

Propuesta didáctica para la obtención de una curva de calibración

Determinación de ácido acético con hidrogenocarbonato de sodio, lavavajillas y un agitador magnético

Otilia Val-Castillo

Resumen: Los procedimientos analíticos instrumentales de análisis cuantitativo suelen utilizar la proporcionalidad entre la concentración de una sustancia y una señal analítica. Generalmente implican construir una curva de calibración, optimizando los factores que influyen en dicha señal, para que, a partir de la señal de la sustancia problema, se pueda determinar su concentración por interpolación de la recta de calibrado. Para practicar este método de trabajo, en cursos de bachillerato, se muestra una experiencia que aplica el método de calibración a la determinación de ácido acético con reactivos baratos e instrumental disponible en los laboratorios de educación secundaria.

Palabras clave: Curva de calibración, ácido acético, química analítica cuantitativa, vinagre, agitador magnético.

Abstract: Instrumental analytical procedures for quantitative analysis usually use the proportionality between the concentration of a substance and an analytical signal. This generally involves constructing a calibration curve optimizing the factors that can influence the signal so that, from the signal of the analyzed substance, its concentration can be determined by interpolation of the calibration line. This article shows an experience that applies the calibration method to the determination of acetic acid with cheap reagents and instruments available in school laboratories to practice this working method in high school courses.

Keywords: Calibration curve, acetic acid, quantitative analytical chemistry, vinegar, magnetic stirrer.

INTRODUCCIÓN

La Química Analítica es la ciencia que estudia el conjunto de principios, leyes y técnicas cuya finalidad es la determinación de la composición química de una muestra natural o artificial.^[1] Se divide en química analítica cualitativa y cuantitativa.

La finalidad de la química analítica cuantitativa es hallar la cantidad de una determinada sustancia presente en una muestra, una vez que se conoce, o se ha identificado, su presencia mediante el análisis químico cualitativo.

Los métodos cuantitativos pueden determinar la masa o concentración del analito mediante diversos procedi-

mientos: volumétricos, gravimétricos, electroquímicos, espectroscópicos, potenciométricos, conductimétricos, cromatográficos... Hasta el año 1920, la mayoría de los análisis se basaban en medir masa o volumen, por este motivo los métodos gravimétricos y volumétricos se conocen como métodos clásicos de análisis, a diferencia de los demás procedimientos que se denominan métodos instrumentales.^[2]

En los laboratorios de los institutos, los métodos más utilizados son los volumétricos (para realizar valoraciones ácido-base, redox y de precipitación), ya que están relacionados con el temario impartido en educación secundaria obligatoria y Bachillerato,^[3] y el material que se necesita está disponible en los laboratorios escolares (bureta, soporte, vasos de precipitados o matraces erlenmeyer y reactivos).

Así, por ejemplo, para determinar el grado de acidez de los vinagres, expresado como los gramos de ácido acético por cada 100 ml en un vinagre, (según está publicado en el Real Decreto 661/2012 de 13 de abril por el que se establece la norma de calidad para la elaboración y comercialización de los vinagres),^[4] se mide el volumen de concentración conocida de hidróxido de sodio,^[5] necesario para reaccionar con un volumen conocido del vinagre, utilizando un indicador ácido-base,^[5,6] que nos indique cuando el ácido acético



O. Val-Castillo

Doctora en Químicas
Jefa del Departamento de Física y Química
IES Lluís Simarro Lacabra.
Av. País Valencià s/n 46800 Xàtiva (Valencia)
C-e: val_oti@gva.es

Recibido: 28/02/2021. Aceptado: 21/04/2021.

ha reaccionado completamente. A esta técnica se le denomina valoración. En general, se suelen hacer tres medidas para encontrar un valor medio del volumen. A partir de este dato se realizan los cálculos oportunos para la determinación de la concentración, que deberá coincidir con la mostrada en la etiqueta de la botella, según la norma establecida en el RD 661/2012 anteriormente mencionado.^[4]

Otros procedimientos analíticos instrumentales muy utilizados en análisis cuantitativo implican construir una curva de calibración.^[7,8] Estos métodos se basan en encontrar una proporcionalidad entre la concentración de una sustancia y una señal analítica. En general, se buscan relaciones lineales, al menos en un rango de trabajo. Medida esa señal, para nuestra sustancia problema o analito, se podrá determinar su concentración por interpolación en la curva de calibración o por despeje de la ecuación de la recta de calibrado.

Estos métodos instrumentales son más difíciles de aplicar en un laboratorio escolar, ya que, en general, no se dispone de instrumentación que requiera calibración. Sin embargo, si ello fuera posible o incluso si se diseñase algún dispositivo instrumental,^[9,10] sería conveniente conocer en qué consiste este método de trabajo.

OBJETIVOS

El principal objetivo de esta propuesta es mostrar una experiencia que permita construir una curva de calibración, utilizando reactivos baratos e instrumental disponible en los laboratorios de los institutos (un agitador magnético) y que se puede utilizar en cursos de Bachillerato.

A nivel didáctico permite relacionar conceptos químicos sobre estequiometría (reacciones químicas, reactivo limitante o en exceso), cinética química (velocidad de reacción y factores que influyen en la misma), la ecuación de estado de los gases ideales (leyes de los gases), aplicando el método científico: proponiendo hipótesis, desarrollando experimentos, representando los datos obtenidos y obteniendo conclusiones.

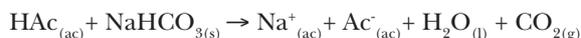
Permite abordar competencias básicas mediante el trabajo en grupo (competencias sociales y cívicas) en ciencia y matemáticas, competencia digital, comunicación lingüística, aprender a aprender, sentido de la iniciativa y espíritu emprendedor.^[11]

Por la limitación de tiempo no se profundiza en los contenidos que se imparten en la asignatura de matemáticas (errores, estadística) y la obtención de la recta de calibrado, el desarrollo de los cálculos estadísticos y las desviaciones estándar se realizan con calculadora o utilizando una hoja de cálculo (competencia matemática y digital) proporcionando directamente las fórmulas.

Se utiliza el teléfono móvil para grabar y compartir las experiencias, objeto muy motivador para los alumnos, lo que permite un control exacto sobre el tiempo de reacción.

PLANTEAMIENTO

Son muy conocidos los experimentos en los que el peróxido de hidrógeno se descompone, con ayuda de un catalizador, produciendo agua, oxígeno, y que con la adición de un lavavajillas generan mucha espuma.^[12] También son conocidos los experimentos, y numerosos los videos en Internet, en los que se infla un globo, colocado en el cuello de una botella, con el dióxido de carbono producido por la reacción entre un vinagre, introducido en la botella, al adicionarle el bicarbonato de sodio colocado en el globo,^[13] puesto que el ácido acético, CH₃-COOH abreviadamente HAC, que contiene el vinagre reacciona con el hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO₃, produciendo acetato de sodio CH₃-COONa, dióxido de carbono CO₂, y agua H₂O, según la reacción ajustada:



Si se añade jabón a esta reacción, para estabilizar el dióxido de carbono formado:

- ¿Se podría utilizar el volumen de espuma como señal analítica?
- ¿Se podría utilizar este método para determinar el ácido acético presente en un vinagre?

La hipótesis es considerar que el volumen de espuma creado debe ser directamente proporcional a la cantidad de dióxido de carbono formado a partir del ácido acético inicial, siempre que el hidrogenocarbonato de sodio sea el reactivo en exceso. Para comprobar esto, se realiza el estudio experimental de la cantidad de espuma formada a partir de cantidades conocidas de ácido acético, estudiando las variables que puedan influir en el proceso.

Antes de empezar con el estudio de esta investigación se deben realizar unos cálculos previos:

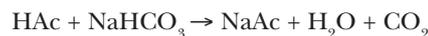
- Aplicando la conocida ecuación de los gases ideales se calcula el número de moles de CO₂ que teóricamente son necesarios para formar 6 ml y 100 ml de CO₂ (cotas inferior y superior de la probeta) a la temperatura ambiente del laboratorio:

$$P \cdot V = n \cdot R \cdot T \rightarrow$$

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 0,006}{0,082(273 + 18)} = 0,00025 \text{ moles CO}_2$$

$$n = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = \frac{1 \cdot 0,100}{0,082(273 + 18)} = 0,00419 \text{ moles CO}_2$$

Teniendo en cuenta la estequiometría de la reacción:



habría que estudiar inicialmente la reacción en un rango entre 0,0003 moles y 0,0040 moles de ácido acético.

- Por otra parte, 0,004 moles de HAc necesitan para reaccionar estequiométricamente 0,004 moles de hidrogenocarbonato de sodio (84 g/mol), por tanto, como mínimo una masa de 0,336 g. Para asegurar que en el instante final se tendrá esa cantidad se pesará 1,0 g.

REACTIVOS Y MATERIAL UTILIZADO

- Hidrogenocarbonato de sodio, NaHCO_3 .
- Ácido acético glacial, $\text{CH}_3\text{-COOH}$ (riqueza 99,5%, $d = 1,05\text{g/cm}^3$) con el que se prepara una disolución de ácido acético 1 M.
- Lavavajillas (marca Fairy).
- Balanza y espátula.
- Probetas iguales de 100 ± 1 ml.
- Vidrios de reloj, varilla y papel de filtro.
- Pipetas graduadas de $1 \pm 0,01$ ml, $2 \pm 0,02$ ml, $5 \pm 0,05$ ml, $10 \pm 0,1$ ml y succionador.
- Agitador magnético.
- Teléfono móvil.

En la Figura 1 se muestra el material utilizado:



Figura 1. Material utilizado: balanza, agitador magnético, ácido acético, hidrogenocarbonato de sodio, lavavajillas, probetas, pipetas graduadas, matraz aforado, succionador, espátula, papel de filtro

PRUEBAS PREVIAS

Formulada la hipótesis se debe comprobar a través de un procedimiento experimental si esta es verdadera o falsa.

Inicialmente, para comprobar si el volumen de espuma coincide con el volumen de CO_2 que se calcula con la ecuación de los gases ideales, se empieza con una experiencia que contiene: 1,6 ml de lavavajillas concentrado y 0,0020 moles de HAc, añadiendo agua hasta 10 ml. El volumen de la espuma resultó ser de 38 ml, medidos a los 30 s y 60 s después de haber añadido 1,0 g de NaHCO_3 , volumen menor al esperado, aproximadamente unos 48 ml.

Se hicieron, por ello, otras experiencias añadiendo 1,0 g de NaHCO_3 a 0,004, 0,006, 0,008 y 0,010 moles de HAc respectivamente y enrasando a 10 ml (valor que se sobrepasaba en la última experiencia). También se probó



Figura 2. Nivel de espuma para distintas cantidades de HAc, al rato de haber concluido los experimentos

con 5 ml de vinagre midiéndose la altura de la espuma a los 30, 60, 90 y 120 segundos (Figura 2).

De estas primeras experiencias se pudo concluir que:

- A mayor concentración de ácido acético se forma mayor volumen de espuma, pero menor al esperado con la ecuación de los gases ideales. La formación de la malla de espuma es un aspecto complejo en el que no solo interviene el CO_2 formado en la reacción, ya que tiene que subir venciendo fuerzas de cohesión, arrastra lavavajillas, etc. También influye la homogeneización de la muestra y se considera necesaria la utilización de un agitador magnético que, además, hará la reacción más rápida.
- El volumen de espuma formado varía con el tiempo transcurrido desde la adición del bicarbonato de sodio. El máximo volumen se obtiene en tiempos diferentes, dependiendo de los moles de ácido acético, de forma que en algunas muestras a los 60 s aún está subiendo, pero en otras ya está bajando. Consideramos que grabar con un móvil el transcurso de la reacción nos permitirá estudiar cuál es el tiempo más apropiado para realizar la medición.
- El uso del vidrio de reloj no resulta cómodo para echar rápidamente el hidrogenocarbonato de sodio. Resulta más práctico utilizar un trozo de papel de filtro.
- El lavavajillas es muy viscoso y se considera que esa viscosidad alterará la exactitud de la medida del jabón. Es conveniente estudiar qué porcentaje será el adecuado.
- La representación de los datos obtenidos no sigue una línea recta (Figura 3).
- En estas experiencias previas se enrasaba a 10 ml antes de llevarse a cabo la reacción. Sin embargo, cuando estas se realizan, la espuma no solo se expande hacia arriba sino también por debajo y el agua añadida influye en la lectura del volumen de espuma. Por ello se decidió no enrasar y realizar las medidas considerando los moles de HAc añadidos en vez de su concentración molar.

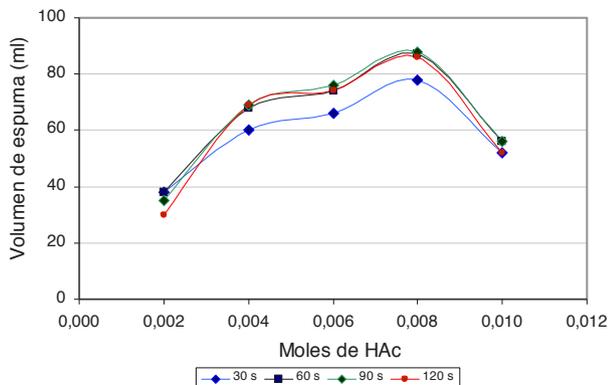


Figura 3. Volumen de espuma, medido a los 30 s, 60 s, 90 s y 120 s, formado en función de los moles de HAC, con 1,6 ml de lavavajillas (100%) y 1,0 g de NaHCO_3 a temperatura ambiente (18°C) y sin agitación ($n = 1$)

Teniendo en cuenta lo observado, se repiten las experiencias utilizando un agitador magnético, (graduado de 0 a 10) eligiendo inicialmente la velocidad 2 y un lavavajillas preparado al 50%. Se piensa que quizá con el agitador se puede producir más volumen de espuma y se utilizan menos moles de HAC, reduciéndose, por ello, la cantidad de bicarbonato de sodio a 0,8 g.

Las nuevas disoluciones contienen: 2,0 ml de lavavajillas al 50%, y de 0,0004 a 0,0040 moles de HAC. Se empieza a grabar con el teléfono móvil cuando se añaden los 0,8 g de NaHCO_3 . Una vez grabadas todas las experiencias, se miden los mililitros de espuma a los 30 s y 60 s (Figura 4) y se representan los datos en una gráfica (Figura 5).



Figura 4. Volumen de espuma formado en función de los moles de HAC, con 2,0 ml de lavavajillas al 50%, a los 60 s de añadir 0,8 g de NaHCO_3 con velocidad 2 del agitador magnético a temperatura ambiente (18°C)

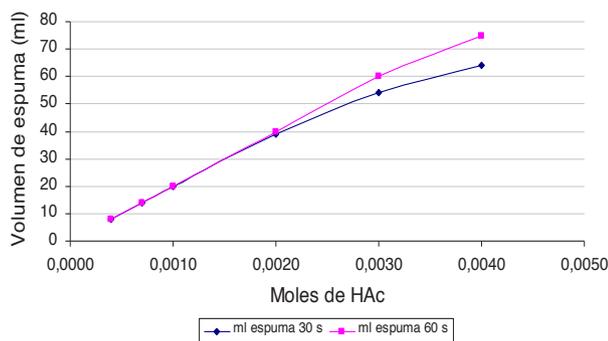


Figura 5. Representación gráfica del volumen de espuma, formado en función de los moles de HAC, con 2 ml de lavavajillas al 50%, a los 30 s y 60 s de añadir 0,8 g de NaHCO_3 , con velocidad 2 del agitador magnético a temperatura ambiente (18°C). ($n = 1$)

A la vista de estos resultados, comprobamos que:

- La agitación es fundamental para homogeneizar la muestra.
- El rango de linealidad está por debajo de los moles de HAC que se habían adicionado en las primeras experiencias, observándose linealidad entre 0,00040 moles y 0,0030 moles a los 60 s de adicionado el NaHCO_3 (Figura 5).

EFFECTO DE LAS VARIABLES EXPERIMENTALES

Estos resultados resultaron muy alentadores. Se procedió a estudiar los posibles factores que podrían influir en la formación de la espuma, para una determinada cantidad de ácido acético:

- Porcentaje de jabón.
- Influencia de la velocidad de agitación.
- Temperatura.

Porcentaje de jabón

Se utilizan 2,0 ml de lavavajillas al 10, 30, 50, 70 y 90% respectivamente, con 0,0020 moles de HAC. Se utilizó la velocidad 2 del agitador. Sin añadir el lavavajillas la espuma subió rápidamente alcanzando 20 ml a los 7 s, 7 ml a los 30 s y 6 ml a los 60 s. Exceptuando estos datos (0% de lavavajillas), que demuestran la necesidad de añadir el lavavajillas para estabilizar la espuma, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 6.

Aunque el lavavajillas no es un reactivo, ni un catalizador de la reacción, a mayor porcentaje de lavavajillas, la espuma resulta más densa y tiene más dificultad para subir. A menores porcentajes, la espuma sube rápidamente, pero se mantiene menos tiempo. A la vista de los resultados se considera adecuado continuar con 2,0 ml de lavavajillas al 50%.

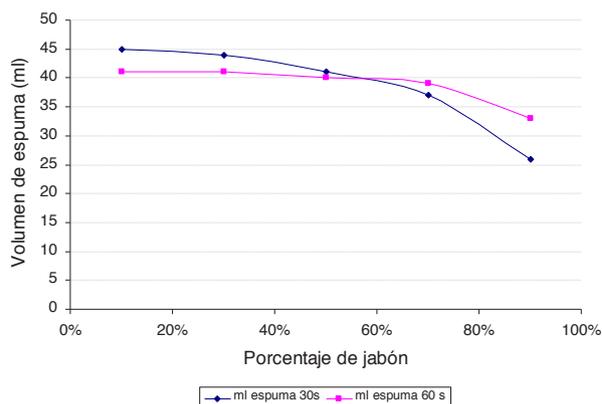


Figura 6. Volumen de espuma en función del porcentaje de lavavajillas, para 0,0020 moles de HAC, medido a los 30 s y 60 s de añadir 0,8 g de NaHCO_3 con velocidad 2 del agitador magnético a temperatura ambiente (18°C) ($n = 1$)

Influencia de la velocidad de agitación

La velocidad de agitación debe influir en la cinética de una reacción química, al aumentar el número de choques entre las moléculas de los reactivos y facilitar su contacto, pero no en la cantidad de CO_2 formado. Sin embargo, como la agitación podría producir espuma, independientemente de la concentración de CO_2 , se considera un factor a tener en cuenta.

Por ello, se prepararon muestras iguales conteniendo 0,0020 moles de HAc y 2 ml de lavavajillas al 50%. Se grabaron con el móvil y se determinaron los mililitros de espuma formados para las velocidades 0, 1, 2, 3, 4, 6 y 8 del agitador magnético (que está graduado de 0 a 10) al añadir los 0,8 g de NaHCO_3 a temperatura ambiente (18°C). Figura 7.

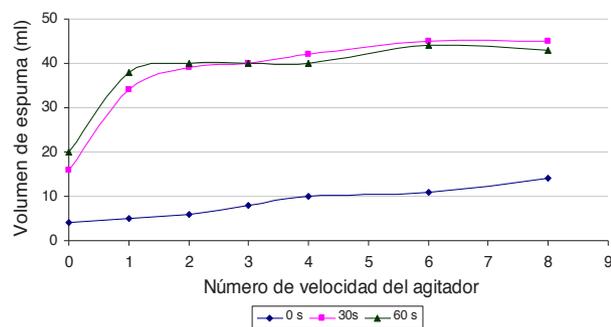


Figura 7. Volumen de espuma, en función de la velocidad del agitador magnético, para 0,0020 moles de HAc y 2,0 ml de lavavajillas al 50%, medido a los 0 s, 30 s y 60 s de haber añadido 0,8 g de NaHCO_3 a temperatura ambiente (18°C) ($n = 1$)

En este estudio la línea 0 s muestra la altura máxima alcanzada por la espuma antes de añadir el hidrogenocarbonato de sodio dejando un rato de agitación.

A la vista de los resultados se observa que lo importante es la homogeneización, ya que sin ella se obtiene poco volumen de espuma, pero no es necesaria una velocidad muy alta puesto que ello origina inicialmente espuma. Se considera la velocidad 2 como la más adecuada en este caso, pues proporciona más diferencia entre el volumen final y el inicial.

Estudio de la temperatura

Para asegurar la homogeneidad en la temperatura de la probeta, esta se ha introducido en un vaso con agua a diferentes temperaturas (Figura 8 a) y se ha dejado transcurrir tiempo para calentar el conjunto con 0,0020 moles de acético, 2,0 ml de lavavajillas al 50% y con una velocidad de agitación 2. Las temperaturas reales se midieron con el termómetro dentro de la probeta una vez terminada la reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 8 b).

No se observan grandes diferencias en el volumen de espuma obtenido al variar la temperatura. Como era de

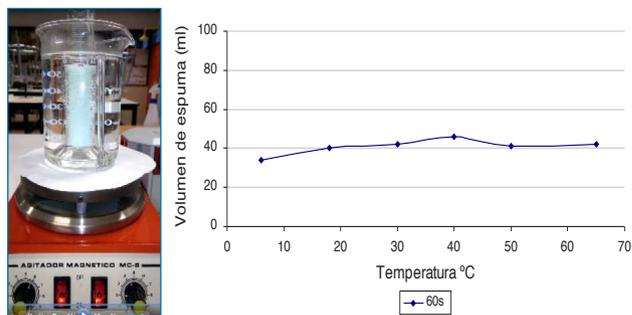


Figura 8. a) Medida del volumen de espuma a 50°C . b) Volumen de espuma, en función de la temperatura, medidos a los 60 s de añadir 0,8 g de NaHCO_3 , después de calentar, a 0,0020 moles de HAc, 2,0 ml de lavavajillas al 50% y con agitación 2 ($n = 1$)

esperar, sí se observa en la velocidad de reacción, ya que a mayores temperaturas la espuma sube inicialmente más deprisa. La dificultad que supone trabajar a temperaturas distintas de la ambiental y la poca variación observada condicionaron el seguir trabajando a temperatura ambiente.

DETERMINACIÓN DE ÁCIDO ACÉTICO

Influencia de la concentración y tiempo de reacción

Una vez estudiadas las variables anteriores, se realiza una recta de calibrado con las condiciones elegidas variando los moles de ácido acético.

Se observa que, para cantidades superiores a 0,0020 moles la espuma sigue subiendo después de los 30 s, y para cantidades superiores a 0,0040 moles la espuma sigue subiendo después de 60 s, por ello, se amplía el tiempo de reacción y también se tienen en cuenta los mililitros de espuma obtenidos a los 90 s (Figura 9).

No se pueden medir cantidades superiores a 0,0050 moles, pues el volumen de espuma supera la cota superior de la probeta.

Los factores de correlación y los intervalos analíticos, a diferentes tiempos de formación de espuma, se muestran en la Tabla 1.

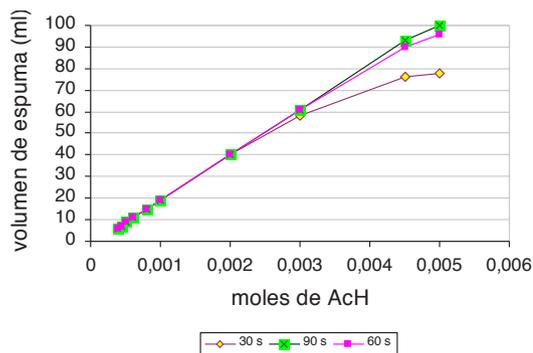


Figura 9. Volumen de espuma, en mililitros, formado en función de los moles de HAc, en un intervalo de concentración comprendido entre 0,0004 moles y 0,0050 moles, con 2,0 ml de lavavajillas al 50%, medido a los 30 s, 60 s y 90 s después de adicionar 0,8 g de NaHCO_3 , con velocidad 2 del agitador magnético, a temperatura ambiente (18°C) ($n = 1$)

Tabla 1. Rectas iniciales de calibrado a diferentes tiempos de formación de espuma

Tiempo (s)	Factor correlación r	Intervalo analítico (moles ACh)
30	0,9986	0,00040 - 0,0030
60	0,9997	0,00040 - 0,0045
90	0,9998	0,00040 - 0,0050

Estudio del intervalo analítico

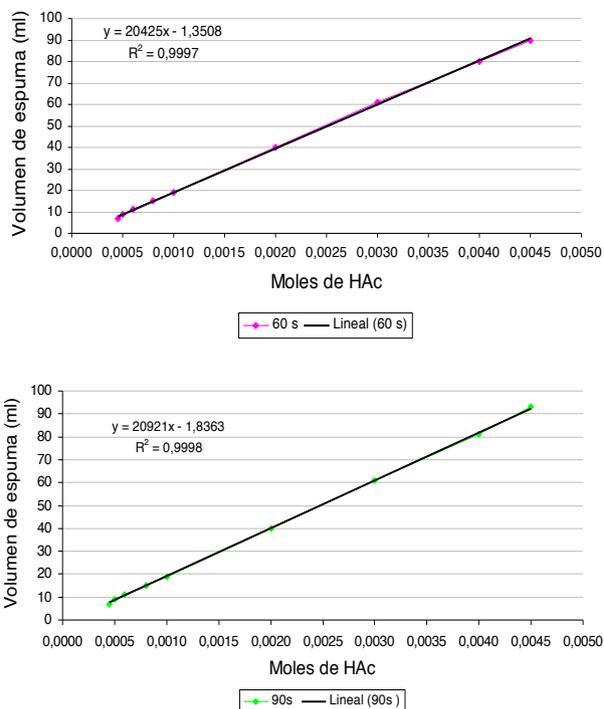
La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), en 1975, definió el límite de detección (término introducido por Karl Pearson en una comunicación a la Royal Society en 1894)^[14,15] como un número que expresa el más bajo nivel de concentración (o cantidad) de una sustancia que puede determinarse como estadísticamente diferente del blanco analítico. La American Chemical Society (1980) considera este límite como la más baja concentración de un analito que un procedimiento analítico puede detectar fidedignamente.^[16] Posteriormente, la IUPAC reformuló la definición “Es la menor concentración de analito que puede ser detectada con un cierto nivel de confianza”. Va en aumento la tendencia a definir el límite de detección, como la concentración de analito que proporciona una señal igual a la señal del blanco más tres veces la desviación estándar del blanco, pero esta definición es muy arbitraria y está totalmente abierta a cualquier analista para que proponga una definición alternativa para un propósito concreto.^[17]

El límite de cuantificación instrumental (LCI) o límite de determinación (LOQ) se puede definir como la cantidad más pequeña de un analito que se pueda cuantificar confiablemente por el instrumento. Generalmente se considera como el valor del blanco de la muestra más 5, 6 o 10 desviaciones estándar de la media del blanco.

En el estudio que nos ocupa, el blanco queda por debajo de la cota inferior de la probeta (2 ml de lavavajillas más el imán más el hidrogenocarbonato de sodio), por ello no se puede calcular la desviación estándar del blanco. Se ha supuesto que el límite de detección y cuantificación viene determinado fundamentalmente por la cota inferior de la probeta y su error: 6 ± 1 ml y, por tanto, se ha considerado el límite de detección y cuantificación instrumental como los moles de acético que producirían 7 ml de espuma, que corresponderían a 0,00042 moles de acético con las rectas de calibrado anteriores. Se elimina entonces el valor de 0,00040 moles de la recta de calibrado por considerarse el de menor confianza. En probetas con cotas inferiores de 10 ± 1 ml se deberán eliminar los moles de HAc cuyo valor de espuma se encuentre por debajo de ese valor.

Rectas de calibrado

Las rectas de calibrado, teniendo en cuenta el tiempo de reacción, son las que se muestran en la Figura 10 a (60 s) y Figura 10 b (90 s). Los factores de regresión y los intervalos analíticos entre los que se pueden utilizar dichas líneas de calibrado se resumen en la Tabla 2. Con estas curvas de calibrado se pueden determinar los moles de ácido acético presentes en una disolución a partir de los mililitros de espuma formados.

**Figura 10.** Rectas de calibrado del volumen de espuma formado en función de los moles de HAc, en un intervalo de concentración comprendido entre 0,00045 moles y 0,0045 moles con 2 ml de lavavajillas al 50%, a los 60 s (a) y 90 s (b) de haber adicionado 0,8 g de NaHCO₃ con velocidad 2 del agitador magnético a temperatura ambiente (18°C) (n = 1)**Tabla 2.** Rectas de calibrado a diferentes tiempos de formación de espuma

Tiempo (s)	Factor correlación r	Intervalo analítico (moles HAc)
30	0,9991	0,00045 - 0,00300
60	0,9997	0,00045 - 0,00450
90	0,9998	0,00045 - 0,00450

Procedimiento experimental

A una probeta de 100 ml se le adicionan: 2,0 ml de lavavajillas al 50%, un volumen adecuado de ácido acético (estándar o muestra), de forma que el número de moles

oscile entre 0,00045 y 0,00450 moles, y un pequeño imán. El móvil está preparado y colocado. A continuación se coloca la probeta sobre el agitador, ya en marcha, se pone a grabar el móvil y se adicionan 0,8 g de NaHCO₃, trabajando a temperatura ambiente (18°C). Se registra hasta sobrepasados los 90 s y, después, se anotan los volúmenes alcanzados por la espuma a los 60 s y 90 s.

Para construir la recta de calibrado se relaciona el nivel de espuma, alcanzado a los 60 s o 90 s de tiempo de reacción, con la concentración de las diversas disoluciones.

Estudio estadístico de los resultados

Toda medición está bajo la influencia de un gran número de incertidumbres, las cuales se combinan para producir una dispersión en los resultados, por ello, es de gran importancia estimar la confiabilidad de los datos experimentales cada vez que se obtienen resultados en el laboratorio. No existe un método simple y de aplicación universal para determinar con absoluta certeza la confiabilidad de los datos de un análisis.^[18]

Para revelar la presencia de errores aleatorios se pueden aplicar pruebas estadísticas a medidas repetidas.^[17] Para ello, se van a aplicar los siguientes parámetros estadísticos a series de ocho ensayos iguales de tres cantidades distintas de moles de ácido acético:

- El valor promedio o media aritmética: $\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$
- Desviación estándar (muestra): $S = \pm \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$
- Desviación estándar de la media $S_m = \frac{S}{\sqrt{n}}$,
- Coeficiente de variación o desviación estándar relativa CV = DER = $\frac{S}{\bar{x}} \cdot 100$
- Error del método % E = $\pm \frac{t_{n-1} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}}{\bar{x}}$

Se encuentra en las tablas de Fisher, para siete grados de libertad y 95% de probabilidad, el valor de $t = 2,36$.

El intervalo de confianza de una distribución muestral ($n < 30$) se encuentra comprendido entre:^[17]

$$\bar{x} - t_{n-1} \frac{S}{\sqrt{n}} < \mu < \bar{x} + t_{n-1} \frac{S}{\sqrt{n}}$$

La exactitud del método se puede determinar por la comparación de los resultados obtenidos con un patrón de referencia. De este modo se pone de manifiesto la existencia o no de errores sistemáticos. Llamando x_{verd} al valor de referencia y \bar{X} al valor medio encontrado se calculan t_{exp} y t'_{exp} :

$$t_{\text{exp}} = \frac{|x_{\text{verd}} - \bar{X}|}{S} \quad t'_{\text{exp}} = \frac{|x_{\text{verd}} - \bar{X}|}{S_m}$$

- Si $t_{\text{exp}} < t_{\text{tabulado}}$ en las tablas estadísticas de Fisher ($t = 2,36$) el método es reproducible.

- Si $t'_{\text{exp}} < t_{\text{tabulado}}$ no existen errores sistemáticos.^[19]

Al no disponer de disoluciones patrón se ha preparado una nueva disolución de HAc 1 M que se ha tomado como valor de referencia.

En las Tablas 3 y 4 se resumen los valores de los parámetros estadísticos calculados.

Tabla 3. Estudio estadístico para diferentes cantidades de ácido acético a los 60 s de tiempo de reacción

Tiempo = 60 s			
n_{AcH}	8,0·10 ⁻⁴ mol	2,0 · 10 ⁻³ mol	4,0·10 ⁻³ mol
\bar{n}_{AcH}	8,13·10 ⁻⁴ mol	2,04 · 10 ⁻³ mol	4,00·10 ⁻³ mol
S	3,42·10 ⁻⁵	2,59·10 ⁻⁵	8,43·10 ⁻⁵
S_m	1,21·10 ⁻⁵	9,15·10 ⁻⁶	2,98·10 ⁻⁵
DER	4,21%	1,27%	2,11%
% E	3,52%	1,06%	1,76%
Intervalo confianza	(8,13 ± 0,29)·10 ⁻⁴ mol	(2,04 ± 0,02)·10 ⁻³ mol	(4,00 ± 0,07)·10 ⁻³ mol
t_{exp}	0,383	1,497	0,015
t'_{exp}	1,082	4,235 [#]	0,042

Tabla 4. Estudio estadístico para diferentes cantidades de ácido acético a los 90 s de tiempo de reacción

Tiempo = 90 s			
n_{AcH}	8,0·10 ⁻⁴ mol	2,0 · 10 ⁻³ mol	4,0·10 ⁻³ mol
\bar{n}_{AcH}	8,05·10 ⁻⁴ mol	2,03 · 10 ⁻³ mol	3,97·10 ⁻³ mol
S	2,56·10 ⁻⁵	2,58·10 ⁻⁵	5,82·10 ⁻⁵
S_m	9,07·10 ⁻⁶	9,15·10 ⁻⁶	2,06·10 ⁻⁵
DER	3,18%	1,27%	1,47%
% E	2,66%	1,06%	1,22%
Intervalo confianza	(8,05 ± 0,21)·10 ⁻⁴ mol	(2,03 ± 0,02)·10 ⁻³ mol	(3,97 ± 0,05)·10 ⁻³ mol
t_{exp}	0,195	1,208	0,472
t'_{exp}	0,551	3,416 [#]	1,335

Se puede observar que el método es reproducible y con menor error para 90 s de tiempo de reacción, aunque la determinación de 0,00200 moles presenta peor reproducibilidad y error sistemático ya que el valor de t'_{exp} tiene un valor mayor que el tabulado (2,36).

SELECTIVIDAD. INTERFERENCIAS

Todos los ácidos reaccionarán con el hidrogenocarbonato de sodio produciendo CO_2 , por tanto este método no presenta selectividad y serviría para medir todos los moles de ácido presentes en una muestra.

No se ha realizado estudio de iones interferentes.

APLICACIÓN DEL MÉTODO A MUESTRAS REALES

Para comprobar la validez del método propuesto en casos reales, la curva de calibración se ha aplicado a la determinación del ácido acético en diversos vinagres. No se requiere preparación especial. Un pequeño volumen de vinagre se vierte sobre un vaso de precipitados de donde se toman entre 2 y 3 ml.

En función de los datos aportados por el estudio estadístico se han utilizado tiempos de reacción de 90 s. Los resultados encontrados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5. Determinación de ácido acético en diversos vinagres

Muestra* [20]	Valor etiqueta**	Valor encontrado
Vinagre de Jerez D.O.P. Reserva Sherry	8%	(8,10 ± 0,11)% (n = 2)
Vinagre balsámico de módena Hacendado botella 1	6%	(5,99 ± 0,04)% (n = 3)
Vinagre balsámico de módena Hacendado botella 2	6%	(6,07 ± 0,00)% (n = 3)
Vinagre de vino blanco Hacendado	6%	(6,05 ± 0,00)% (n = 2)
Vinagre blanco de vino en sobre sin marca	6%	(6,12 ± 0,08)% (n = 3)
Vinagre de sidra Kania	5%	(5,02 ± 0,07)% (n = 3)

n = número de determinaciones.

* Según Real Decreto 661/2012, de 13 de abril, por el que se establece la norma de calidad para la elaboración y comercialización de los vinagres. (BOE de 26/04/2012, páginas 32031-32036):

Artículo 3. Definiciones.

1. Vinagre: Es el líquido apto para el consumo humano resultante de la doble fermentación alcohólica y acética de productos de origen agrario.
2. Grado de acidez de los vinagres: Acidez total expresada en gramos de ácido acético por 100 mililitros.
3. Vinagre de vino: Es el producto obtenido exclusivamente por fermentación acética del vino.
5. Vinagre de sidra: Es el producto obtenido a partir de sidra, mediante fermentación acética.
10. Vinagre balsámico: Es el producto obtenido por adición de mosto de uva, mosto de uva concentrado o mosto de uva concentrado rectificado al vinagre de vino, dando lugar a un vinagre dulce, con un contenido mínimo de azúcar total de 150 g/l, procedente exclusivamente de los mostos indicados.

**Artículo 11. Etiquetado.

3. Se indicará el grado de acidez, seguido del símbolo «%» o «°».

Con respecto al grado de acidez reflejado en la etiqueta, se admitirá, siempre que el vinagre cumpla con el mínimo establecido en el artículo 8.2.a), una diferencia, en más o en menos, de 0,2°.

IMPLEMENTACIÓN Y TEMPORALIZACIÓN DE LA PROPUESTA DIDÁCTICA

La temporalización vendrá marcada por la forma en la se decida abordar este estudio.

La opción que implica menos tiempo es la de trabajar con tres grupos, si se dispone de tres agitadores magnéticos, para repartir tareas:

- En la primera sesión se realiza el planteamiento inicial, por el profesor o la profesora, con el material y reactivos ya preparados.
- En la segunda sesión, elaboradas las hipótesis de trabajo, cada grupo realiza el estudio de una de las variables a tener en cuenta: porcentaje de lavavajillas, agitación y temperatura.
- En la tercera sesión, una vez elegidas las condiciones más favorables, cada grupo realiza las experiencias para su gráfica de calibrado, la repetición de una concentración y la aplicación del método a las muestras de vinagre. Según la organización y destreza del alumnado del grupo podrían ser necesarias dos sesiones o una sesión algo más larga.

Cada alumna y alumno del grupo, a partir de las experiencias grabadas, elaborará en casa, con ayuda de la calculadora o una hoja de cálculo, las gráficas correspondientes, la recta de calibrado, el estudio estadístico y los informes pertinentes.

La otra opción, si se tienen más sesiones disponibles, es que todos los grupos realicen todos los estudios.

CONCLUSIÓN

Se ha diseñado una práctica que permite aplicar, de forma muy sencilla en el laboratorio escolar, el método de calibración utilizando reactivos baratos y fácilmente disponibles, usando como instrumentación un agitador magnético.

Se han seguido los pasos elementales que se deben dar en el proceso de calibración de un instrumento analítico:^[7]

- Diseñar los experimentos.
- Hacer las medidas.
- Representar los resultados.
- Obtener la función de calibrado.
- Usar la función de calibrado para estimar la incertidumbre asociada a valores de muestras de prueba.
- Comprobar la validez de la curva aplicándolas a muestras reales de concentración conocida. En nuestro caso se ha aplicado con éxito a la determinación de ácido acético en diversos vinagres.

Una vez realizada la calibración el método resulta muy rápido para la determinación de ácido acético.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Burriel Martí, F.; Lucena Conde, F.; Arribas Jimeno, S.; Hernández Méndez, J. *Química Analítica Cualitativa*, Paraninfo, Madrid, 1985.
- [2] Skoog, D. A.; West, D. M. *Análisis instrumental*. Interamericana, México, D. F. 1987.
- [3] Real Decreto 1105/2014, de 26 de diciembre, por el que se establece el currículo básico de la Educación Secundaria Obligatoria y del Bachillerato. BOE de 03/01/15, 169-546. <https://www.boe.es/eli/es/rd/2014/12/26/1105/>
- [4] Real Decreto 661/2012, de 13 de abril, por el que se establece la norma de calidad para la elaboración y comercialización de los vinagres. BOE de 26/04/2012, 32031-32036. <https://www.boe.es/buscar/pdf/2012/BOE-A-2012-5529-consolidado.pdf>
- [5] Connors, K. A. *Curso de Análisis farmacéutico: Ensayo del medicamento. Valoraciones de oxidación-reducción*. Ed. Reverté, Barcelona, 1981, 1-45.
- [6] Val-Castillo, O. Estudio de sustancias naturales como indicadores de pH: Una propuesta didáctica. *An. Quím.*, **2020**, *116*(2), 88-98.
- [7] Prichard, L., Barwick, V. *Preparation of Calibration Curves. A Guide to Best Practice*. **2003**. DOI: [10.13140/RG.2.2.36338.76488](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.36338.76488).
- [8] Moosavi, S. M.; Ghassabian, S. Linearity of Calibration Curves for Analytical Methods: A Review of Criteria for Assessment of Method Reliability. In *Calibration and Validation of Analytical Methods: A Sampling of Current Approaches*. IntechOpen Limited, Londres, UK, 2018, 109-127. DOI: [10.5772/intechopen.72932](https://doi.org/10.5772/intechopen.72932).
- [9] Cid Manzano, R.; González-Fernández, D. Una aproximación a la espectrometría en Educación Secundaria. *An. Quím.*, **2020**, *116*(1), 25-29.
- [10] Tomás-Serrano, A.; Hurtado-Pérez, J. Experimentos cuantitativos de química, con materiales de bajo coste, para alumnos de Bachillerato. *An. Quím.*, **2019**, *115*(5), 421-428.
- [11] Orden ECD/65/2015, de 21 de enero, por la que se describen las relaciones entre las competencias, los contenidos y los criterios de evaluación de la educación primaria, la educación secundaria obligatoria y el Bachillerato. Ministerio de Educación, Cultura y Deporte, 2015, 25, 6986-7003. <https://www.boe.es/buscar/pdf/2015/BOE-A-2015-738-consolidado.pdf>
- [12] Aguilar Muñoz, M.L.; Durán Torres, C. Química recreativa con agua oxigenada. *Revista Eureka sobre Enseñanza y Divulgación de las Ciencias*, **2011**, *8*, 446-453. <https://revistas.uca.es/index.php/eureka/article/view/2737/2385>
- [13] National Geographic Partners LLC. *Química 1000*. Manual de experimentos, Bresser, Rhede. 2015. <http://archive.bresser.de/download/9130300/Espanol/Manual/ANL9130300ES1115NG.pdf>
- [14] Pearson, K. On the dissection of asymmetrical frequency curves. *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **1894**, *185*, 71-110. http://www.quantresearch.org/1894_Pearson_Transactions_Royal_Society.pdf
- [15] Salkind, N. J. *Encyclopedia of Measurement and Statistics*. SAGE Publications. 2006, 1416. <https://books.google.es/books?id=HJ91CgAAQBAJ&pg=PT902#v=onepage&q&f=false>
- [16] Quino, I.; Ramos, O.; Guisbert, E. Determinación del límite de detección instrumental (LDI) y límite de cuantificación instrumental (LCI) en elementos traza de agua subterránea. *Rev. Bol. Quím.* **2007**, *24*(1), 53-57.
- [17] Miller, J. N.; Miller, J. C. *Estadística y Quimiometría para Química Analítica*. 4.ª ed. Prentice Hall, Madrid. 2002.
- [18] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Fundamentos de Química Analítica*. 9.ª ed. Cengage Learning, México. 2014.
- [19] Val Castillo, O. *Sistemas fotoanalíticos estáticos y en flujo para la determinación de sustancias de interés biológico e industrial*. Tesis doctoral. Murcia. 1993.
- [20] León Gutiérrez, J. M.; Ramírez Pérez, P. *El Vinagre. Clases, Elaboraciones y Usos*. Consejería de Agricultura, Ganadería, Pesca y Desarrollo Sostenible. Instituto de Investigación y Formación Agraria y Pesquera, Córdoba. 2020. 1-25.