -230 mV

Rango de corriente= Automático

Rango de corriente=1 A

Se inicio la agitación y se inició la electrólisis, se midió con un voltímetro el potencial entre el ánodo y el cátodo. Se electrolizó la solución hasta que el color azul del cobre desapareció totalmente y se midió el tiempo que tardo la electrodeposición, la cual fue de 1 Hora.

Cuando se observó la decoloración total de la solución se añadió agua desionizada hasta tapan el cátodo y se electrolizó durante 15 minutos más para observar si todavía se depositaba cobre y de esta manera saber si la electrodeposición había terminado.

#### *V.3.3.4 Procedimiento para calcular los mg de cobre depositado*

Se detuvo la agitación y sin detener la electrolisis se retiró el beaker dejando los electrodos al aire libre, los cuales fueron lavados con agua desionizada, luego se detuvo la electrolisis y se desconectó el cátodo dejándolo sumergido en agua desionizada (en un beaker de 250 mL).

El cátodo fue retirado del agua desionizada y se sumergió en otro beaker de 250 ml conteniendo Acetona (también puede usarse Alcohol etílico).

Se retiró del beaker conteniendo la acetona y se colocó en un vidrio de reloj procediendo a secarlo en el horno a 110 °C por un tiempo no mayor de 5 minutos (para evitar la oxidación superficial del cobre). Se enfrió en un desecador y luego se pesó en una balanza analítica anotando el resultado.



Se calculo la cantidad de cobre que se deposito restando la masa del electrodo de platino con cobre depositado menos la masa del electrodo de platino antes de empezar la electrodeposición, los mg de cobre depositado se calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$\text{mg Cu} = \text{Peso del Catodo con cobre Depositado} - \text{Peso del Catodo Vacío} \quad (\text{Ec. 4})$$

#### V.3.3.5 Procedimiento para la elaboración del material de referencia de cobre

Después de conocer la cantidad de cobre depositado en el electrodo de platino se procedió inmediatamente a la elaboración del estándar.

En un beaker de 250 mL se agregaron 31 mL de HNO<sub>3</sub> concentrado grado trazas de metales al 69 % y se adiciono agua desionizada llevando la solución hasta 100 mL.

En una campana para extracción de vapores se procedió a sumergir el electrodo de platino con cobre depositado en el Beaker que contenía los 100 mL de la solución de Acido Nítrico y se dejo hasta su total disolución.

Se lavo el electrodo con agua desionizada recepcionando el lavado en el beaker para asegurarse de que no quedaran trazas de cobre.

Se transfirió la solución de Acido Nítrico con cobre a un balón de 1000 mL y se aforo con agua desionizada.

Se realizaron los Cálculos para determinar la concentración de la matriz de Acido Nítrico presente en el estándar preparado, tomando en cuenta el peso molecular y el % de pureza, La concentración de cobre se determino calculando los mg presentes en la solución.



### V.3.4 Potenciometría

#### *V.3.4.1 Procedimiento para la evaluación de la pureza del material de referencia interno*

La evaluación de la pureza del material de referencia interno se realizó por medio de una titulación potenciométrica, utilizando un electrodo de referencia de Calomel Saturado como electrodo de referencia y un electrodo de Gota de Mercurio como electrodo de trabajo. Primeramente se tituló un material de referencia certificado de cobre  $1000 \pm 1$  ppm de concentración y luego el material de referencia de cobre interno (Elaborado en el LATMP) a las mismas condiciones.

Para realizar la titulación primeramente se preparó la solución de cobre midiendo 5 ml del material de referencia con una pipeta serológica de 10 ml y se transfirió a un matraz volumétrico de 50 ml, se adicionó 5 ml de Hidróxido de Amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) al 29% para regular el pH entre 10 y 11 para que el EDTA no formara ningún ligando y se encontrara totalmente libre ( $\text{Y}^{4-}$ ). Luego se adicionaron 100  $\mu\text{L}$  de solución EDTA-Hg 0.005 M para estabilizar razonablemente el valor de la constante del mercurio, después se llevó el matraz volumétrico hasta la marca de aforo.

Se calibró un pH metro electrónico (Marca TACUSSEL, Modelo LPH 230T) con una solución buffer de 7.0 a la temperatura ambiente y se conectaron un electrodo de referencia de Calomel Saturado conectado a la terminal de electrodo de referencia y el electrodo de gota de Mercurio donde se introduce el electrodo de vidrio para medir pH. Se transfirió la solución a un beaker de 100 mL y se sumergieron los electrodos y un magneto, se encendió el agitador magnético para mantener constante la agitación y se accionó el control del potenciómetro (pH metro) a mV y se anotó el valor inicial, luego con una bureta de 25 mL llena de solución EDTA 0.05M y se procedió a la titulación leyendo los mV registrados al hacer adiciones de 0.5 mL de EDTA, hasta llegar aproximadamente a los 1 ml de solución de EDTA, después se adicionó de 0.1 ml hasta llegar a 1.5 ml, al estar



cerca del punto de equivalencia se añadió EDTA de 0.05ml hasta llegar a 1.8mL y se termino agregando de 0.5 ml hasta llegar a 4 ml.

Luego se calcularon los ml de EDTA equivalentes y se calculo la pureza del material de referencia interno (Ec. 5)



## VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### VI.1 Establecimiento de las condiciones experimentales para la electrodeposición por Voltamperometría Cíclica

#### VI.1.1 Estudio del dominio de Electroactividad

Para estimar el dominio de electroactividad se realizó un barrido voltamperométrico cíclico con ácido nítrico 0.1 mol/L en el rango de potencial de -335 mV hasta +1390 mV partiendo de un potencial libre de 548 mV.

Al realizar barrido hacia potenciales negativos se observó un pico (A) lo que significa que se adsorbe oxígeno de la solución y se adhiere en la superficie del electrodo de platino formando una capa de óxido de platino<sup>[8]</sup>, también se observa otro pico con mayor tamaño (B) indicando la reducción de esta capa de óxidos que se redisuelve nuevamente en la solución, además observamos que en (C) se da la adsorción de hidrógeno en el electrodo que en (D) se oxida el hidrógeno adsorbido. Además con este voltamperograma se identificó la barrera Oxidación-Reducción del agua, donde el Hidrógeno se empieza a reducir en -300mV y el Oxígeno se empieza a oxidarse en 1250mV.

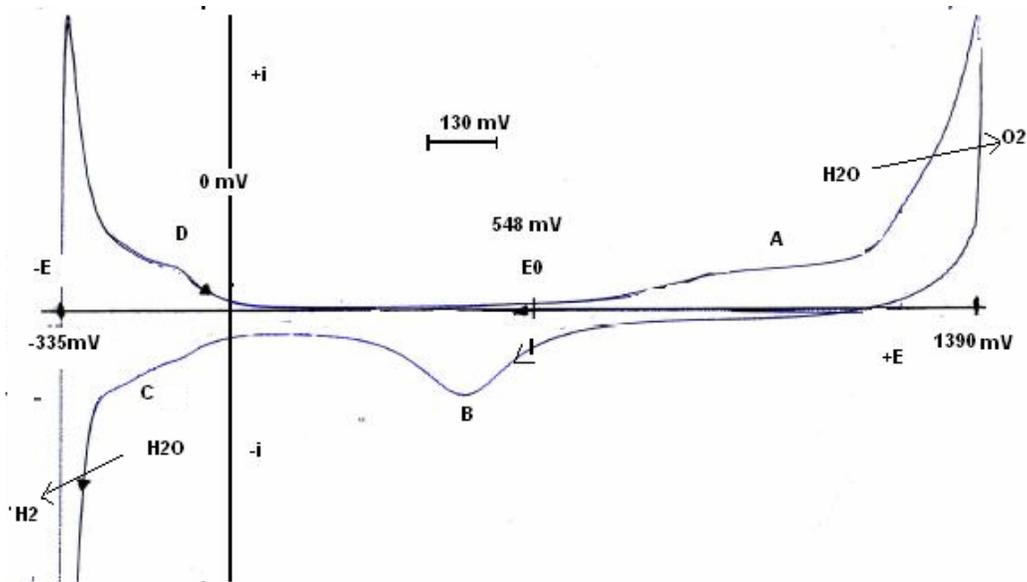


Figura 9. Barrido anódico de una solución de  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L a 25mV/seg y un rango de corriente de 100  $\mu\text{A}$  y límites de potencial de 1390 mV a -335mV.

Para verificar el efecto de las especies encontradas en el dominio de electroactividad (ver figura 9) se realizó un Voltamperograma en sentido catódico (ver figura 1 de anexo) y en sentido anódico (ver figura 2 de Anexo) y nos confirma el efecto causado por la adsorción del oxígeno en el electrodo de platino ya que el pico B disminuye su tamaño por la reducción menor de oxígeno adsorbido en el electrodo. Al realizar el barrido catódico y anódico sin retorno se observa que no hay mucha influencia en la adsorción de hidrógeno (ver figura 3 de anexo) y adsorción de Oxígeno (ver figura 4 de anexo). En ambos casos existe también una corriente capacitiva.

### VI.1.2 Estudio del potencial de Reducción del Cobre

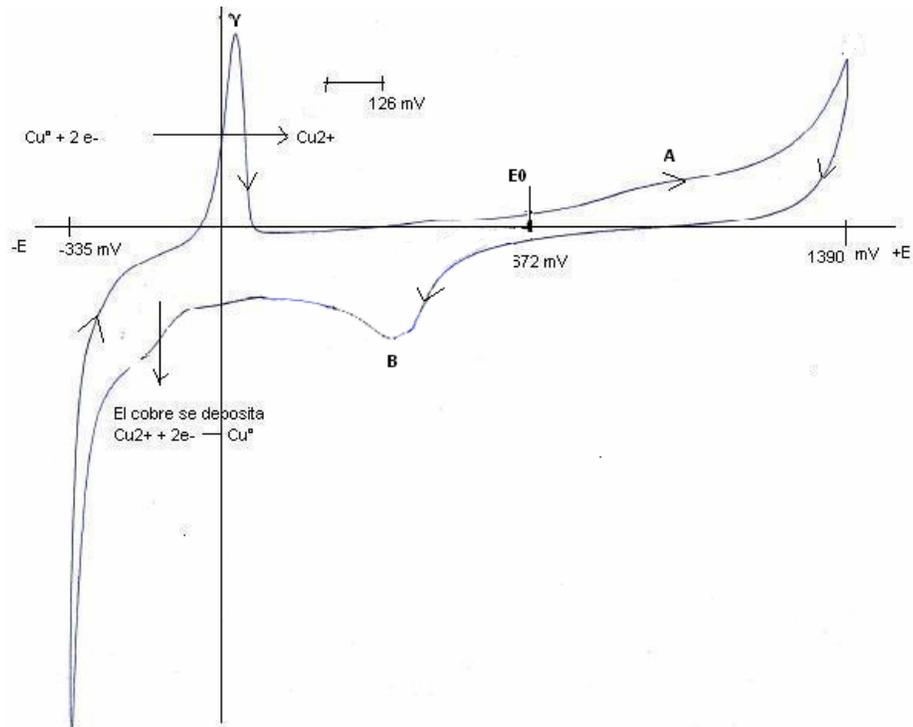


Figura.10. Barrido voltamperometrico catódico cíclico de una solución de cobre II  $10^{-3}$  mol/L en  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L a 25mV/seg, un rango de corriente de 100  $\mu\text{A}$  y límites de electroactividad de 1390 mV a -335 mV

Después que observamos el comportamiento del electrolito soporte ( $\text{HNO}_3$  0.1M) se procedió a añadir Cobre (II) hasta alcanzar una concentración de  $10^{-3}$  M y se pudo ver cuando el barrido es en sentido catódico partiendo del potencial libre ( $E_0$ ) 672mV, un pequeño pico que es el de cobre reducido que aparece en potenciales negativos para luego sufrir la oxidación al regreso del ciclo en un potencial positivo de 36 mV (Y). También se observó que aparece en (A) una adsorción de oxígeno que se reduce en (B) (ver figura 10). En el voltamperograma con barrido anódico (ver figura de anexo 5) se observa el mismo comportamiento. Además, se pudo apreciar que el potencial de reducción del cobre es de -230 mV.



Para confirmar el potencial de reducción de cobre se realizó un barrido con una solución de  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L para el dominio de electroactividad (ver figura 6 de Anexo) se aumento poco a poco la concentración de cobre (II) ( ver figuras 7,8,9,10 y 11 de anexo) y se observa el pico de reducción del cobre poco definido debido a la deposición sobre el platino. Pero se observa un pico muy intenso de oxidación del cobre a potenciales cerca de +100 m. El potencial que puede seleccionarse para la electrogravimetría es de aproximadamente -200 mV a -300 mV. Esta zona está cerca de la barrera de reducción del protón. Es necesario el control del potencial catódico para obtener buena eficiencia de la corriente y buen depósito del cobre sobre el platino.

### VI.1.3 Diagrama Potencial – pH experimentales del cobre II

Los valores del diagrama de pourbaix (figura 11) fueron trazados con respecto a los resultados obtenidos en los voltamperogramas cíclicos (ver anexo fig. 1 a fig. 11) y en la escala del electrodo de calomel saturado.

El límite de oxidación del agua aumentó de 0.98 V a 1.25 V con respecto al electrodo de calomel saturado, es decir que la sobretensión del oxígeno fue de aproximadamente 270 mV.

El límite de reducción del hidrogeno se encuentra en -0.3V siendo un poco más negativo que el termodinámico -0.245V. Esto nos indica una sobretensión del hidrógeno de -55 mV. Los límites de oxidación y reducción del agua en medio ácido (0 a  $\text{pH} < 1$ ) tienen un rango más amplio de potencial y por lo tanto mejora la electrodeposición del cobre. El cobre II se reduce a cobre metálico en - 200 mV a pH ácido. Es decir a casi 300 mV de desviación del potencial termodinámico. En la figura 11 se observa el potencial de reducción real (línea punteada). Este potencial considera la caída óhmica, la sobretensión y la polarización del electrodo de platino.

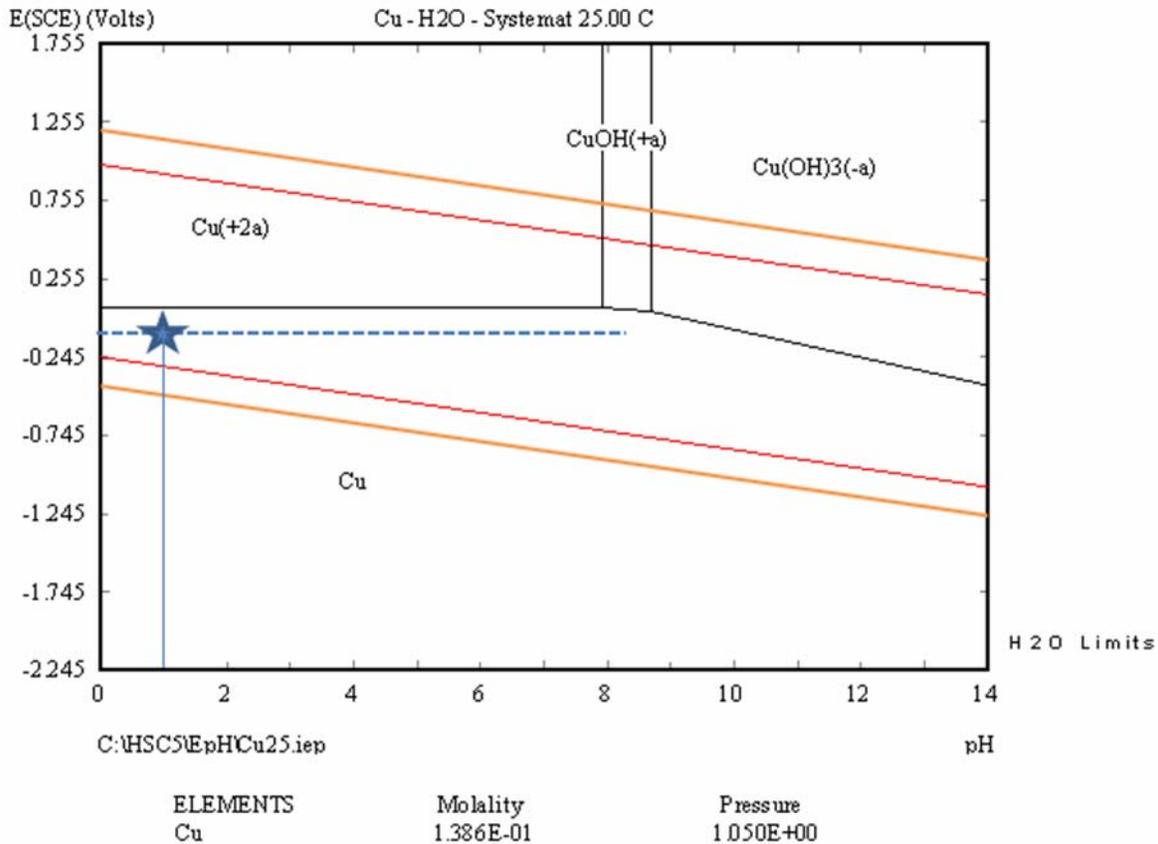
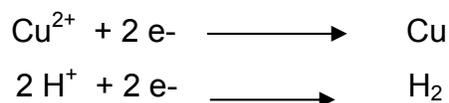


Figura 11. Diagrama E-pH del cobre II con valores experimentales para la reducción a Cu<sup>0</sup>

## VI.2 Electrodeposición y elaboración del estándar de cobre II

Para realizar la electrodeposición, el potencial catódico impuesto debe ser menor a -300 mV y mayor a -200 mV. Esto se deduce del estudio preliminar de voltamperometría cíclica. Se efectuó un experimento de prueba, realizando la electrodeposición de cobre al potencial de -300 mV. Con este estudio preliminar se pudo observar la deposición del cobre Cu<sup>0</sup> de color rojizo sobre la malla de platino, pero además se observó un desprendimiento de Hidrogeno gaseoso (H<sub>2</sub>), lo cual indica que a ese mismo potencial se reducen los iones H<sup>+</sup>. Esto hacia que la eficiencia fuera baja y por lo tanto el tiempo de la electrodeposición fuera más tardado. Las reacciones que ocurren son las siguientes (reacción 8 y 3):



Este comportamiento lo explican los voltamperogramas de las figuras 5 y 6. Por lo tanto, al ver las distintas limitaciones que ocurrían en el proceso se procedió a buscar condiciones que mejoraran la eficiencia y la deposición en el cátodo. Se procedió a aumentar el potencial de electrolisis a -230 mV y a controlar el potencial catódico con un voltímetro, los resultados obtenidos fueron los esperados, la electrodeposición fue exitosa ya que se pudo observar que el cobre se depositaba en el cátodo sin la formación de burbujas ( $\text{H}_2$ ), lo que implica que la corriente fue utilizada eficientemente.

La cantidad de Cobre depositado fue calculada por diferencia masa entre el electrodo con el depósito y el peso del electrodo platino antes de la deposición. El resultado fue de 0.9690. La muestra de alambre que se utilizó pesó: 1.018 g. Efectuando el cálculo se encontró que el contenido de cobre en la muestra fue 96.8646 % de cobre.

#### *Solución de referencia de cobre (II)*

El estándar de cobre se elaboró siguiendo minuciosamente los procedimientos (ver **V.3.3.5**) llegando a obtener una solución (de color verde pálido) con una concentración de cobre (II) de 969 mg/L y con una matriz de ácido nítrico 0.5093 mol/L.



### VI.3 Evaluación Potenciométrica de la pureza de la solución de cobre (II) y su incertidumbre asociada.

#### VI.3.1 Evaluación de la Pureza del Material de Referencia de Cobre elaborado internamente en el laboratorio (MRI)

Para evaluar la pureza del cobre obtenido por electrogravimetría, se utilizó la valoración potenciométrica con EDTA, tomando como referencia una solución cobre certificado (MRC), trazable con NIST. Los resultados de las valoraciones de los estándares (MRC y MRI) (ver **V.3.4.1**) se pueden ver en la tabla 4, en la cual se pueden ver los volúmenes de EDTA en el punto final, obtenidos a partir de la segunda derivada de cada una de las curvas de valoración potenciométricas. (Ver figuras 14 y 17 de Anexo).

Tabla 4 Volumen de EDTA utilizada en la titulación del MRC y MRI.

	mL EDTA con MRI	mL EDTA con MRC
	1.6140	1.664
	1.6080	1.665
	1.6120	1.660
	1.6130	1.666
	1.6110	1.662
Promedio	<b>1.6116</b>	<b>1.6634</b>

Para realizar el cálculo de la pureza se utilizaron los promedios de los volúmenes equivalentes para los estándares y se introdujeron al modelo matemático (Ec.5), dando como resultado 99.9854 % de pureza.



### VI.3.2 Estimación de la Incertidumbre asociada al cálculo de la pureza del material de referencia elaborado

#### VI.3.2.1 Estimación de la incertidumbre por la metodología GUM ISO 1995

- *Definición del mensurando e identificación de las variables que influyen en el mensurando.*

El mensurando es el porcentaje de pureza del material de referencia interno de cobre (II) simbolizado por la letra P en unidades % (masa/masa). De acuerdo al procedimiento antes descrito, las variables que influyen en el mensurando son las siguientes: a) la concentración del material de referencia certificado de cobre II; b) el volumen de la alícuota de solución de material de referencia interno de cobre II; volumen de EDTA gastado en la titulación del material de referencia interno de cobre II; volumen de disolución del cobre depositado en el cátodo de platino; volumen de la alícuota de solución de material de referencia certificado de cobre II; volumen de EDTA gastado en la titulación del material de referencia certificado de cobre II; masa de cobre depositada en el cátodo de platino. En la tabla 5 se especifican las variables con sus valores y la simbología utilizada.

- *Modelo Matemático*

En la ecuación 5 se presenta el modelo matemático deducido del proceso analítico (ver figura 18 en anexo), para calcular la pureza del estándar de referencia interno de cobre (II), la cual relaciona las variables de la tabla 5.

$$P = \frac{C_{r1} * V_{r1} * V_{yi} * V_{S1}}{V_{yr} * V_{il} * W_0} * 100 \quad (\text{Ec. 5})$$



Tabla.5. Variables que influyen en el mensurando P

Variable $x_i$	Valor $x_i$	Especificación	unidades
$C_{r1}$	1000	Concentración del material de referencia certificado de cobre II	mg/L
$V_{r1}$	5	volumen de la alícuota de solución de material de referencia certificado de cobre II	mL
$V_{Yi}$	1.6116	volumen de EDTA gastado en la titulación del material de referencia interno de cobre II	mL
$V_{s1}$	1	volumen de disolución del cobre depositado en el cátodo de platino	L
$V_{yr}$	1.6634	volumen de EDTA gastado en la titulación del material de referencia certificado de cobre II	mL
$V_{i1}$	5	el volumen de la alícuota de solución de material de referencia interno de cobre II	mL
$W_0$	969	masa de cobre depositada en el cátodo de platino	mg
P	?	Pureza del material de referencia interno de cobre II	%

- Identificación de los componentes de la incertidumbre

Los componentes de la incertidumbre para cada variable del modelo se muestran en el diagrama causa y efecto de la figura 16.

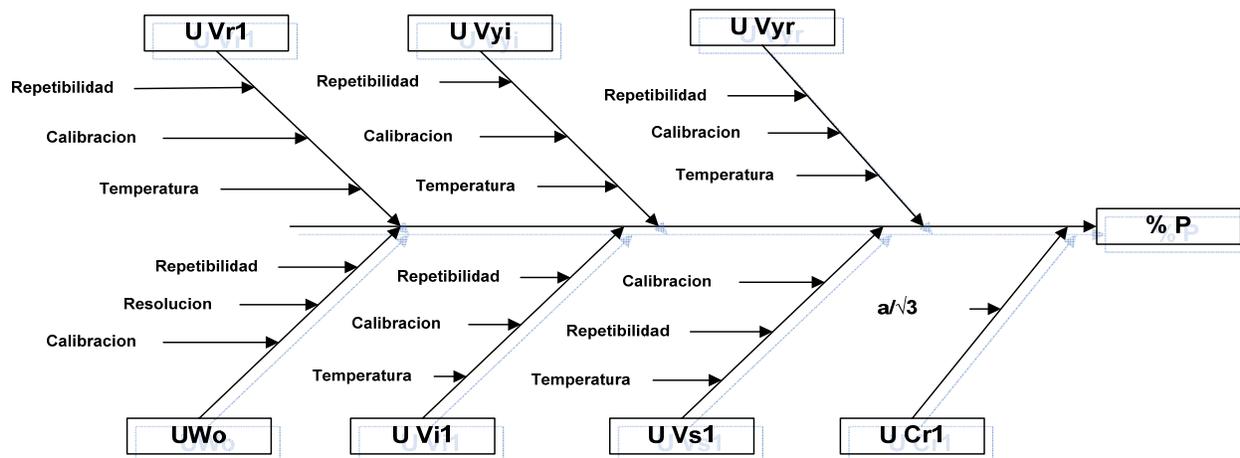


Figura.16. Diagrama de causa y Efecto de las fuentes de la incertidumbre.



- *Cuantificación de los componentes de la incertidumbre*

A continuación se presentan los cálculos de las incertidumbres de las variables del modelo.

**a) Incertidumbre en el peso del depósito de cobre en el cátodo de platino ( $u_{w0}$ )**

Para calcular la incertidumbre en la medición del peso se tomaron datos de la balanza tales como;

- La **resolución** especificada por el fabricante la cual es de 0.0001g
- La **repetibilidad** calculada por medio de la desviación estándar dividida entre el número de repeticiones de peso (ver tabla 5 de anexos)

La ecuación para calcular la incertidumbre en la pesada del depósito de cobre sobre el cátodo es igual a:

$$U_{W_0} = \sqrt{u_{\text{Resolución}}^2 + u_{\text{repetibilidad}}^2} = \sqrt{\left(\frac{d}{2\sqrt{3}}\right)^2 + 2\frac{s^2}{n}} \quad (\text{Ec. 6})$$

La resolución sigue distribución rectangular. Aplicando la ecuación 6 se obtiene el valor de la incertidumbre en la pesada:

$$u_{w0}=0.000159$$

**b) Incertidumbre de la concentración de la Concentración de la solución de referencia certificada de cobre II ( $u_{cr1}$ )**

La incertidumbre de la concentración de la solución de referencia certificada se calcula a partir de intervalo de confianza declarado en el certificado. Como no especifica la forma en que se evaluó la incertidumbre asociada, se asume que sigue una distribución rectangular.

El certificado declara que la concentración de la solución de referencia de cobre es:

$$(1000 \pm 1) \text{ mg/L}$$



La incertidumbre estándar de la concentración de la solución de referencia se obtiene dividiendo 1 entre la raíz cuadrada de 3:

$$u_{Cr1} = \sqrt{\frac{1}{\sqrt{3}}} = 0.57735 \text{ mg/L}$$

**c) Incertidumbre en las medidas de Volumen ( $u_{vi}$ )**

La incertidumbre en la medición de volumen a partir de volumétricos calibrados, se calcula tomando en cuenta tres componentes: la desviación estándar de calibración, la incertidumbre del fabricante y la incertidumbre debido al efecto que tiene la variación de la temperatura ambiental sobre la expansión de los líquidos. La ecuación para el cálculo de  $u_{vi}$  es la siguiente:

$$u_{vi} = \sqrt{u_{Calibración}^2 + u_{repetibilidad}^2 + u_{Temperatura}^2} = \sqrt{\left(\frac{a}{\sqrt{6}}\right)^2 + \frac{s^2}{n} + \left(\frac{V\alpha}{\sqrt{3}}\left(\frac{\Delta T}{2}\right)\right)^2} = \quad (\text{Ec.7})$$

Las especificaciones y valores de esta ecuación están en la tabla 5 de anexo. Los volumétricos siguen una distribución triangular y los resultados del cálculo de las incertidumbres son las siguientes:

$$u_{vr1} = 0.016727$$

$$u_{vyi} = 0.024518$$

$$u_{vs1} = 0.000288$$

$$u_{vyr} = 0.024520$$

$$u_{vi1} = 0.017091$$

- *Cálculo de los coeficientes de sensibilidad*

En el cálculo de las incertidumbres los redondeos intermediarios pueden provocar grandes imprecisiones en el resultado final. Se utilizó el software de cálculo simbólico Maple 11 para obtener mayor precisión en los cálculos.



Estos coeficientes se calculan a partir de la derivada parcial de la función del modelo  $f$  con respecto a cada una de las variables  $x_i$  representadas en la ecuación

$$C_{xi} := \frac{\partial}{\partial x_i} f; \quad (\text{Ec. 8})$$

A continuación se detalla el cálculo para encontrar el coeficiente de sensibilidad de todas las variables:

Primeramente se escribe la función que es el modelo matemático (Ec.5):

$$P := \frac{Cr1 * Vr1 * Vyi * Vs1}{Vyr * Vi1 * Wo} * 100;$$

El resultado que se obtiene es el siguiente:

$$P := \frac{C_{r1} \cdot V_{r1} \cdot V_{Yi} \cdot V_{s1} \cdot 100}{V_{Yr} \cdot V_{i1} \cdot W_0}$$

Luego según la ecuación 8, se escribe la derivada con respecto a P de la siguiente forma:

$$CC_{r1} := \frac{\partial}{\partial C_{r1}} P;$$

El resultado obtenido es el siguiente:

$$\frac{100 V_{r1} V_{Yi} V_{s1}}{V_{Yr} V_{i1} W_0}$$

De la misma manera se evaluaron los coeficientes de sensibilidad para cada una de las variables del modelo (ver en Anexo X.3.4).

Luego se le asignan los valores a cada una de las variables se obtienen los resultados numéricos de  $c_{xi}$  las cuales se observan en la tabla 6 del presupuesto de la incertidumbre.



Tabla.6. Presupuesto de las incertidumbres en la medición de la pureza del material de referencia interno.

Fuente de incertidumbre	$\mu_{xi}$	$c_{xi}$	$c_{xi} * \mu_{xi}$	$c_{xi}^2 * \mu_{xi}^2$
$C_{r1}$	0.577350	0.099985	0.057727	0.003332
$V_{r1}$	0.016727	19.997089	0.334490	0.111884
$V_{Yi}$	0.024518	62.041105	1.521135	2.313853
$V_{s1}$	0.000288	99.985445	0.028829	0.000831
$V_{yr}$	0.024520	-60.109081	-1.473888	2.172345
$V_{i1}$	0.017091	-19.997089	-0.341776	0.116811
$W_0$	0.000159	-0.103184	-0.000016	0.000000
Suma				4.719056

- *Estimación de la incertidumbre combinada*

Para calcular la incertidumbre en la determinación de la pureza del material de referencia interno de cobre, se aplica la ley de propagación de la incertidumbre (ver Anexo inciso X.3.3) al modelo matemático representado en la ecuación (5); si se admite que no existen variables correlacionadas la expresión es la siguiente:

$$u_P = \sqrt{\sum (c_{xi} * u_{xi})^2}$$

El cálculo es simple si se extraerle la raíz cuadrada a la suma de los ( $c_{xi}^2 * \mu_{xi}^2$ ) de la tabla 6 del presupuesto de la incertidumbre.

$$u_P = \sqrt{4.719056} = 2.172339$$

La incertidumbre estándar relativa como porcentaje (ISR%) puede calcularse según la expresión siguiente:

$$ISR \% = \frac{u_P}{P} * 100$$



Donde  $y = f(P)$  y se obtiene sustituyendo el valor de las variables en el modelo matemático de la ecuación 5 de esta forma la ISR es:

$$ISR \% = \frac{2.172339}{99.98} * 100 = 2.172773$$

Este valor representa poca precisión del MRI, si se toma en cuenta que la incertidumbre relativa del material certificado MRC es del 0.1%. Por lo tanto, es necesario realizar un análisis de las contribuciones de cada una de los componentes de la incertidumbre para ver la factibilidad experimental de poder reducir la incertidumbre estándar relativa. El diagrama de Pareto con una significancia 90:10, es de gran utilidad para actuar sobre las variables que tienen mayor influencia en la incertidumbre del mensurando.

- *Índice de contribución de los componentes de la incertidumbre y diagrama de pareto*

La contribución de cada variable a la incertidumbre del porcentaje de pureza del material de referencia interno de cobre II se evalúa con el índice de contribución expresado en porcentaje según la ecuación siguiente:

$$Ind \% = \frac{|c_{xi}| * u_{xi}|}{\sum |c_{xi}| * u_{xi}|} * 100 \quad \text{Ec.9}$$

Esta ecuación es equivalente al índice de contribución establecido en la guía de la expresión de la incertidumbre de la EURACHEM <sup>[24]</sup>. Los resultados del cálculo utilizando la ecuación 9 se presentan en la tabla 9. En esta tabla también se representan los resultados de los índices acumulativos (Ind. acum.).



A partir de los datos de esta tabla se construye el diagrama de pareto representado en la figura 17.

Tabla.9. Índice de contribución de los componentes de la incertidumbre de los resultados de cálculo de pureza del material de referencia interno de cobre II.

Variable	Ind%	Ind. Acum.
$V_{Yi}$	40,4791	40,4791
$V_{yr}$	39,2218	79,7009
$V_{i1}$	9,0950	88,7958
$V_{r1}$	8,9013	97,6971
$C_{r1}$	1,5362	99,2333
$V_{s1}$	0,7663	99,9996
$W_0$	0,0004	100,0000

Al admitir como limite el 90% de la contribución acumulativa observamos en el diagrama de pareto que las variables que mas contribuyen significativamente en la incertidumbre de P, son las siguientes:  $V_{yi}$ , y  $V_{yr}$ . Es decir, los volúmenes de EDTA gastados en la valoración de los estándares de cobre.

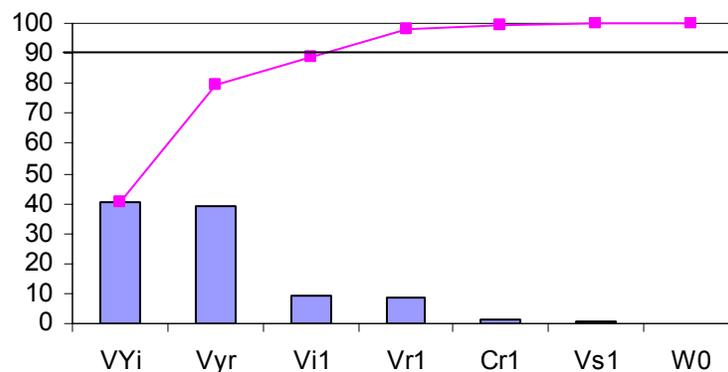


Fig. 17. Diagrama de pareto representando la contribución de las diferentes variables que contribuyen a la incertidumbre en el cálculo de la pureza del material de referencia de cobre interno II.



Estos 2 componentes representan el 79.7009 % de contribución acumulativa en la incertidumbre del mensurando P y son en las que hay que actuar para que contribuyan lo menos posible. Es posible que si utilizamos microburetas, con incertidumbres  $\pm 0.002$  mL, se logra la reducción significativa de la incertidumbre en la pureza de la solución de referencia de cobre (MRI).

- *Selección del factor de cobertura*

El mensurando se atribuye que es una distribución normal (gausiana) y la incertidumbre típica asociada a la estimación del resultado de la pureza del material de referencia interno tiene la suficiente fiabilidad, debido a esto se utilizó el factor de cobertura usual  $k = 2$ . La incertidumbre expandida asociada corresponde a una *probabilidad de cobertura* de aproximadamente un 95.45 %.

- *Evaluación de la incertidumbre expandida*

La incertidumbre expandida, se calcula multiplicando el factor  $k$  por la incertidumbre combinada  $u_P$ . El cálculo se muestra a continuación:

$$U = k u_P ; \text{ entonces } U = 2 \times 2.1723 = 4.34$$

- *Estimación del intervalo de confianza*

P = (99.98%  $\pm$  4.34) % de Cobre II en el material de referencia interno. Tomando en cuenta el número de cifras significativas correcto, se calcula de la siguiente manera:

$$Y = P \pm U = 99.98 \pm 4.34$$

Donde  $U$  es la incertidumbre expandida. La precisión de la medición puede estimarse evaluando la incertidumbre expandida relativa (IER) expresada en porcentaje:

$$IER \% = \frac{U_P}{P} * 100 = 4.40 \%$$

Esta precisión puede ser mejorada si se aplica la simulación de Montecarlo, ya que la ley de propagación de la incertidumbre es sólo una aproximación.

### VI.3.2.2 Estimación de la incertidumbre por Método Simulación de Monte Carlo

El modelo y las variables que la influyen ya se plantearon anteriormente. Lo importante es la identificación del tipo de distribución que caracteriza a cada variable, generar sus valores aleatorios y propagar las distribuciones a través del método adaptativo de Montecarlo<sup>[10, 15, 23]</sup>, donde el principio ya se discutió en el marco teórico del presente trabajo. A continuación se detalla la aplicación del método de Montecarlo a los resultados.

- *Identificación de las distribuciones de las variables del modelo.*

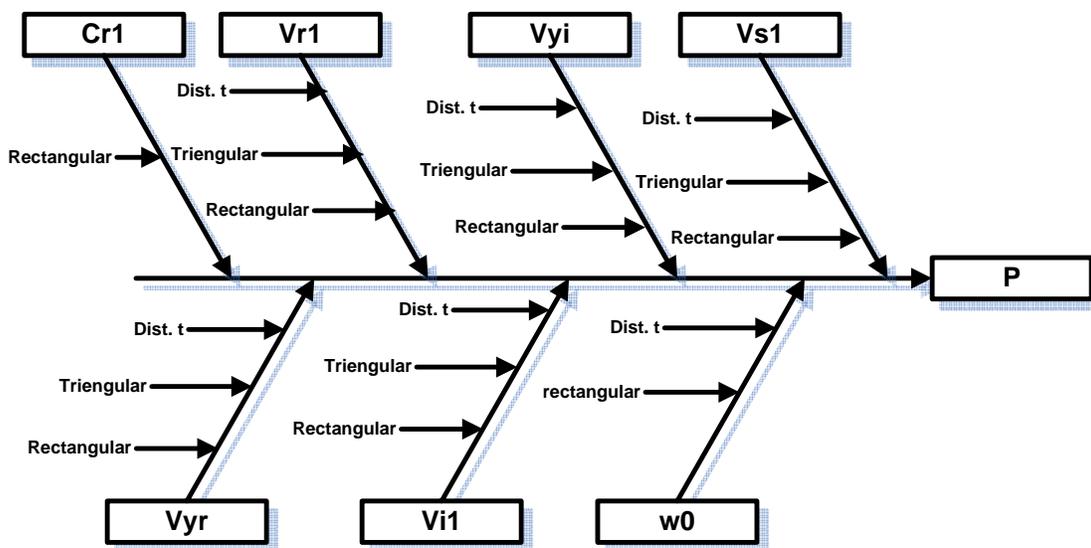


Figura 18. Distribuciones de las variables del modelo

Las ecuaciones para generar los valores aleatorios según el tipo de distribución<sup>[15]</sup> (t, rectangular y triangular) para cada variable  $x_j$ , se presentan en la tabla 10.

Tabla 10 Ecuaciones para generar valores aleatorios de variable  $x_j$ .

Distribución	Ecuación	Simbología
t	$s_1 = x_j + t_v \sqrt{\frac{v}{v-2}} \frac{s}{\sqrt{n}}$	v: grados de libertad s: desviación estándar $T_v$ : valor generado aleatorio
Rectangular	$s_2 = a + (b - a)r_1$	<b>a</b> : límite inferior de $x_j$ <b>b</b> : límite superior de $x_j$ $r_1$ : valor aleatorio R(0,1)
Triangular	$s_3 = a + \frac{(b - a)}{2} (r_{11} - r_{12})$	$r_{11}$ y $r_{12}$ : valores aleatorios generados de R(0,1)

Si la variable  $x_j$  está influenciada por los tres tipos de distribución, su valor aleatorio será:

$$v_j = \frac{s_1 + s_2 + s_3}{3}$$

Si se tiene el modelo  $y=f(x_1, x_2, x_3)$ , se pueden generar valores aleatorios de cada variable de entrada  $v_j$ :  $v_1, v_2, v_3$ . Se calcula el mesurando ( $y$ ) y se relacionan las variables con la función  $f(v_j)$ . Si se repite el proceso  $N$  veces se obtiene la función  $y_i=f(v_{ij})$  y se generan  $N$  valores del mesurando desde  $y_1$  hasta  $y_N$ .

- *Adecuación del modelo matemático*

Con el fin de facilitar la escritura del algoritmo para el cálculo de la incertidumbre por el Método Monte Carlo, la ecuación 5 se puede reescribir como:

$$y = f(x_j) = \frac{x_1 x_2 x_3 x_4}{x_5 x_6 x_7} 100 \quad (\text{Ec. 9})$$



Tabla 10. Datos para la simulación de Monte Carlo.

		Valor	Unidades	Rectangular (u)	Triangular	Dist. t, s
X <sub>1</sub>	C <sub>r1</sub>	1000	mg/L	±1		
X <sub>2</sub>	V <sub>r1</sub>	5	mL	±1.55E-03	±0.04	0.011
X <sub>3</sub>	V <sub>Yi</sub>	1.62	mL	±5.00E-04	±0.06	0.0023
X <sub>4</sub>	V <sub>s1</sub>	1000	mL	±3.11E-01	±0.3	0.6
X <sub>5</sub>	V <sub>yr</sub>	1.66	mL	±5.16E-04	±0.06	0.0024
X <sub>6</sub>	V <sub>i1</sub>	5	mL	±1.55E-03	±0.04	0.011
X <sub>7</sub>	W <sub>0</sub>	969.0	mg	±0.05		0.035

**Nota:** Las incertidumbres en los volúmenes debido a la variación de temperatura (25 a 28 °C) están dadas por:  $V \pm \Delta t/2$ .  $\alpha=2.07e-4 / ^\circ C$ .

- Algoritmo para el cálculo del mensurado (pureza %) y la incertidumbre

En el presente estudio, se elaboró el programa en lenguaje Maple para calcular la pureza de la solución de cobre como referencia interna (o mensurado  $y$ ) y la incertidumbre ( $u_y$ ), tomando en cuenta que cada variable  $x_j$  obedece a dos distribuciones:  $t$ , rectangular y triangular. El algoritmo está basado en las etapas del método adaptativo de Montecarlo. Se generan N=10000 valores aleatorios de cada una de las variables de entradas  $x_j$  aplicando las ecuaciones correspondientes a su distribución se relacionan las variables con la función del modelo de la ecuación (9) y se obtienen los 10000 valores de  $y_i$ . Se calculan el promedio de  $y_1 \dots y_{10000}$  para estimar la pureza ( $y$ ) y la desviación estándar para evaluar la incertidumbre  $u_y$ . El programa base se muestra en la figura 19.

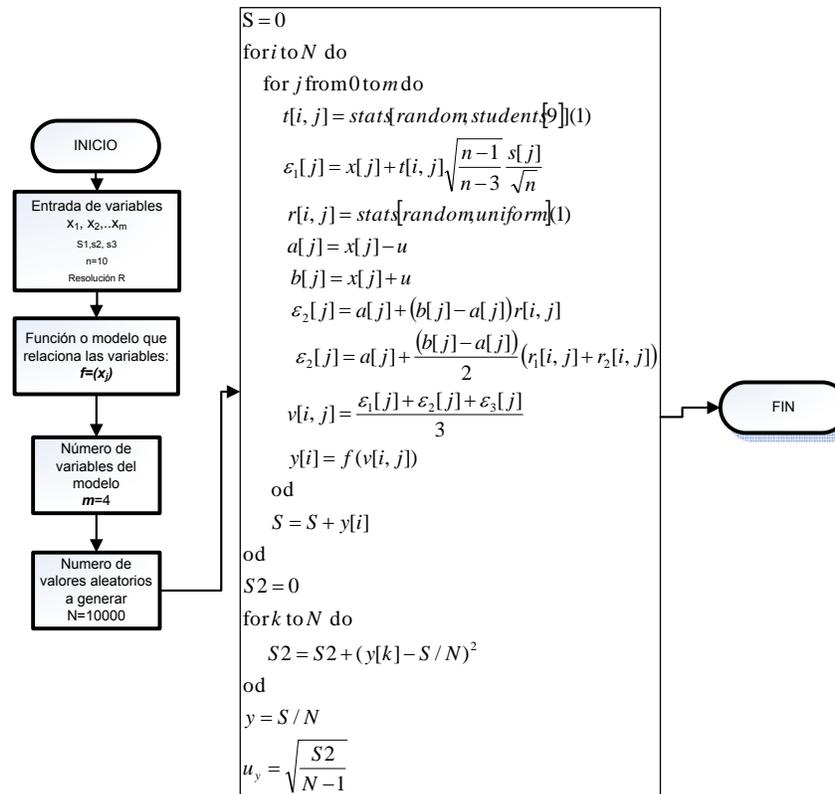


Figura 19. Algoritmo en Maple para calcular la pureza % ( $y$ ) y la incertidumbre ( $u_y$ ).

Los valores estimados del porcentaje de pureza ( $y$ ) del material de referencia MRI y de su incertidumbre estándar  $u_y$  son:

$y$	$u_y$
99.99	1.03

- Estimación de los valores límites del intervalo de cobertura usando Excel:  
 $y_{inf}$ ,  $y_{sup}$

Los 10000 valores de  $y_i$  generados en Maple fueron exportados a Excel para obtener la función de distribución de probabilidad acumulativa (CPDF), seleccionando el valor extremo más bajo  $y_{inf}$  y el más alto  $y_{sup}$  con una probabilidad de 95%, La figura 20 muestra la curva CPDF, indicando el intervalo



de cobertura definido por 2.5% y 97.5% cuantiles. Los valores en **porcentaje** son 98.1% para  $y_{inf}$  y 102.0% para  $y_{sup}$ .

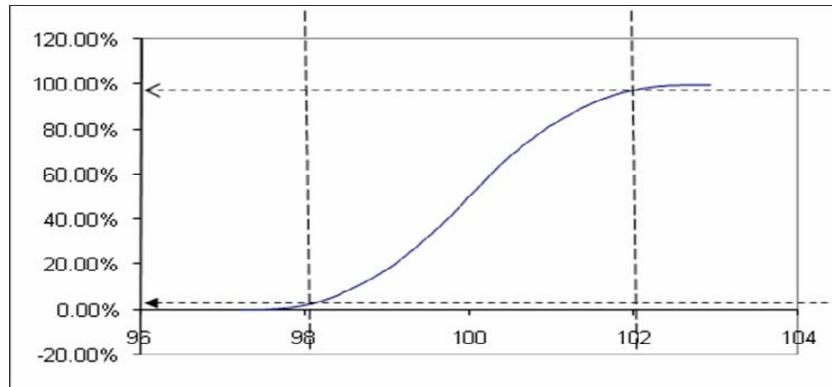


Figura 20. Porcentajes acumulados de la función de distribución de probabilidad en función de los valores de  $y$  en porcentaje de pureza. Las líneas punteadas representan el intervalo de cobertura limitada por los extremos inferior y superior:  $y_{inf}=98.1$ ,  $y_{sup}=102.0$ .

- **Curva de distribución del mensurando  $y$  (P)**

El histograma, obtenido con Excel, de los resultados de los 10000 valores de  $y$  se muestran en la figura 21. De acuerdo a la gráfica, se observa la simetría de la distribución normal. Para verificar si los resultados de la medición del área del triángulo sigue una distribución normal, se efectuó el ajuste de Kolmogorov-Smirnov utilizando el paquete estadístico STATGRAPHICS, encontrándose que la distribución es normal con un nivel de confianza mayor o igual al 90%. Este resultado es congruente con la forma de la gráfica CPDF de la figura 20. Se observa un sigmoide muy simétrico. Es necesario remarcar que la distribución del mensurando no necesariamente tiene que ser una normal, puede tener cualquier otra distribución. Lo único que interesa es el intervalo de cobertura ( $y_{inf}$ ,  $y_{sup}$ ) con  $(1-p)/2$  y  $(1+p)/2$  cuantiles.

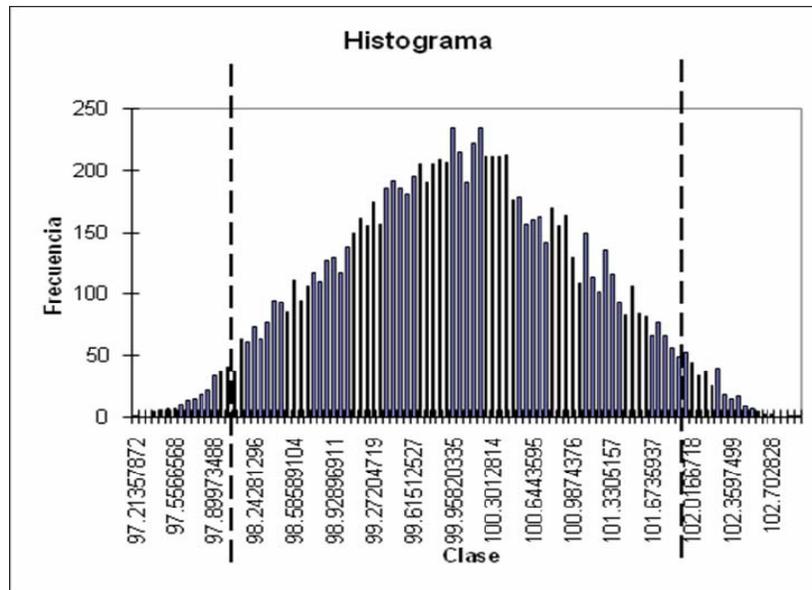


Figura 21. Histograma de los resultados de los 10000 valores del mesurando P obtenidos por la simulación numérica de Monte Carlo. Las líneas punteadas es el intervalo de cobertura para 2.5% y 97.5% cuantiles.

- *Cálculo de la tolerancia numérica ( $\delta$ )*

La incertidumbre  $u_y$  obtenida por la simulación se puede expresar como  $z=10 \times 10^{-1}$ , tomando  $n_{\text{dig}}=2$  como el número de dígitos significativos. La tolerancia numérica asociada a  $z$  es  $\delta=0.5 \times 10^{-1}$ .

- *Prueba de la estabilidad estadística*

Para demostrar la precisión en los cálculos es necesario comparar las desviaciones estándares de  $h$  veces el cálculo de  $y$ ,  $u_y$ ,  $y_{\text{inf}}$ ,  $y_{\text{sup}}$ . Si el doble de cualquiera de estas desviaciones ( $2s_h$ ) es mayor que la tolerancia numérica ( $\delta$ ) repetir los cálculos hasta obtener un valor menor que 0.05. Para el presenta caso, bastaron solamente 3 ciclos ( $h=3$ ) de cálculos para obtener la estabilidad. La tabla N°11 muestra el resumen de los resultados. Se observa que 2 veces las



desviaciones estándares de todos los parámetros característicos del mesurando son menores que la tolerancia numérica ( $\delta$ ).

*Tabla N°11. Parámetros característicos del mesurando para 3 ciclos de 10000 valores para la pureza del material de referencia interno de cobre II por simulación MCM.*

h	y	uy	yinf	ysup
1	99.990636	1.02861982	98.0506786	101.941321
2	99.992902	1.02861611	98.0506801	101.94131
3	99.9892541	1.02861797	98.05067935	101.9413155
promedio	99.99093048	1.028617966	98.05067935	101.9413155
Desv est. s(h)	0.001841582	1.8555E-06	7.5E-07	5.5E-06
2s(h)	0.003683165	3.711E-06	1.5E-06	1.1E-05

Los parámetros finales con los dígitos significativos son los promedios de la tabla N° 11 y se resumen a continuación:

Pureza del MRI de cobre II (mesurando):  $y = 100.0$

Incertidumbre estándar:  $u_y = 1.0$

Límite inferior del intervalo de cobertura:  $y_{inf} = 98.0$

Límite superior del intervalo de cobertura:  $y_{sup} = 101.9$

Rango del intervalo cobertura:  $RIC = y_{sup} - y_{inf} = 4$

- *Comparación de los resultados con el método clásico GUM 1995*

Los valores característicos del mesurando ( $y$ ,  $u_y$ ,  $y_{inf}$ ,  $y_{sup}$ ) obtenidos por la propagación de las incertidumbres y los obtenidos por el método MCM se presentan en la tabla N° 12. Se observa que con la simulación numérica de Montecarlo se obtienen incertidumbres menores, tal a como se comprueba en el rango del intervalo de cobertura (RIC) al 95% de nivel de confianza, 8 para el método GUM 1995 y 4 para el método de Montecarlo.



Tabla N° 12 Resultados de los valores característicos del  
mesurando en P por el método GUM 1995 y el método MCM.

Método	$y$	$u_y$	$y_{inf}$	$y_{sup}$	RIC
GUM 1995 <sup>[2,7]</sup>	100.0	2.2	95.6	104.4	8
MCM <sup>[15]</sup>	100.0	1.0	98.0	101.9	4

Una de las ventajas que tiene el método MCM es que sirve para validar cualquier otro proceso de evaluación de la incertidumbre de la medición. Si se quiere validar el método clásico GUM 1995 se debe cumplir las siguientes relaciones

$$d_{inf} = |y - U - y_{inf}| \leq \delta$$
$$d_{sup} = |y + U - y_{sup}| \leq \delta$$

Donde  $y$  (100.0) y  $U$  (=4.3) son el porcentaje de pureza y su incertidumbre expandida obtenido por el método GUM 1995. Los resultados son  $d_{inf}=2.3$  y  $d_{sup}=2.4$  y son mayores que  $\delta=0.05$ . En los dos casos no se cumplen las relaciones y se concluye que el método MCM proporciona resultados más precisos que el enfoque GUM para nivel de confianza del 95%.



## VII. CONCLUSIONES

- Se elaboró el material estándar de referencia interno a partir de una solución de un alambre conductor de cobre y electrodepositando el cobre de alta pureza por el método primario de “Electrogravimetría a potencial catódico controlado”. El cobre depositado fue disuelto con ácido nítrico ultrapuro y su pureza fue determinada por el método de valoración potenciométrica utilizando como titulante el EDTA.
- Se evaluó la incertidumbre la pureza aplicando la ley de propagación de la incertidumbre y por la técnica de simulación numérica de Monte Carlo, obteniéndose mejor precisión por esta última técnica. Es importante señalar que el método adaptativo Montecarlo (MCM) proporciona resultados más precisos que el enfoque GUM para un nivel de confianza del 95% y además tiene la ventaja que sirve para validar cualquier otro proceso de evaluación de la incertidumbre de la medición.
- El diagrama de Pareto mostró que la mayor contribución en la evaluación de la incertidumbre está en el uso de buretas de poca precisión. Por lo tanto, para mejorar la precisión en la medición de la pureza del material de referencia será necesario utilizar microburetas con resolución de 0.002 mL.



## IX. BIBLIOGRAFÍA

- [1] RICHTER W. Primary methods of measurement in chemical analysis. *Accred. Qual. Assur* 1997; 2:354-359
- [2] ALEJANDRO PÉREZ CASTORENA, Trazabilidad en las mediciones químicas, Centro Nacional de Metrología, km 4,5 carretera a Los Cués municipio El Marqués, [aperezx@cenam.mx](mailto:aperezx@cenam.mx), Dirección de Metrología de Materiales, CNM-MRD-PT-033, Publicado diciembre de 2002 Actualizado septiembre de 2006.
- [3] SI base units definition development realization. Germany: Physikalisch Technische Bundesanstalt; 1994. p. 37-40
- [4] BIPM Comité consultatif pour la quantité de matière. 1ra. Sèvres Cedex, France; 1995.p. 26-32
- [5] BIPM Le Système international d'unités, 7e edition, Sèvres Cedex, France;1998.p.97
- [6] BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC. IUPAC, OIML, ISO (1993) International vocabulary of Basic and general terms in metrology, ISO, Geneva
- [7] DE BIÈVRE P. Traceability of (values carried by) reference materials. *Accred. Qual. Assur.* 2000; 5:224-230.
- [8] GENOVEVA MORENO R. RAÚL ORTEGA B., Implementación de una metodología Electrogravimétrica para la medición de cobre, Artículo, Simposio de Metrología del 25 a 27 de Octubre 2006 Centro Nacional de Metrología (CENAM), En línea, Fecha de Acceso 12 de Agosto 2008, Disponible en la World Wide Web:  
<http://www.cenam.mx/memsimp06/Trabajos%20Aceptados%20para%20CD/Octubre%2025/Bloque%20A/A2-QUIMICA%20I-Materiales%20de%20Referencia/A2-2.pdf>
- [9] GERMÁN CÁCERES ARENAS, Introducción a la hidrometalurgia, Universidad de Atacama, Artículo, Pág. 8-19, En línea, Fecha de Acceso 22 de julio 2009, Disponible en la World Wide Web:  
<http://www.ivan.cl>
- [10] MetAs & Metrologos Asociados, Evaluación de Incertidumbres con Método Monte Carlo en Excel, Boletín de Noticias de Metrología, Año 7, N°3, Marzo 2007. En línea, Fecha de Acceso 11 de agosto 2009, Disponible en la World Wide Web:  
<http://www.metas.com.mx>



- [11] YOSHITO MITANI NAKANISHI, SALVADOR ECHEVERRÍA VILLAGÓMEZ, esquema para desarrollo, producción, certificación y distribución de materiales de referencia en México y propuesta para su implementación, Artículo, Simposio de Metrología del 25 a 27 de Octubre 2006 Centro Nacional de Metrología (CENAM).
- [12] DELGADO G. y HERNÁNDEZ N., (2008), “Estimación de la incertidumbre en la determinación de aflatoxina B1 en maní de exportación por HPLC-FD”, Universitas UNAN-León, en este mismo volumen.
- [13] NIST (1993). “Guidelines for evaluation and expressing the uncertainty of NIST measurement results”, Gaithersburg, USA.
- [14] DELGADO G y NAGEL B. (2008) “Un experimento sencillo para evaluar la incertidumbre siguiendo la guía GUM ISO 1995 y utilizando el cálculo simbólico MAPLE 11.0”, Universitas UNAN-León, Vol 1, 2-19-26.
- [15] BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, ILAC, ISO, IUPAP y OIML, (2008). Supplement I to the Guide for to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). Propagation of the distributions using a Monte Carlo Method, Paris.
- [16] ISO/IEC 17025(ES) (2005). “Requisitos Generales para la Competencia de los Laboratorios de Ensayo y de Calibración”, Norma Internacional, Ginebra, Segunda Edición.
- [17] OGREN P., DAVIS B y NICK G., (2001), “Curve fitting, confidence intervals and envelopes, correlations, and Monte Carlo visualization for multilinear problems in chemistry”, J. C hem. Edu., Vol. 78, 6, 827-836.
- [18] BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, OIML (1995). Guide for to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), ISO, Ginebra.
- [19] THOMAS M. ADAMS. “G104-A2LA Guide For Estimation of Measurement Uncertainty In Testing”, (July 2002).
- [20] Chen William, Díaz Jennifer, Electrogravimetría, Artículo, Practica de Laboratorio de Fisicoquímica N°2, Caracas, Mayo 2004.
- [21] MetAs & Metrologos Asociados, Trazabilidad Metrologica en Sistemas de Calidad, Boletín de Noticias de Metrología, Año 3, N°4, Abril 2003. En línea, Fecha de Acceso 14 de agosto 2009, Disponible en la World Wide Web: <http://www.metas.com.mx>
- [22] Antti Roine, Chemical Reaction and Equilibrium Software with Extensive Thermochemical Database, Outokumpu HSC Chemistry® for Windows, Version 5.11, Octubre 31,2002.



[23] DELGADO G. y HERNÁNDEZ N., (2009), “Calculo de la incertidumbre por simulación de Monte Carlo en la determinación de aflatoxina B1 en maní de exportación por HPLC-FD, Evaluación a la aplicación de conformidad”, Universitas UNAN-León, volumen 3, numero 1, Julio 2009.

[24] EURACHERM/CITAC GUIDE, (2000), Quantifying 9. Uncertainty in Analytical Chemistry, 2da edición, UK.

[25] D. A. SKOOG, D. M. WEST, F.J. HOLLER, AND S.R. CROUNCH, Analytical Chemistry: An introduction, 7 th ed., chapter 20, pp. 508-522.

[26] The Department of Chemistry, Analytical Chemistry Laboratory, CHE 226, Experiment 8 Determination of Copper by Electrogravimetry, University of Kentucky, Revised January 24, 2005.

[27] Metodos de Análisis Cuantitativo Volumetría de Formación de Complejos, En línea, Fecha de Acceso 23 de Agosto 2008, Disponible en la World Wide Web:

<http://cursweb.educadis.uson.mx/axelm/VOLUMETRIA%20FORM.%20COMPLEJOS.htm>

[28] TOSHIO TAKESHITA, IZUMI WAKEBE and SHIGERU MAEDA, Synthesis of EDTA-Monoalkyl Ester Chelates and Evaluation of the Surface Active Properties, Article, Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kagoshima University, Kagoshima-shi, 890 Japan.

[29] REACCIONES REDOX, En línea, Fecha de Acceso 27 de Septiembre 2008, Disponible en la World Wide Web:

<http://www.uia.mx/campus/publicaciones/quimanal/pdf/7reaccionesredox.pdf>

[30] DOUGLAS A. SKOOG, STANLEY R. CROUNCH, F.J. HOLLER, AND S.R. CROUNCH, Principios de Analisis Instrumental, 6 th ed., chapter 24, pp. 697-712.

## X. ANEXOS

### X.1 Diagramas voltamperometricos utilizados en el establecimiento experimental del potencial de reducción del cobre.

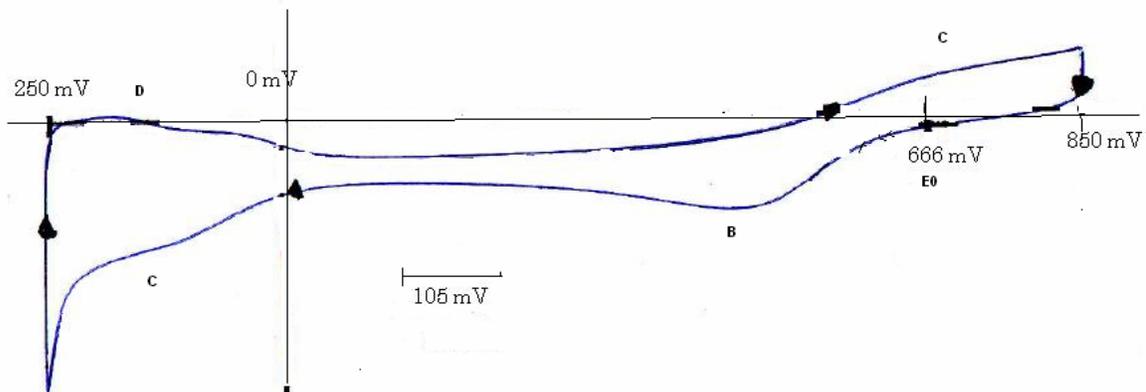


Figura.1. Barrido voltamperometrico catódico cíclico de una solución de  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L a 25mV/seg y un rango de corriente de 100 microA y limites de potencial de 850 mV a -250mV.

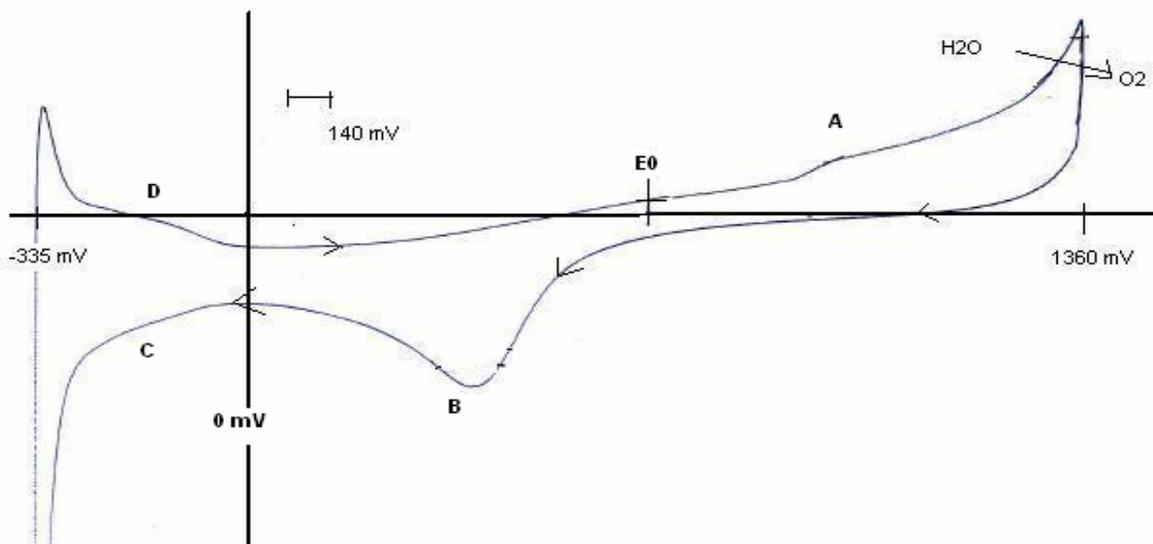


Figura.2. Barrido voltamperometrico anódico cíclico de una solución de  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L a 25mV/seg y un rango de corriente de 100 microA y limites de potencial de 1360 mV a -335 mV

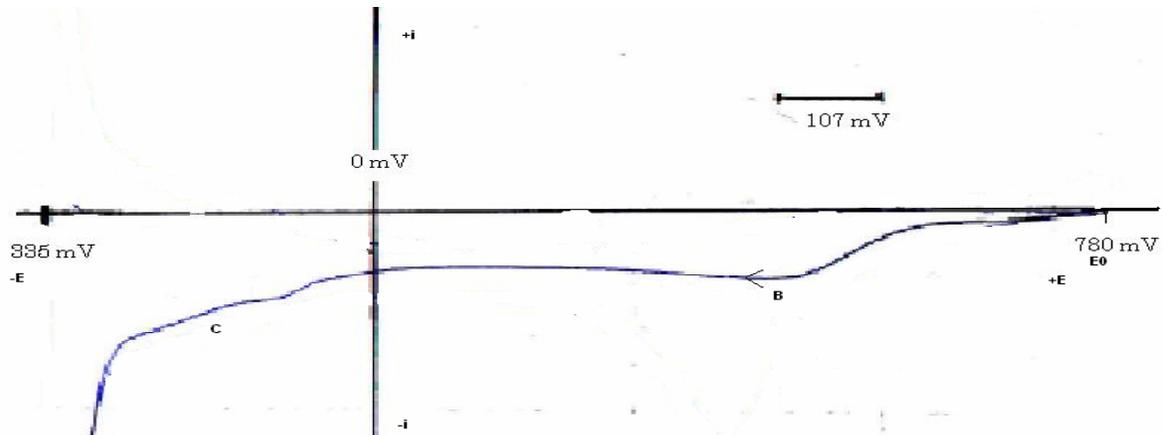


Figura.3. Barrido voltamperometrico anódico sin retorno de una solución de  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L a 25mV/seg y un rango de corriente de 100 microA y límites de potencial de 780 mV a -335 mV

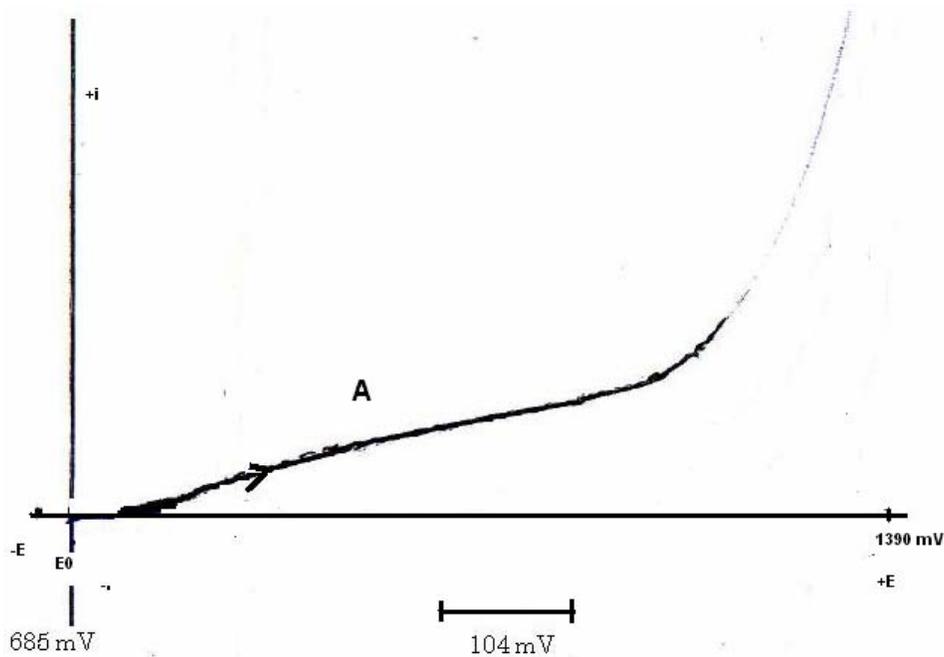


Figura 4. Barrido voltamperometrico anódico lineal de una solución de  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L a 25mV/seg y un rango de corriente de 100 microA y límites de potencial de 685 mV a -1390mV

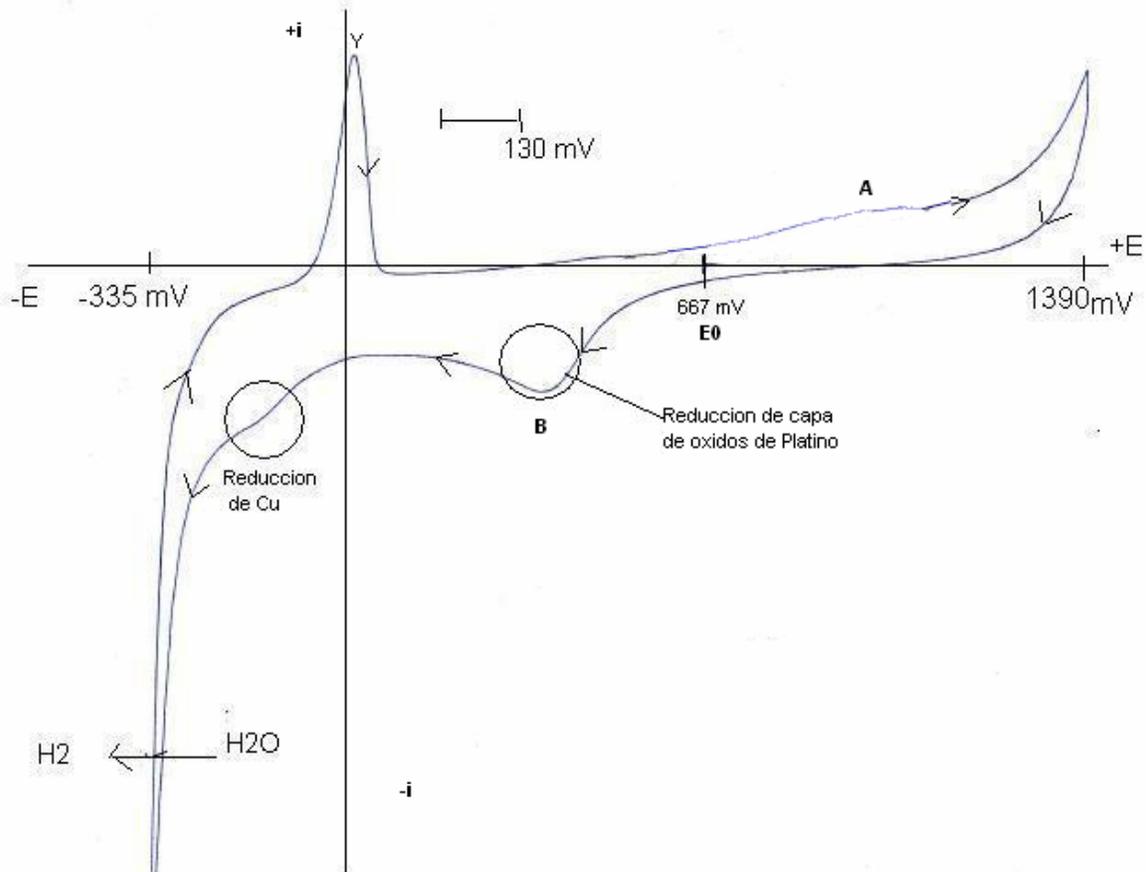


Figura 5. Barrido voltamperometrico anódico cíclico de una solución de cobre II  $10^{-3}$  mol/L en  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L a 25mV/seg y un rango de corriente de 100 microA y limites de potencial de 1390 mV a -335 mV

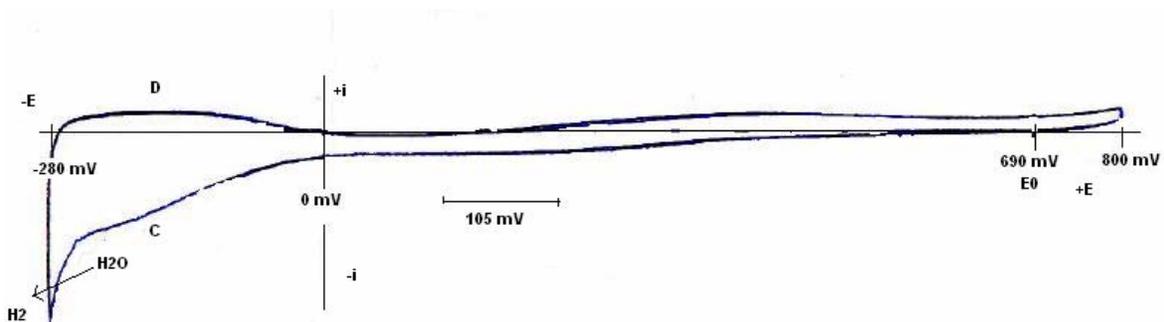


Figura 6. Barrido voltamperometrico anódico de una solución de  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L a 25mV/seg y un rango de corriente de 100 microA y limites de potencial de 800 mV a -280mV

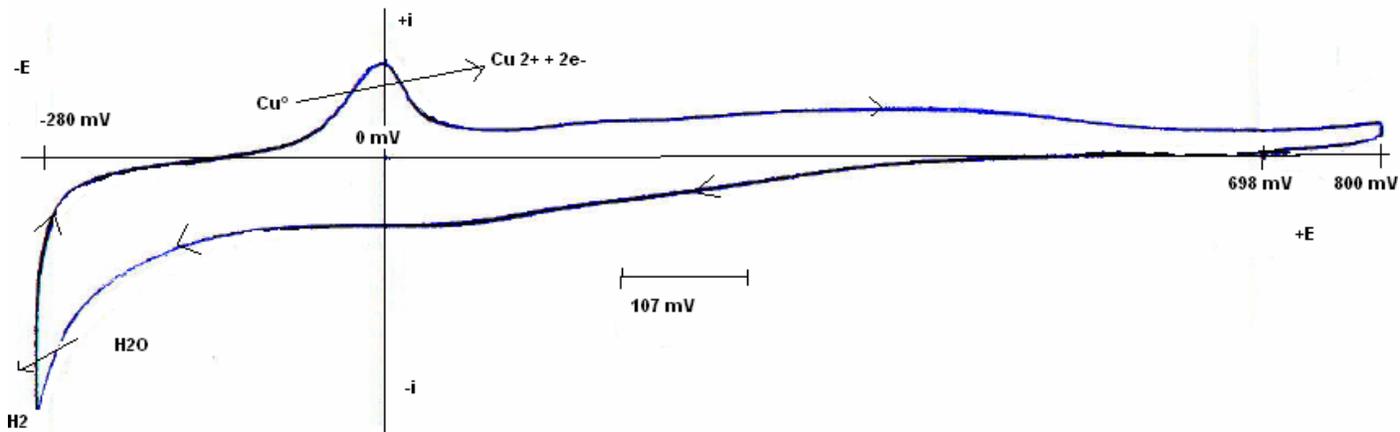


Figura 7. Barrido voltamperométrico Catódico de una solución de  $\text{Cu II } 2.91 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  en  $\text{HNO}_3$   $0.1 \text{ mol/L}$  a  $25 \text{ mV/seg}$  y un rango de corriente de  $100 \text{ microA}$  y límites de potencial de  $800 \text{ mV}$  a  $-280 \text{ mV}$

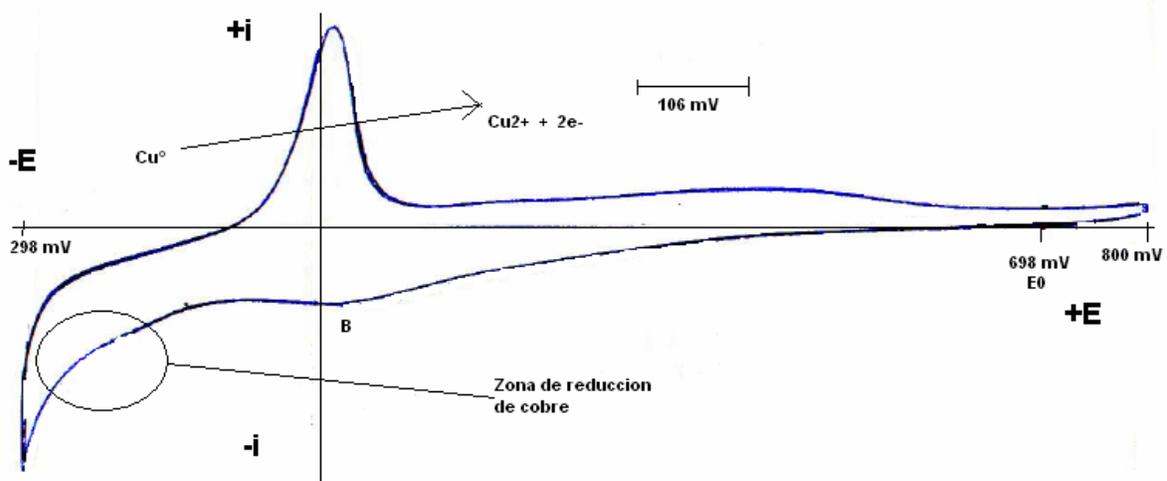


Figura.8. Barrido voltamperométrico Catódico de una solución de  $\text{Cu II } 5.67 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$  en  $\text{HNO}_3$   $0.1 \text{ mol/L}$  a  $25 \text{ mV/seg}$  y un rango de corriente de  $100 \text{ } \mu\text{A}$  y límites de potencial de  $800 \text{ mV}$  a  $-280 \text{ mV}$ .

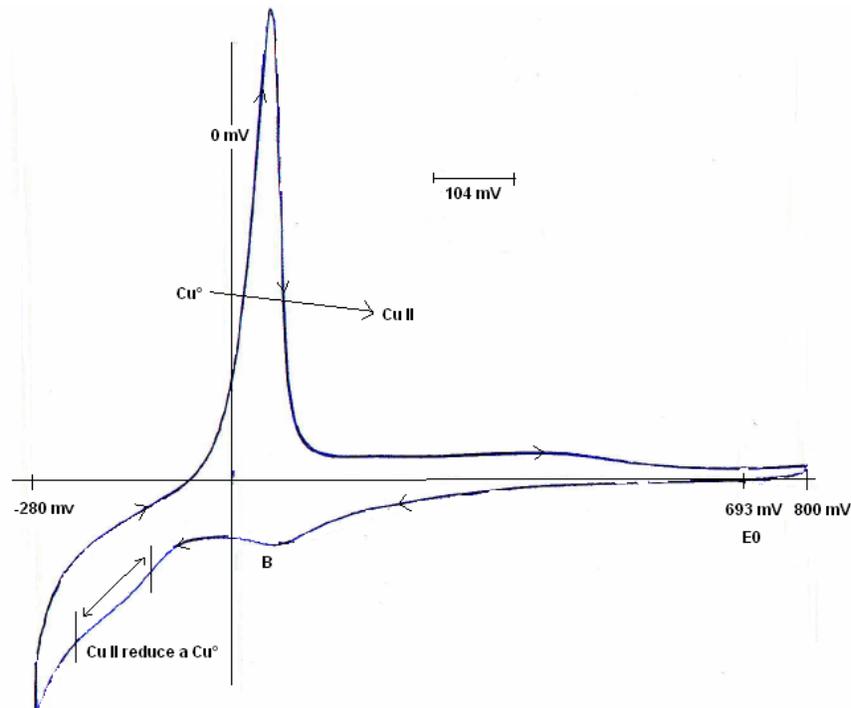


Figura.9. Barrido voltamperométrico Catódico de una solución de Cu II  $1.34 \cdot 10^{-3}$  mol/L en  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L a 25mV/seg y un rango de corriente de 100  $\mu\text{A}$  y límites de potencial de 800 mV a -280mV

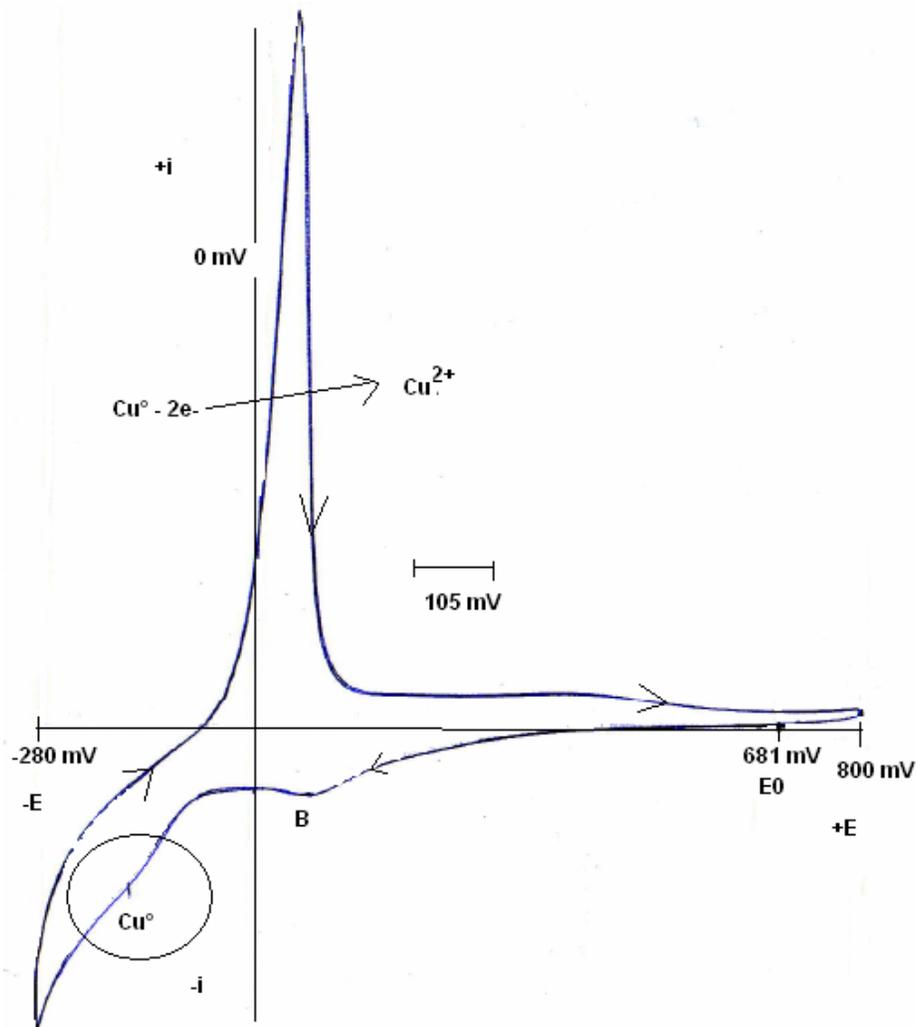


Figura.10. Barrido voltamperométrico Catódico de una solución de Cu II  $1.81 \cdot 10^{-3}$  mol/L en  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L a 25mV/seg y un rango de corriente de 100 microA y limites de potencial de 800 mV a -280mV

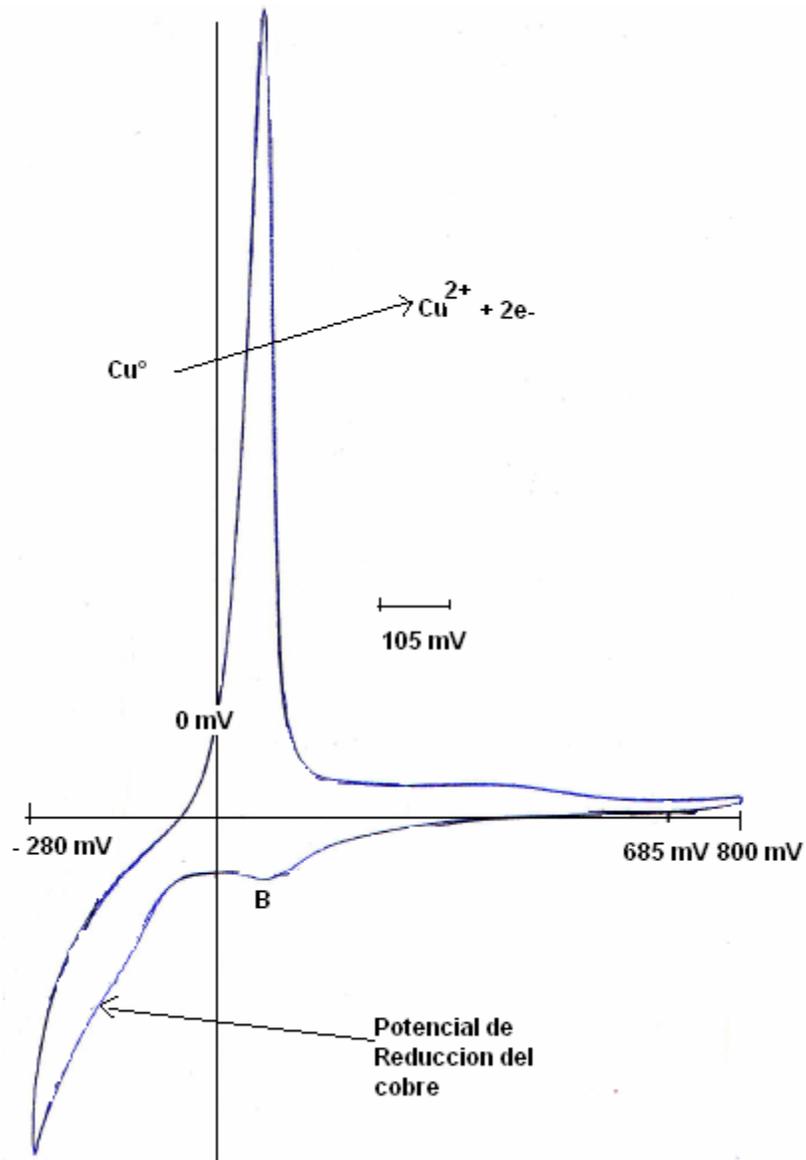


Figura.11. Barrido voltamperométrico Catódico de una solución de  $\text{Cu II } 2.44 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  en  $\text{HNO}_3$   $0.1 \text{ mol/L}$  a  $25 \text{ mV/seg}$  y un rango de corriente de  $100 \text{ microA}$  y limites de potencial de  $800 \text{ mV}$  a  $-280 \text{ mV}$



## X.2 Determinación del volumen equivalente de EDTA utilizado en la titulación.

A continuación se presentan los datos utilizados para determinar el punto de equivalencia de cada una de las titulaciones de ambos estándares (MRC y MRI). En la tabla 1 anexo y tabla 2 anexo se observan los datos de potencial en mV y los mL de EDTA gastados para cada titulación de los materiales de referencia. Se calculo el promedio de los mV con respecto al volumen gastado de EDTA y se calcularon los volúmenes equivalentes promedio para el MRC y el MRI por medio de la segunda derivada.

De igual manera que se calcularon los volúmenes equivalentes de EDTA promedio se calcularon cada uno de los volúmenes equivalentes de las replicas.

Tabla.1. Potencial en mV observado durante las titulaciones del material de referencia certificado de cobre al adicionar Volúmenes de EDTA.

Estándar de referencia certificado						
Vol de EDTA	mV (repl 01)	mV (repl 02)	mV (repl 03)	mV (repl 04)	mV (repl 05)	promedio mV
0	-101	-100	-102	-100	-102	-101
0.5	-104	-102	-103	-103	-104	-103.2
1	-108	-107	-107	-108	-108	-107.6
1.1	-110	-109	-109	-109	-110	-109.4
1.2	-111	-110	-112	-111	-112	-111.2
1.3	-114	-112	-113	-113	-114	-113.2
1.4	-116	-116	-117	-116	-117	-116.4
1.5	-121	-122	-123	-121	-122	-121.8
1.55	-125	-127	-129	-126	-127	-126.8
1.6	-135	-132	-136	-134	-136	-134.6
1.65	-149	-147	-150	-148	-150	-148.8
1.7	-167	-168	-166	-168	-167	-167.2
1.75	-172	-172	-173	-172	-173	-172.4
1.8	-173	-178	-176	-175	-175	-175.4
1.9	-178	-183	-178	-180	-178	-179.4
2	-181	-186	-180	-184	-181	-182.4
2.5	-186	-191	-185	-189	-186	-187.4
3	-189	-192	-187	-191	-188	-189.4
3.5	-190	-194	-189	-192	-190	-191
4	-191	-195	-190	-193	-191	-192



Tabla.2. Potencial en mV observado durante las titulaciones del material de referencia interno de cobre al adicionar Volúmenes de EDTA.

Estándar de referencia interno(LATMP)						
Vol de EDTA	mV (repl 01)	mV (repl 02)	mV (repl 03)	mV (repl 04)	mV (repl 05)	Prom mV
0	-105	-105	-105	-104	-106	-105.0
0.5	-108	-107	-109	-107	-107	-107.6
1	-113	-112	-114	-112	-113	-112.8
1.1	-114	-115	-115	-113	-115	-114.4
1.2	-116	-117	-116	-115	-117	-116.2
1.3	-119	-120	-119	-117	-121	-119.2
1.4	-121	-125	-123	-121	-125	-123.0
1.5	-128	-130	-129	-127	-130	-128.8
1.55	-136	-137	-136	-135	-138	-136.4
1.6	-150	-151	-150	-149	-152	-150.4
1.65	-168	-166	-167	-166	-168	-167.0
1.7	-175	-175	-175	-174	-176	-175.0
1.75	-179	-180	-179	-178	-180	-179.2
1.8	-181	-182	-181	-181	-182	-181.4
1.9	-183	-183	-183	-183	-184	-183.2
2	-185	-185	-185	-185	-186	-185.2
2.5	-190	-189	-189	-188	-190	-189.2
3	-192	-190	-191	-190	-192	-191.0
3.5	-193	-191	-192	-193	-193	-192.4
4	-194	-192	-193	-194	-193	-193.2



A continuación se presenta como se realizó el cálculo del volumen equivalente de EDTA por medio de la segunda derivada. La tabla 3 y 4 de anexos muestran los resultados obtenidos al ser aplicados al promedio de las titulaciones los MRC y MRI de cobre II.

- **Material de referencia Interno de cobre II.**

Tabla.3. Calculo de la primera y segunda derivada de la titulación promedio del material de referencia interno de cobre al adicionar Volúmenes de EDTA.

mV	mL	$\Delta$ mL	$\Delta$ mV	$\Delta$ mV/ $\Delta$ mL	$\Delta^2$ mL	$\Delta^2$ mV	$\Delta^2$ mV/ $\Delta^2$ mL
-105.0	0						
-107.6	0.5	0.25	-2.60	-10.40			
-112.8	1	0.75	-5.20	-6.93	0.50	-2.60	-5.20
-114.4	1.1	1.05	-1.60	-1.52	0.90	3.60	4.00
-116.2	1.2	1.15	-1.80	-1.57	1.10	-0.20	-0.18
-119.2	1.3	1.25	-3.00	-2.40	1.20	-1.20	-1.00
-123.0	1.4	1.35	-3.80	-2.81	1.30	-0.80	-0.62
-128.8	1.5	1.45	-5.80	-4.00	1.40	-2.00	-1.43
-136.4	1.55	1.53	-7.60	-4.98	1.49	-1.80	-1.21
-150.4	1.6	1.58	-14.00	-8.89	1.55	-6.40	-4.13
-167.0	1.65	1.63	-16.60	-10.22	1.60	-2.60	-1.63
-175.0	1.7	1.68	-8.00	-4.78	1.65	8.60	5.21
-179.2	1.75	1.73	-4.20	-2.43	1.70	3.80	2.24
-181.4	1.8	1.78	-2.20	-1.24	1.75	2.00	1.14
-183.2	1.9	1.85	-1.80	-0.97	1.81	0.40	0.22
-185.2	2	1.95	-2.00	-1.03	1.90	-0.20	-0.11
-189.2	2.5	2.25	-4.00	-1.78	2.10	-2.00	-0.95
-191.0	3	2.75	-1.80	-0.65	2.50	2.20	0.88
-192.4	3.5	3.25	-1.40	-0.43	3.00	0.40	0.13
-193.2	4	3.75	-0.80	-0.21	3.50	0.60	0.17



A continuación se muestran curvas de titulación potenciométrica del material de referencia interno de cobre II con EDTA 0.05 mol/L:

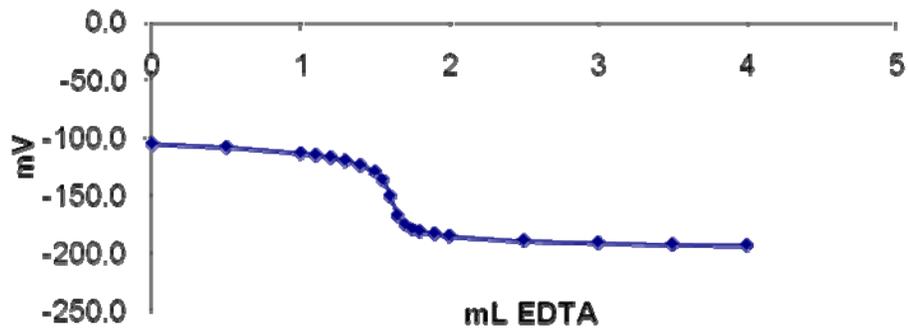


Fig.12. Curva de titulación potenciométrica del material de referencia interno de Cu II con EDTA 0.05 mol/L

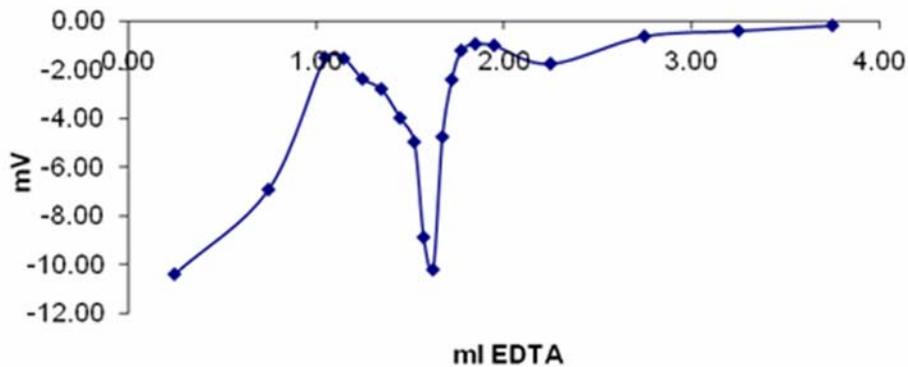


Fig.13. Primera derivada de la curva de titulación potenciométrica del material de referencia interno de Cu II con EDTA 0.05 mol/L

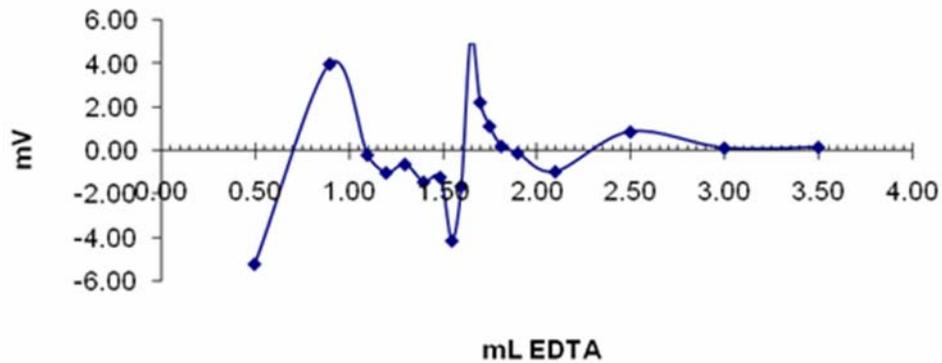


Fig.14. Segunda derivada de la curva de titulación potenciométrica del material de referencia interno de Cu II con EDTA 0.05 mol/L

Para determinar el Volumen equivalente tomamos la lectura donde el grafico de la 2da derivada tiene el cruce en el eje X la cual esta entre 1.5 y 1.7 mL.



- **Material de referencia Certificado de Cobre II**

Tabla.4. Calculo de la primera y segunda derivada de la titulación promedio del material de referencia interno de cobre al adicionar Volúmenes de EDTA.

mV	mL	□mL	□mV	□mV/□mL	□□mL	□□mV	□□mV/□□mL
-101.0	0						
-103.2	0.5	0.25	-2.20	-8.80			
-107.6	1	0.75	-4.40	-5.87	0.50	-2.20	-4.40
-109.4	1.1	1.05	-1.80	-1.71	0.90	2.60	2.89
-111.2	1.2	1.15	-1.80	-1.57	1.10	0.00	0.00
-113.2	1.3	1.25	-2.00	-1.60	1.20	-0.20	-0.17
-116.4	1.4	1.35	-3.20	-2.37	1.30	-1.20	-0.92
-121.8	1.5	1.45	-5.40	-3.72	1.40	-2.20	-1.57
-126.8	1.55	1.53	-5.00	-3.28	1.49	0.40	0.27
-134.6	1.6	1.58	-7.80	-4.95	1.55	-2.80	-1.81
-148.8	1.65	1.63	-14.20	-8.74	1.60	-6.40	-4.00
-167.2	1.7	1.68	-18.40	-10.99	1.65	-4.20	-2.55
-172.4	1.75	1.73	-5.20	-3.01	1.70	13.20	7.76
-175.4	1.8	1.78	-3.00	-1.69	1.75	2.20	1.26
-179.4	1.9	1.85	-4.00	-2.16	1.81	-1.00	-0.55
-182.4	2	1.95	-3.00	-1.54	1.90	1.00	0.53
-187.4	2.5	2.25	-5.00	-2.22	2.10	-2.00	-0.95
-189.4	3	2.75	-2.00	-0.73	2.50	3.00	1.20
-191.0	3.5	3.25	-1.60	-0.49	3.00	0.40	0.13
-192.0	4	3.75	-1.00	-0.27	3.50	0.60	0.17



A continuación se muestran curvas de titulación potenciométrica del material de referencia Certificado de cobre II con EDTA 0.05 mol/L:

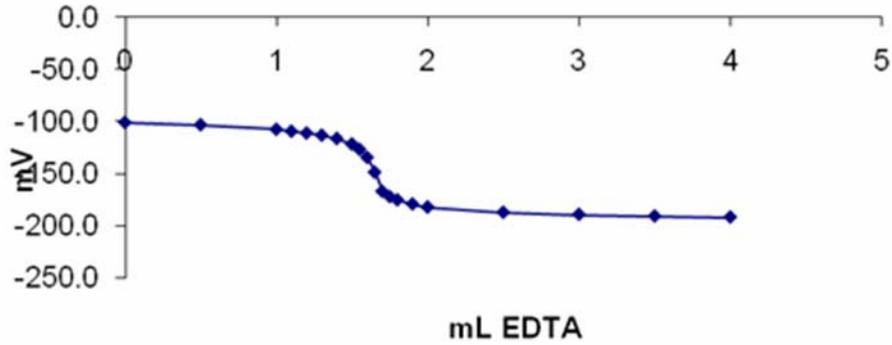


Fig. 15. Curva de titulación potenciométrica del material de referencia Certificado de Cu II con EDTA 0.05 mol/L

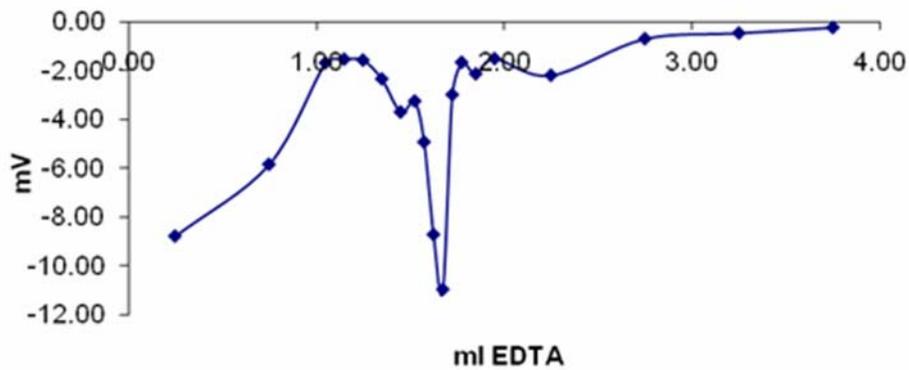


Fig. 16. Primera derivada de la curva de titulación potenciométrica del material de referencia Certificado de Cu II con EDTA 0.05 mol/L

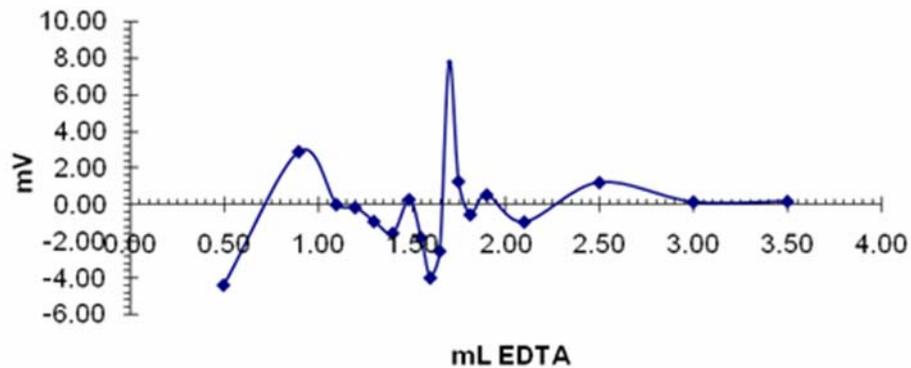


Fig.17. Segunda derivada de la curva de titulación potenciométrica del material de referencia certificado de Cu II con EDTA 0.05 mol/L

Para determinar el Volumen equivalente tomamos la lectura donde el gráfico de la 2da derivada tiene el cruce en el eje x la cual se encuentra entre 1.6 y 1.8 mL.



### X.3 Cálculos para la evaluación de la incertidumbre

#### x.3.1 Flujograma para la identificación de las variables que influyen en la estimación de la incertidumbre de la pureza de la solución de referencia interna de cobre II.

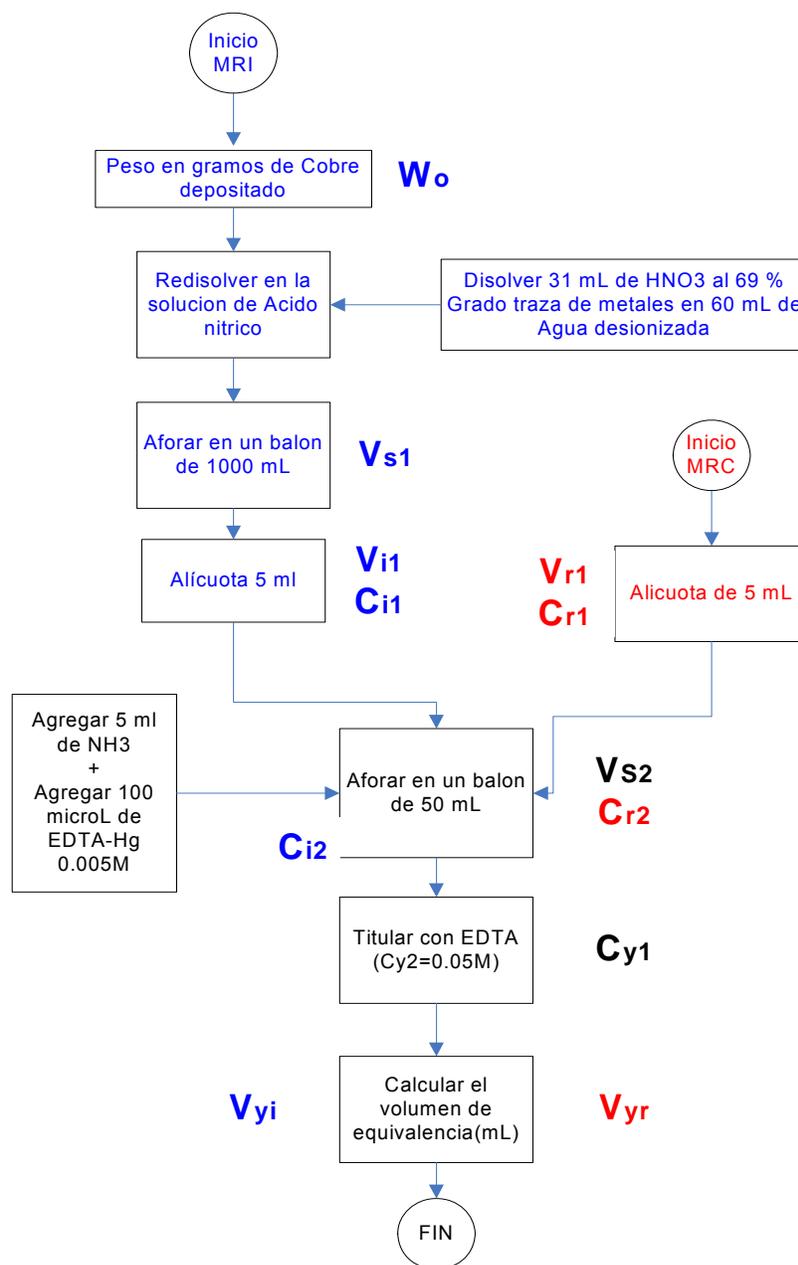
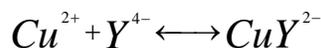


Fig. 18. Flujograma para la identificación de las variables que influyen en la estimación de la incertidumbre de la pureza de la solución de referencia interna de cobre II.

**X.3.2 Deducción del Modelo Matemático del Porcentaje de Pureza**

$$\%P_{Cu} = \frac{W_1}{W_0} * 100 \quad (\text{Ec. 1})$$



En el punto de equivalencia de la titulación:

$$1molCu^{2+} = 1molY^{2-}$$

$$C_{r2} * V_{S2} = C_{y1} * V_{Yr} \quad ; \quad C_{y1} = \frac{V_{S2} * C_{r2}}{V_{Yr}} \quad (\text{Ec.2})$$

$$C_{r2} = \frac{V_{r1} * C_{r1}}{V_{S2}} \quad (\text{Ec. 9})$$

Combinando las ecuaciones 8 y 9 para sustituir la  $C_{r2}$  tenemos que:

$$C_{y1} = \frac{V_{S2} * C_{r1} * V_{r1}}{V_{Yr} * V_{S2}} \quad ; \quad C_{y1} = \frac{C_{r1} * V_{r1}}{V_{Yr}} \quad (\text{Ec. 3})$$

$$C_{i2} * V_{S2} = C_{y1} * V_{Yi} \quad ; \quad C_{i2} = \frac{V_{Yi} * C_{y1}}{V_{S2}} \quad (\text{Ec. 4})$$

$$C_{i2} * V_{S2} = C_{y1} * V_{Yi} \quad ; \quad C_{i1} = \frac{V_{S2} * C_{i2}}{V_{i1}} \quad (\text{Ec. 5})$$

Combinando las ecuaciones 11. y 12 para sustituir  $C_{i2}$  tenemos que:

$$C_{i1} = \frac{V_{S2} * C_{y1} * V_{Yi}}{V_{S2}} \quad / \quad V_{i1} \quad ; \quad C_{i1} = \frac{C_{y1} * V_{Yi}}{V_{i1}} \quad (\text{Ec. 6})$$

Combinando las ecuaciones 13 y 11 para sustituir  $C_{y1}$  tenemos que:

$$C_{i1} = \frac{C_{r1} * V_{r1} * V_{Yi}}{V_{Yr} * V_{i1}} \quad ; \quad \boxed{C_{i1} = \frac{C_{r1} * V_{r1} * V_{Yi}}{V_{Yr} * V_{i1}}} \quad (\text{Ec. 7})$$

Ahora los mg calculados experimentalmente ( $W_1$ ):



$$W_1 = C_{i1} * V_{S1} \quad (\text{Ec. 8})$$

Ahora combinando las ecuaciones 12 y 13 para sustituir  $C_{i1}$  tenemos que:

$$W_1 = \frac{C_{r1} * V_{r1} * V_{Yi} * V_{S1}}{V_{Yr} * V_{i1}} \quad (\text{Ec. 9})$$

Para obtener la pureza del Estándar Interno se combina la ecuación 1 y 10 sustituyendo  $W_1$ .

$$P = \frac{C_{r1} * V_{r1} * V_{Yi} * V_{S1}}{V_{Yr} * V_{i1} * W_0} * 100 \quad (\text{Ec 10})$$

**Donde:**

P= porcentaje de pureza del Estándar de Cobre.

$C_{r1}$ =concentración del Estándar de Cobre Certificado en ppm.

$V_{r1}$ =volumen de la alícuota de Estándar de Cobre Certificado en mL

$V_{Yi}$ = volumen equivalente de EDTA utilizado en la titulación de estándar Interno

$V_{S1}$ =volumen en que se disolvió los mg de Cu depositados en el cátodo de platino.

$V_{Yr}$ =volumen equivalente de EDTA utilizado en la titulación del estándar Certificado

$V_{i1}$ = volumen de la alícuota de Estándar de Cobre Interno (LATMP) en mL

$W_0$ = mg de cobre depositados en el cátodo de platino.

### X.3.3 Combinación de los componentes de las incertidumbres

Aplicando la ley de propagación de la incertidumbre al modelo matemático (EC.10 Anexos)

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial C_{r1}}\right) * dC_{r1} + \left(\frac{\partial P}{\partial V_{r1}}\right) * dV_{r1} + \left(\frac{\partial P}{\partial V_{Yi}}\right) * dV_{Yi} + \left(\frac{\partial P}{\partial V_{S1}}\right) * dV_{S1} + \left(\frac{\partial P}{\partial V_{Yr}}\right) * dV_{Yr} \\ + \left(\frac{\partial P}{\partial V_{i1}}\right) * dV_{i1} + \left(\frac{\partial P}{\partial W_0}\right) * dW_0$$

$$\sum dP = \left(\frac{\partial P}{\partial C_{r1}}\right) * \sum dC_{r1} + \left(\frac{\partial P}{\partial V_{r1}}\right) * \sum dV_{r1} + \left(\frac{\partial P}{\partial V_{Yi}}\right) * \sum dV_{Yi} + \left(\frac{\partial P}{\partial V_{S1}}\right) * \sum dV_{S1} \\ + \left(\frac{\partial P}{\partial V_{Yr}}\right) * \sum dV_{Yr} + \left(\frac{\partial P}{\partial V_{i1}}\right) * \sum dV_{i1} + \left(\frac{\partial P}{\partial W_0}\right) * \sum dW_0$$



$$\sum dP^2 = \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial C_{r1}} \right) * \sum dC_{r1} + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r1}} \right) * \sum dV_{r1} + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r1}} \right) * \sum dV_{r1} + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{s1}} \right) * \sum dV_{s1} \right. \\ \left. + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r2}} \right) * \sum dV_{r2} + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{i1}} \right) * \sum dV_{i1} + \left( \frac{\partial P}{\partial W_0} \right) * \sum dW_0 \right]^2$$

$$\sum (dP)^2 = \left( \frac{\partial P}{\partial C_{r1}} \right)^2 * \sum (dC_{r1})^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r1}} \right)^2 * \sum (dV_{r1})^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r1}} \right)^2 * \sum (dV_{r1})^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{s1}} \right)^2 * \sum (dV_{s1})^2 \\ + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r2}} \right)^2 * \sum (dV_{r2})^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{i1}} \right)^2 * \sum (dV_{i1})^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial W_0} \right)^2 * \sum (dW_0)^2$$

$$\frac{1}{N} * \sum (dP)^2 = \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial C_{r1}} \right)^2 * \sum (dC_{r1})^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r1}} \right)^2 * \sum (dV_{r1})^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r1}} \right)^2 * \sum (dV_{r1})^2 \right. \\ \left. + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{s1}} \right)^2 * \sum (dV_{s1})^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r2}} \right)^2 * \sum (dV_{r2})^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{i1}} \right)^2 * \sum (dV_{i1})^2 \right. \\ \left. + \left( \frac{\partial P}{\partial W_0} \right)^2 * \sum (dW_0)^2 \right] * \frac{1}{N}$$

$$U_P^2 = \left( \frac{\partial P}{\partial C_{r1}} \right)^2 * w_{C_{r1}}^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r1}} \right)^2 * w_{V_{r1}}^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r1}} \right)^2 * w_{V_{r1}}^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{s1}} \right)^2 * w_{V_{s1}}^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{r2}} \right)^2 * w_{V_{r2}}^2 \\ + \left( \frac{\partial P}{\partial V_{i1}} \right)^2 * w_{V_{i1}}^2 + \left( \frac{\partial P}{\partial W_0} \right)^2 * w_{W_0}^2$$

$C_x = \left( \frac{\partial P}{\partial x} \right)$  Donde  $C_x$  es el coeficiente de sensibilidad, entonces:

$$U_P^2 = C_{C_{r1}}^2 * w_{C_{r1}}^2 + C_{V_{r1}}^2 * w_{V_{r1}}^2 + C_{V_{r1}}^2 * w_{V_{r1}}^2 + C_{V_{s1}}^2 * w_{V_{s1}}^2 + C_{V_{r2}}^2 * w_{V_{r2}}^2 + C_{V_{i1}}^2 * w_{V_{i1}}^2 + C_{W_0}^2 * w_{W_0}^2 \quad (\text{Ec 16})$$

**X.3.4 Cálculo de los coeficientes de sensibilidad**

$$P = \frac{C_{r1} \cdot V_{r1} + V_{yr} + V_{s1} + 100}{V_{yr} + V_{i1} + W_0} \quad \text{Modelo Matemático}$$

$$C_{C_{r1}} = \frac{\partial P}{\partial C_{r1}} \quad C_{C_{r1}} = \frac{100 + V_{r1} + V_{yr} + V_{s1}}{V_{yr} + V_{i1} + W_0} = 0.099985$$

$$C_{V_{r1}} = \frac{\partial P}{\partial V_{r1}} \quad C_{V_{r1}} = \frac{100 + C_{r1} + V_{yr} + V_{s1}}{V_{yr} + V_{i1} + W_0} = 19.997089$$

$$C_{C_{yr}} = \frac{\partial P}{\partial C_{yr}} \quad C_{C_{yr}} = \frac{100 + C_{r1} + V_{r1} + V_{s1}}{V_{yr} + V_{i1} + W_0} = 62.041105$$

$$C_{V_{s1}} = \frac{\partial P}{\partial V_{s1}} \quad C_{V_{s1}} = \frac{100 + C_{r1} + V_{r1} + V_{yr}}{V_{yr} + V_{i1} + W_0} = 99.985445$$

$$C_{V_{yr}} = \frac{\partial P}{\partial V_{yr}} \quad C_{V_{yr}} = -\frac{100 + C_{r1} + V_{r1} + V_{i1} + V_{s1}}{V_{yr} + V_{i1} + W_0} = -60.109081$$

$$C_{V_{i1}} = \frac{\partial P}{\partial V_{i1}} \quad C_{V_{i1}} = -\frac{100 + C_{r1} + V_{r1} + V_{yr} + V_{s1}}{V_{yr} + V_{i1} + W_0} = -19.997089$$

$$C_{W_0} = \frac{\partial P}{\partial W_0} \quad C_{W_0} = -\frac{100 + C_{r1} + V_{r1} + V_{yr} + V_{s1}}{V_{yr} + V_{i1} + W_0^2} = -0.103184$$

Tabla 5. Tipos de distribución de las variables del mensurando P y datos de cada variable.

Fuente $u_x$	Valor $x_i$	Unidades	n	Si	u fabricante	Distribución
$V_{Yi}$	1.6116	mL	5	0.0023	0.06	Triangular
$V_{Yr}$	1.6634	mL	5	0.0024	0.06	Triangular
$V_{i1}$	5	mL	10	$1,11 \cdot 10^{-2}$	0.04	Triangular
$V_{r1}$	5	mL	10	$1,11 \cdot 10^{-2}$	0.04	Triangular
$C_{r1}$	1000	mg/L			1	Rectangular
$V_{s1}$	1	L	10	0.0006	0.0003	Triangular
$W_0$	969	mg	10	$3,5 \cdot 10^{-4}$	Resolución (d)=0,0001	Rectangular



### ***X.3.5 descripción de la hoja de cálculo utilizada en Maple 11 para generar N valores de P en la determinación de la incertidumbre Montecarlo***

#### **Modelo matemático:**

$$y := \frac{x[1] \cdot x[2] \cdot x[3] \cdot x[6]}{x[4] \cdot x[5] \cdot x[7]} \cdot 100;$$

$$\frac{100x_1 x_2 x_3 x_6}{x_4 x_5 x_7}$$

#### **VARIABLES DE ENTRADA:**

```
restart : a := 2.07 · 10-5 : dt :=  $\frac{3}{2}$  : UT := a · dt : x[1] := 1000 : u[1]
:= 1 : x[2] := 5 : s[2] := 0.0111 : u[2] := 0.04 : T[2] := x[2]
· UT : x[3] := 1 : s[3] := 0.0006 : u[3] := 0.0003 : T[3] := x[3]
· UT : x[4] := 5 : s[4] := 0.011 : u[4] := 0.04 : T[4] := x[4]
· UT : x[5] := 969 : s[5] := 0.35 : u[5] := 0.05 : x[6] := 1.6116 :
s[6] := 0.0023 : u[6] := 0.06 : T[6] := x[6] · UT : x[7]
:= 1.6634 : s[7] := 0.0024 : u[7] := 0.06 : T[7] := x[7] · UT :
```

**Procedimiento (ejecución de función de variables):**

$n := 10000;$

$l := 2;$

```

for  $h$  to  $l$  do:  $S1 := 0$  : for  $i$  to  $n$  do:  $m := 1$  : for  $j$  to  $m$  do:  $r[i,j]$ 
  :=  $stats[random, uniform](1) : a[j] := x[j] - u[j] : b[j]$ 
  :=  $x[j] + u[j] : e0[j] := a[j] + (b[j] - a[j]) \cdot r[i,j] : v[i,j]$ 
  :=  $e0[j]$  : od:  $p := 4$  : for  $o$  from  $2$  to  $p$  do:  $t1[i, o]$ 
  :=  $stats[random, studentst[9]](1) : e1[o] := x[o]$ 
  +  $\frac{t1[i, o] \cdot s[o]}{evalf(sqrt(10))} \cdot evalf\left(\sqrt{\frac{9}{7}}\right) : r1[i, o]$ 
  :=  $stats[random, uniform](1) : r2[i, o] := stats[random,$ 
   $uniform](1) : a1[o] := x[o] - u[o] : b1[o] := x[o] + u[o] :$ 
   $a2[o] := x[o] - T[o] : b2[o] := x[o] + T[o] : e2[o] := a1[o]$ 
  +  $(b1[o] - a1[o]) \cdot r1[i, o] : e3[o] := a2[o]$ 
  +  $\frac{(b2[o] - a2[o])}{2} \cdot (r1[i, o] + r2[i, o]) : v[i, o]$ 
  :=  $\frac{(e1[o] + e2[o] + e3[o])}{3}$  : od:  $k := 5$  :  $j := 5$  : for  $j$  from  $5$ 
to  $k$  do:  $t[i, j] := stats[random, studentst[9]](1) : r[i, j]$ 
  :=  $stats[random, uniform](1) : e1[j] := x[j]$ 
  +  $\frac{t[i, j] \cdot s[j]}{evalf(sqrt(10))} \cdot evalf\left(\sqrt{\frac{9}{7}}\right) : a1[j] := x[j]$ 
  -  $u[j] : b1[j] := x[j] + u[j] : e2[j] := a1[j] + (b1[j]$ 
  -  $a1[j]) \cdot r[i, j] : v[i, j] := \frac{(e1[j] + e2[j])}{2}$  : od:  $q := 7$  :  $j$ 
  :=  $6$  : for  $j$  from  $6$  to  $q$  do:  $t2[i, j] := stats[random,$ 
   $studentst[4]](1) : e1[j] := x[j] + \frac{t2[i, j] \cdot s[j]}{evalf(sqrt(5))}$ 
   $\cdot evalf\left(\sqrt{\frac{4}{2}}\right) : a1[j] := x[j] - u[j] : b1[j] := x[j]$ 
  +  $u[j] : a2[j] := x[j] - T[j] : b2[j] := x[j] + T[j] : r1[i, j]$ 
  :=  $stats[random, uniform](1) : e2[j] := a1[j] + (b1[j]$ 
  -  $a1[j]) \cdot r1[i, j] : r2[i, j] := stats[random, uniform](1) : e3[j]$ 
  :=  $a2[j] + \frac{(b2[j] - a2[j])}{2} \cdot (r1[i, j] + r2[i, j]) : v[i, j]$ 
  :=  $\frac{(e1[j] + e2[j] + e3[j])}{2}$  : od:  $y[i]$ 
  :=  $\frac{v[i, 1] \cdot v[i, 2] \cdot v[i, 3] \cdot v[i, 6] \cdot 100}{v[i, 4] \cdot v[i, 5] \cdot v[i, 7]} : S1 := S1 + y[i]$  : od:
   $media[h] := \frac{S1}{n}$  : od: for  $h$  to  $l$  do:  $S2 := 0$  : for  $k$  to  $n$  do:  $S2$ 
  :=  $S2 + (y[k] - media[h])^2$  : od:  $uy[h] := \sqrt{\frac{S2}{n - 1}}$  : od:
  for  $h$  to  $l$  do:  $print(media[h], uy[h])$  : od:

```

99.99201718 1.02861982

99.98925413 1.028616110



```

S5 := 0 : su := 0 :for k to l do: S5 := S5 + media[k] : su := su
+ uy[k] :od: prom :=  $\frac{S5}{l}$  : S6 := 0 : su1 := 0 : meduy :=  $\frac{su}{l}$ 
for k to l do: S6 := S6 + (media[k] - prom)2 : su1 := su1
+ (uy[k] - meduy)2 :od: s := sqrt( $\frac{S6}{l-1}$ ) : suy
:= sqrt( $\frac{su1}{l-1}$ ) : print(promedio y , desviación estandar ,
prom, s) : print(promedio uy, desviación estándar , meduy,
suy) :
promedio y, desviación estandar , 99.99063565 0.00195377139
promedio uy, desviación estándar , 1.028617966 0.00000262407336

```

### **Prueba de la estabilidad estadística:**

Dígitos significativos de la incertidumbre (c): ndig 1 o 2  
Tolerancia numérica  $\delta$  asociada con la expresión z

```

z := c · 10r;
c 10r
 $\delta := \frac{1}{2} 10^r$ ; evalf( $\delta$ )
 $\frac{1}{20}$ 
0.0500000000

```

Para c=10 r= -1

```

r := -1 :
if 2·s <  $\delta$  then print(`aceptado`, 2·s, `es <`, evalf( $\delta$ )) :
else print(`rechazado`, 2·suy, `es >`, evalf( $\delta$ )) :fi;
aceptado , 0.003907542784es < , 0.0500000000
if 2·suy <  $\delta$  then print(`aceptado`, 2·suy, `es <`, evalf( $\delta$ )) :
else print(`rechazado`, 2·suy, `es >`, evalf( $\delta$ )) :fi;
aceptado , 0.000005248146720es < , 0.0500000000

```

### **Generación de 10000 valores de y para cada ciclo h:**

```
> for i to n do: print(y[i]) :od:
```