

OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA PRIMARIO DE TITULACIÓN COULOMBIMÉTRICA A CORRIENTE CONSTANTE DEL CENAM.

Reyes A, Moreno G., Arvizu R. y Pedrero M.
Metrología de Materiales Metálicos. Centro Nacional de Metrología
Km 4,5 carretera a los Cués Mpio. el Marqués Querétaro
(42) 11-05-00 ext 3902, 3933, ó 3924
areyes@cenam.mx, mmoreno@cenam.mx, marvizu@cenam.mx,mpedrero@cenam.mx

Resumen:

La titulación coulombimétrica a corriente constante se utiliza en el CENAM para certificar materiales de referencia primarios que se requieren tanto en la industria como en laboratorios de pruebas químicas. Por medio del uso de estos materiales de referencia se logra establecer la trazabilidad al SI.

Durante las primeras mediciones realizadas con el sistema de titulación coulombimétrica del CENAM se obtuvieron incertidumbres por encima de los valores reportados por otros laboratorios de metrología de otros países.

En este trabajo se presenta una descripción de las partes del sistema, el modo de operación, las fuentes de incertidumbre más importantes y las diversas modificaciones efectuadas que permitieron reducirla a niveles considerados como satisfactorios.

El sistema de titulación coulombimétrica del CENAM fue desarrollado con el apoyo de los centros de metrología de Alemania, PTB, y de Eslovaquia, SMU.

INTRODUCCION

La titulación coulombimétrica a corriente constante es uno de los métodos primarios reconocidos por el CCQM para la medición de cantidad de sustancia.

La titulación coulombimétrica a corriente constante es una técnica absoluta, es decir, aquella cuyo resultado de medición está basado en leyes físicas en lugar de ser obtenido mediante la calibración utilizando materiales de referencia.

La ley física que rige esta técnica es la ley de la electrólisis de Faraday⁽¹⁾, la cual establece que la cantidad de sustancia transformada en una reacción electroquímica, es directamente proporcional a la cantidad de corriente aplicada para que se lleve a cabo dicha reacción y se expresa por la ecuación (1):

$$n_{\text{Analito}} = \frac{It}{z F} \quad (1)$$

Donde n_{Analito} representa la cantidad de sustancia en moles del analito, I la corriente de titulación en amperes (A), t el tiempo en segundos (s), z los electrones involucrados en la reacción (adimensional) y F la constante de Faraday en coulombs por mol (C/mol).

El Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica a Corriente Constante se compone esencialmente de una celda, donde se lleva a cabo una reacción electroquímica con el analito presente en la muestra,

esta celda consiste de dos compartimientos, uno catódico y otro anódico, entre los cuales se hace pasar una corriente eléctrica generada en una fuente de poder externa, medida a través de la caída de tensión eléctrica en una resistencia patrón, empleando un nanovóltmetro; incluye un medidor de intervalos que mide el tiempo durante el cual se aplica dicha corriente. Con la intensidad de corriente eléctrica y el tiempo, se calcula la carga eléctrica requerida para que se efectúe la reacción electroquímica. Esta cantidad de carga eléctrica es directamente proporcional a la cantidad de sustancia del analito.

EXPERIMENTAL

Las titulaciones coulombimétricas son muy exactas pero en la práctica existe una gran cantidad de dificultades que tienden a aumentar la incertidumbre⁽²⁾.

Los componentes eléctricos aportan incertidumbres pequeñas en comparación con las incertidumbres relacionadas a la celda electroquímica y con las incertidumbres relacionadas a la muestra.

Descripción de las partes del sistema

Celda. Las partes de la celda electroquímica se muestran en la Figura 1.

La celda es de vidrio de borosilicato y consiste de dos medias celdas; una media celda catódica (A) y una media celda anódica (B). Tanto el compartimiento

catódico como el ánodo contienen una solución de electrolito soporte concentrado.

En la media celda catódica (A) se encuentra el electrodo de platino (cátodo) (E), los electrodos indicadores del punto final (C), un agitador y la media celda anódica.

La media celda anódica esta formada a su vez de dos tubos de vidrio (B.2 y B.3), uno insertado en el otro, los cuales tienen en la parte terminal un disco de vidrio (F y G) sinterizado de abertura de poro gruesa que funciona de membrana permeable entre el electrolito del ánodo y del cátodo. En el tubo interno se encuentra el electrodo de plata (ánodo).

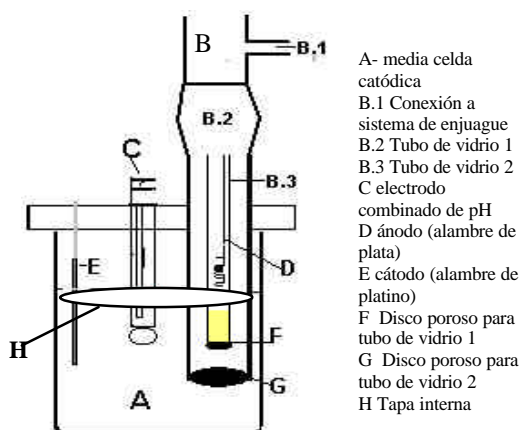


Figura 1. Celda electroquímica del sistema primario de titulación coulombimétrica.

Sistema de enjuague. Consiste en dos válvulas de paso y conexiones de tres salidas conectadas entre si por mangueras de poliestireno.

Sistema de detección del punto final. Para titulaciones de carácter ácido-básico la detección se realiza con un potenciómetro y para aquellas de óxido reducción se emplea un potenciostato.

Componentes: Resistencia patrón de 1 Ω , nanovóltmetro, fuente de poder, contador universal, agitador magnético, balanza analítica.

Sistema de captura de datos. Compuesto por una computadora que registra los datos provenientes del sistema de detección del punto final, la corriente aplicada y el tiempo.

Modo de operación

La operación del sistema consiste en tres principales etapas y son; la pretitulación que corresponde a la determinación del blanco y la titulación principal que corresponde a la medición del 99,9% del analito seguido de la determinación del punto final correspondiente al 0,1% restante.^{(3), (4)}

Fuentes de incertidumbre

En la Tabla 1 se muestran las fuentes de incertidumbre mas importantes que están relacionadas con las titulaciones coulombimétricas de ácido clorhídrico.⁽⁵⁾

Fuentes de incertidumbre	
1. Tiempo	
2. Tensión	
2.1 Calibración del nanovóltmetro	
2.2 Repetibilidad	
3. Constante de Faraday	
4. Resistencia	
5. Moles	
6. Masa	
6.1 Calibración de la balanza	
6.2 Repetibilidad	
7. Fuentes Químicas	
7.1 Difusión	
7.2 CO ₂	
7.3 Pérdidas por salpicaduras	

Tabla 1. Fuentes de incertidumbre más importantes del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica para HCl.

Parámetros modificados para la Optimización del sistema.

Básicamente se realizaron modificaciones en cuatro parámetros que permitieron optimizar el sistema, estos parámetros se detallan a continuación.

Enjuague contra la difusión. Ambos electrodos están separados para evitar que los productos de las reacciones electroquímicas no interfieran con la reacción principal y se obtenga una eficiencia de la titulación del 100 %; sin embargo, parte del analito se difunde hacia el compartimiento interno o anódico ocasionando que no sea medida esta fracción del analito. Mediante enjuagues al compartimiento interno es posible regresar el analito al compartimiento catódico disminuyendo el error de medición por difusión.⁽⁶⁾

Para evitar el error de difusión se desarrollo un sistema manual de enjuague que se presenta en la figura 2.

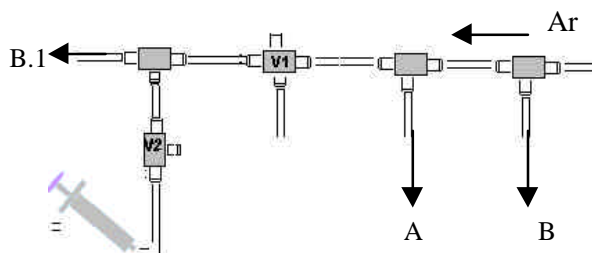
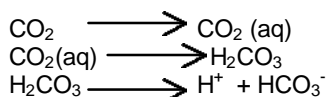


Figura 2. Sistema de válvulas de enjuague del sistema primario de titulación coulombimétrica.

El funcionamiento del sistema es el siguiente; el flujo de argón pasa por dos salidas que aseguran que el compartimiento catódico y el anódico tengan un flujo constante de argón, le sigue una válvula, denominada válvula 1 (V1). La válvula 1 está conectada hacia el compartimiento anódico mediante la conexión B.1 (véase Figura 1) y también se comunica con la válvula 2 (V2), quien a su vez está conectada a una jeringa de plástico. Cuando V2 es abierta hacia la jeringa y cerrada hacia el flujo de argón se hace vacío con el émbolo de la jeringa y es posible, mecánicamente, subir o bajar el nivel del compartimiento anódico; el argón alimenta el compartimiento anódico cuando V2 se abre hacia el suministro de argón y se cierra hacia la jeringa.

Incremento del flujo de argón. El CO₂ tiene una cierta solubilidad en agua y forma ácido carbónico mediante la siguientes etapas:



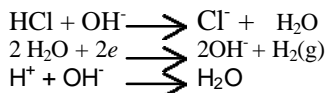
El ácido producido de esta forma es una interferencia en las titulaciones ácido-base.

Con el aumento de argón se disminuyó la presencia de este gas en el electrolito soporte.

Pérdidas por salpicaduras (tapa interna). Cuando la muestra está en la celda la agitación y el argón pueden provocar pérdidas por salpicaduras, esta tapa (ver figura 1, letra H) permite corregir estas pérdidas ya que al final de las titulaciones es posible enjuagarla y establecer el cambio de pH.

Una revisión cuidadosa de las etapas de medición permitió descubrir una fuente de CO₂ aun no controlada y era la debida a la presencia de CO₂ en la muestra. Así se realizó la cuarta modificación consistente en la desgasificación de la muestra.

Eliminación del CO₂ de la muestra. En el caso de muestras líquidas, la muestra es inyectada con una jeringa hacia el compartimiento catódico que es donde se efectúan los siguientes procesos:



La muestra líquida puede contener ácido carbónico formado por la disolución del CO₂ atmosférico.

La optimización consistió en eliminar el CO₂ de la muestra mediante un enjuague de 15 minutos después de aplicar el 99,9 % de la carga.

RESULTADOS

Todas las mediciones realizadas fueron de una solución de HCl 0,01N preparado a partir del material de referencia de CENAM, el DMR 74^a.

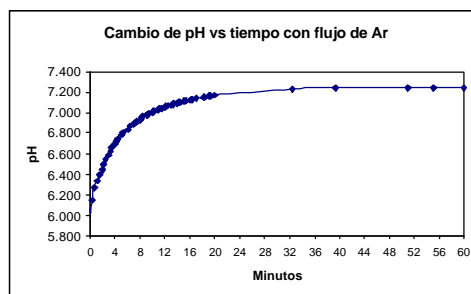
Antes de las modificaciones descritas se realizaron titulaciones de la muestra de HCl cuya incertidumbre estándar relativa era del 1 %.

A continuación se describen los resultados de las modificaciones realizadas.

Enjuague contra la difusión. Para evaluar las variaciones por difusión se determinó la corrección de carga asociada al enjuague en las diferentes titulaciones con la variación del pH; el promedio de esta carga corregida fue del 0,09 % de la carga total.

Aumento de Argón. Con el fin de demostrar el cambio de pH durante un lapso de tiempo, se burbujeó con argón el electrolito soporte. La presión del argón y la velocidad de agitación se mantuvieron constantes. Las gráficas obtenidas muestran un aumento de pH al paso del tiempo que se relaciona a la eliminación del CO₂.

Como resultado de varios experimentos se encontró que durante los primeros minutos existe un cambio significativo de pH hasta que su valor permanece constante cerca de los 20 minutos como lo muestra la gráfica 1.



Gráfica 1. Cambio de pH en la celda electroquímica con respecto al tiempo

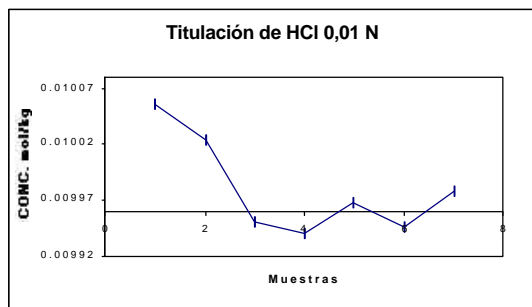
Pérdidas por salpicaduras (tapa interna). Al finalizar las titulaciones la tapa interna se enjuagó, observándose la disminución del valor de pH. Con estos datos se realizó la corrección de carga correspondiente a la diferencia de los valores de pH.

En las dos primeras columnas de la tabla 2 se muestran los valores de pH antes y después de enjuagar la tapa interna de las titulaciones. En la tercer columna se presenta la corrección de carga por el cambio de pH, resultado del enjuague y la última columna muestra el porcentaje que representa esta carga con respecto a la carga total.

pH Antes	pH Después	Carga corregida	% con respecto a carga total
8,068	7,949	0,006857	0,13%
8,011	7,959	0,002954	0,06%
8,048	7,969	0,006282	0,12%
8,019	7,910	0,004924	0,10%
8,023	7,903	0,005613	0,10%
8,001	7,895	0,002880	0,06%
8,046	7,965	0,005112	0,10%
8,035	7,949	0,005104	0,10%
8,027	7,966	0,003567	0,07%
8,043	7,939	0,004263	0,08%
8,030	7,974	0,003008	0,06%

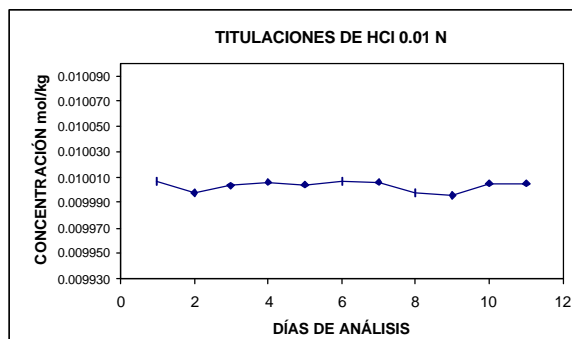
Tabla 2. Cambio de pH debido al enjuague de la tapa interna.

Como resultado de estas tres modificaciones se obtuvo una incertidumbre estándar relativa del 0,16 %. En la gráfica 2 se muestran los resultados obtenidos al titular la solución de ácido clorhídrico 0,01 N.



Gráfica 2. Titulaciones realizadas evitando la difusión, aumentando el flujo de argón y utilizando una tapa interna.

Eliminación del CO₂ de la muestra. Al realizar titulaciones con las cuatro mejoras se encontró que el valor de la incertidumbre estándar relativa⁽⁷⁾ alcanzada era de 0,01%. La gráfica 3 muestra las mediciones realizadas de la solución de HCl.



Gráfica 3. Titulaciones realizadas con las modificaciones anteriores y la eliminación del CO₂ de la muestra

DISCUSIÓN

La modificación realizada durante el proceso de optimización que ayudó a disminuir el nivel de incertidumbre del sistema en mayor proporción fue la eliminación del CO₂ de la muestra.

Se pretende mejorar aun más la incertidumbre al automatizar el sistema de enjuague, para eliminar los errores ocasionados por la intervención del operario, y al mejorar el programa de detección del punto final, entre otras acciones.

CONCLUSIONES

Como resultado de las tres modificaciones descritas el nivel de incertidumbre se reduce diez órdenes de magnitud en relación a la incertidumbre original del sistema, pero la etapa más impactante fue la cuarta modificación que llevo a la incertidumbre estándar relativa a un valor de 0,01 %. Este valor se encuentra dentro del intervalo de incertidumbres reportadas por sistemas de titulación coulombimétrica de otros laboratorios primarios⁽³⁾ y con este nivel de incertidumbre actualmente se han certificado dos materiales de referencia: el DMR 112^a, solución de ácido sulfúrico 1N y el DMR 111^a, una solución espectrométrica de azufre de 1000 mg/L.

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Dra. Petra Spitzer del PTB de Alemania por sus aportaciones al sistema y en especial al Dr. Michal Mariassy del instituto eslovaco de Metrología (SMU) por su valiosa colaboración en las mejoras del Sistema de Titulación Coulombimétrica.

REFERENCIAS

- [1] Pan, X., Shen, y Y., Tang. "CCQM Working Document on Coulometry". NRCCRM. Feb. China (1998) pp.1-12
- [2] Galen, E. "Titrates with electrons". International Laboratory. -Green Farms, Sept. Conn. (1981) pp. 30,40,42 y 44.
- [3] Taylor, J. y Smith, S. "Precise Coulometric Titration of Acids and Bases". J. Research NBS 63A (Phys. and Chem.) No. 2 (1959) pp.153-159
- [4] Pratt, K. "Automated, High precision Coulometric Titrations. Part I: Engineering and Implementation, Part II. Strong and Weak Acids and Bases". Anal. Chem. Acta 289. (1994) pp. 125-142
- [5] Swim J., Earps, E. *et al.* "Constant Current Coulometric Titration of Hydrochloric Acid." J. Chem. Edu. Vol. 73 No.7 (1996) pp. 679-682

- [6] Lindberg, J. "*Diffusional Titration Errors in Coulometry*". J. Electroanal. Chem. Vol. 40 (1972) pp. 265-281
- [7] Castro, G., Mercader, E., "*Cuantificación de la Incertidumbre en mediciones analíticas*" Publicación Técnica CENAM CNM-MRD-PT-029. (2000).