

CERTIFICACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA POR EL MÉTODO GRAVIMÉTRICO DE CENAM.

Moreno G., Arvizu R.
Metrología de Materiales Metálicos, Centro Nacional de Metrología
Km. 4,5 carretera a los Cués Mpio. Del Marqués, Querétaro
(42) 11-05-00 ext. 3902, 3933 ó 3931
marvizu@cenam.mx y mmoreno@cenam.mx

Resumen: Una de las formas de certificar materiales de referencia es emplear un Método Primario. CCQM* reconoce el Método de Gravimetría como método primario para la medición de cantidad de sustancia que demuestra trazabilidad al SI; su principio se basa en la determinación de un elemento químico o sustancia por medio de la medición de la masa de un producto insoluble de una reacción química que involucra la sustancia o el elemento químico de interés.

Actualmente, el método gravimétrico está en desarrollo en el CENAM, al momento, se han certificado las disoluciones espectrométricas de sodio y silicio. El sodio se precipita como sulfato de sodio y se lleva a peso constante. Para silicio, se forma el fluoruro de silicio una vez que la sílice se pesó con impurezas, después de evaporarse, se mide de forma indirecta a través de una diferencia en peso. Estos procesos de certificación, llevados a nivel primario, han sido el inicio del desarrollo del método primario de gravimetría.

En este trabajo se presenta una descripción de la certificación y la estimación de incertidumbre.

* CCQM, Comités Consultatifs pour la Quantité de Matière

INTRODUCCIÓN

El Método de Gravimetría es considerado un método clásico ya que fue uno de los métodos con los que se inició la química analítica cuantitativa, su aplicación ha prevalecido hasta nuestros días y aún más, es reconocido por CCQM como Método Primario por: su gran exactitud, por tener fundamentos teóricos bien descritos y por tener una propiedad de interés medida en el Sistema Internacional de Unidades (SI) o indirectamente relacionadas a unidades del SI a través de ecuaciones matemáticas exactas de la física y química.

El método Primario de Gravimetría basa su principio en la determinación de un elemento químico o sustancia por medio de la medición de la masa de un producto insoluble, una vez que se ha llevado a cabo una reacción o serie de reacciones en las cuales está involucrada la sustancia o elemento de interés. La ecuación general que rige la determinación en el Método de Gravimetría es la ecuación 1:

$$a \cdot n_d = b \cdot n_w \quad (1)$$

donde,

n_d = Cantidad de sustancia química a ser determinada.

n_w = La cantidad de sustancia del elemento insoluble a ser pesado.

a y b = Coeficientes estequiométricos, los cuales definen la relación entre el elemento químico a determinar y el elemento o compuesto químico a ser pesado.

En el CENAM, la certificación de soluciones espectrométricas de sodio y silicio ha permitido el inicio del desarrollo del Método Gravimétrico.

El método consta de varias etapas en donde cada una de ellas emplea su equipo específico y reactivos químicos.

Las etapas son: secado de la muestra, pesado, disolución, digestión, separación, calcinación y peso constante.

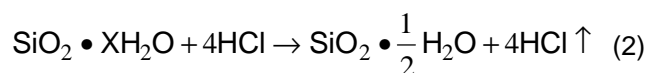
Para este trabajo se consideraron dos tipos de metodologías de gravimetría: el *método directo* en el cual el analito se transforma a un compuesto insoluble y se pesa y el *método indirecto* donde el analito de interés se transforma a un compuesto volátil y se cuantifica por diferencia. En este trabajo se ha empleado el método directo para la certificación de sodio en una disolución espectrométrica y el método indirecto para certificar la cantidad de silicio en una sal.

EXPERIMENTAL

Para la cuantificación del contenido de silicio de la sal de metasilicato de silicio fue utilizado el método indirecto. Este método consta de varias etapas que se describen a continuación.

Etapa de deshidratación

En la etapa de deshidratación el ácido silícico (sílice hidratada) es uno de los ácidos inorgánicos más débiles que al formarse por metatésis, es uno de los coloides inorgánicos más hidrofílicos. Para separar la sílice, se evapora a sequedad la disolución clorhídrica que contiene la sílice hidratada coloidal en baño de vapor llevándose a cabo la reacción 2:



1ª Etapa de calcinación

En la 1ª etapa de calcinación se obtuvieron la sílice y las impurezas.

En la etapa de transformación de la sílice a fluoruro de silicio se llevó a cabo la reacción 3:



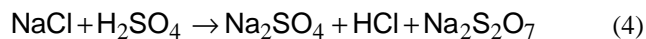
2ª Etapa de calcinación

En la 2ª etapa de calcinación se obtuvieron las impurezas ya que el silicio se volatiliza como fluoruro de silicio.

Para la certificación de una solución espectrométrica de sodio, se determinó el contenido de este elemento mediante el método de gravimetría directa transformando el sodio a sulfato de sodio. Las etapas involucradas en este proceso se describen a continuación.

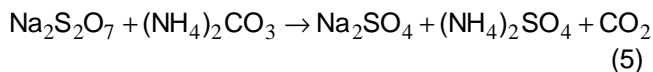
Etapa de Digestión

En la etapa de digestión, el sodio de la muestra se transformó en sulfato de sodio y en sulfito de sodio llevándose a cabo la reacción 4.



Etapa de Calcinación

Para la etapa de calcinación se lleva a cabo la transformación total de sulfito de sodio a sulfato de sodio dándose la reacción 5:



MEDICIÓN DE SILICIO

Se desarrolló la certificación del contenido de silicio en la sal de metasilicato de sodio para la preparación gravimétrica de la disolución espectrométrica de silicio.

Preparación de la solución de metasilicato de sodio noahidratado.

En la balanza analítica que se muestra en la Figura 1, se pesaron aproximadamente 24,5 g de metasilicato de sodio noahidratado y se transfirieron a una botella de 500 mL y se aforó con agua tipo 1 a 400 g, se agitó y fueron transferidos en 6 botellas de 60 mL cada una.

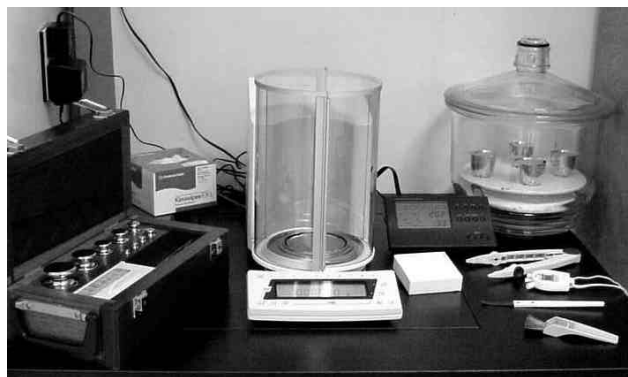


Figura 1. Balanza analítica y accesorios para pesar

Deshidratación de la muestra.

Se transfirieron aproximadamente 25 g de solución a cada cápsula de platino y se adicionaron 30 mL de ácido clorhídrico 3 mol/kg, con el cual se formó el ácido silícico llevándose a baño de vapor hasta sequedad.

Se enfrió y se adicionaron 8 mL de ácido clorhídrico concentrado, 25 mL de agua tipo 1 y fueron nuevamente colocadas en el baño de vapor.

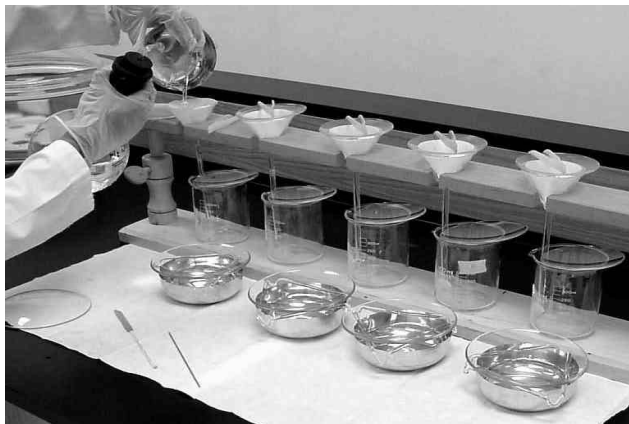


Figura 2. Tren de filtración

Separación por filtración

Se empleó papel filtro No. 541 de filtración rápida para la separación del precipitado de sílice.

El precipitado se lavó con ácido clorhídrico al 3 % y posteriormente con agua caliente Tipo 1 hasta la eliminación total del ácido con el sistema de filtración de la figura 2.

Para asegurar la completa recuperación de sílice el filtrado se transfirió en las cápsulas y se repitió el proceso.

1ª Calcinación

Se sometió a calcinación con rampa de temperaturas como se muestra en la Tabla 1. El equipo para realizar esta etapa fue la mufla que se presenta en la Figura 3.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)
200	0,5
240	0,5
450	0,5
1000	6
1100	3

Tabla 1. Rampa de temperaturas en la 1ª calcinación.



Figura 3. Mufla programable

Se determinó el peso constante hasta que la variación entre dos pesadas consecutivas fue de 0,0002 g. En esta etapa se pesa la sílice y las impurezas.

2ª Calcinación

Los crisoles se colocaron sobre la parrilla de calentamiento para la formación del fluoruro de silicio adicionando 1 mL de agua Tipo 1, 1 mL de ácido sulfúrico 1 M y 8 mL de ácido fluorhídrico, hasta que los vapores blancos de ácido no fueron percibidos.

El siguiente paso fue poner los crisoles en la mufla con una rampa de temperatura según Tabla 2

Temperatura (°C)	Tiempo (h)
1000	3
1100	0,5

Tabla 2. Rampa de temperatura en la 2ª calcinación

Después de este proceso se llevó a cabo peso constante el residuo de las impurezas.

Al primer peso constante de la sílice y las impurezas (peso de la 1ª Calcinación) se le resta el peso de impurezas (peso de la 2ª calcinación), obteniéndose la cantidad de silicio de la sal de forma indirecta.

RESULTADOS

Método de gravimetría indirecto

La ecuación para cuantificar la concentración en por ciento de silicio en la sal de metasilicato de sodio es la ecuación 6.

$$\%Si = \frac{(m_2 - m_{b1}) - (m_1 - m_{b2}) \cdot \frac{M_{Si}}{M_{SiO_2}}}{a} \cdot 100 \quad (6)$$

A continuación, en la Tabla 3, se presentan las fuentes de incertidumbre en la certificación de silicio.

Fuentes de incertidumbre	Símbolo
Masa de SiO ₂ +impurezas+crisol	m ₂
Masa de crisol + masa impurezas	m ₁
Masa de crisol	m _c
Masa de muestra	a
Concentración de preparación	A
Masa atómica de silicio	M _{Si}
Masa atómica del óxido de silicio	M _{SiO₂}
factor gravimétrico	F
Masa del blanco en 1ª calcinación	m _{b1ª ign}
Masa del blanco en 2ª calcinación	m _{b2ª ign}
Reproducibilidad de las mediciones	R

Tabla 3. Fuentes de incertidumbre en la certificación de silicio.

Para el método gravimétrico de medición indirecta con el cual se determinó silicio, se obtuvo un contenido de éste en la sal de metasilicato de sodio nohidratado de 94,7 % (masa) con una incertidumbre estándar relativa de 0,2 %.

MEDICIÓN DE SODIO

Pesado de las muestras de la disolución espectrométrica de sodio

Se pesaron entre 30 y 40 g de disolución espectrométrica de sodio y se vació en crisoles de platino de 50 mL, se adicionó 1 mL de ácido sulfúrico concentrado y fueron colocados sobre una placa de calentamiento hasta evaporación de la solución, fueron adicionados 0,3 g de carbonato de amonio para convertir completamente el sulfito de sodio a sulfato y eliminar el exceso de ácido, se colocaron en mufla con rampa de temperaturas.

Los crisoles son sometidos al siguiente proceso de calentamiento por medio de la rampa de temperaturas mostrada en la tabla 4.

Temperatura (°C)	Tiempo (h)
200	0,5
240	0,5
450	0,5
1000	6
1100	3

Tabla 4. Rampa de temperaturas para calcinación de sodio

El proceso de calcinación se repitió hasta que la variación entre dos pesadas consecutivas fue de 0,0002 g con lo cual se consideró que se alcanzó el peso constante.

RESULTADOS

Método de gravimetría directo

El sodio fue determinado por el método de gravimetría directo y la ecuación para cuantificarlo en la disolución espectrométrica en mg/kg es la siguiente.

$$C_{Na} = \frac{(m_2 - m_1) m_b \cdot 1 \times 10^6}{a} \cdot \frac{M_{Na}}{M_{Na_2SO_4}} \quad (7)$$

A continuación en la tabla 5 se presentan las fuentes de incertidumbre en la certificación de sodio.

Fuentes de Incertidumbre	Símbolo
Masa de sulfato de sodio + crisol	m_2
Masa de crisol vacío	m_1
Masa de la alícuota de muestra	a
Masa atómica de sodio	M_{Na}
Masa atómica del sulfato de sodio	$M_{Na_2SO_4}$
Masa del blanco	m_b
Recuperación	r
Reproducibilidad de las muestras	R
Preparación del estándar de control	p

Tabla 5. Fuentes de incertidumbre en la certificación de sodio.

Para el método gravimétrico de medición directa con el cual se determinó sodio, se obtuvo una concentración de 1000,1 mg/kg con una incertidumbre estándar relativa de 0,2 %.

DISCUSIÓN

Con las certificaciones de silicio y sodio se establecen las primeras bases para el desarrollo del Método Primario de Gravimetría obteniéndose incertidumbres estándar relativas de 0,2 % para los dos elementos. Sin embargo, se debe mencionar que se requiere afinar la etapa de separación en la medición de silicio ya que la filtración en caliente es requerida para solubilizar la mayor cantidad de impurezas y se requiere mucha habilidad para transferir de forma rápida y segura. Durante las etapas de calcinación tanto para sodio como para silicio se requirió pesar varias veces los crisoles para obtener el peso constante dentro de las variaciones de peso establecidas, por lo que se hace necesario identificar los puntos fríos de la mufla y monitorear la temperatura, la humedad y la presión barométrica del laboratorio. Una vez optimizadas las etapas del método y considerando que la incertidumbre varía en función del número y de la masa de muestras analizadas se pretende mejorar la incertidumbre y con ello ser comparables a los métodos primarios de gravimetría de otros países.

CONCLUSIONES

La aplicación del método de gravimetría directa tiene ciertas ventajas sobre el indirecto ya que en este último se manipula más la muestra por los pasos adicionales de transformar el analito de interés en un compuesto volátil y una segunda calcinación. Es recomendable adquirir sales de mejor pureza para la preparación de la disolución espectrométrica de silicio ya que ello mejoraría la exactitud en la medición puesto que el silicio se pesa en conjunto con las impurezas y una vez que el silicio se ha volatilizado como fluoruro de silicio se pesan las impurezas.

El siguiente paso es desarrollar la medición de impurezas en el precipitado de sodio con la finalidad de mejorar la exactitud del método de medición empleado.

REFERENCIAS

- [1] NIST, CENAM, SIM Chemical Metrology Workshop, Classical Methods Course Note. México (1999) pp.1-81
- [2] Moody, J. R. And Vetter T.W. "Development of The Ion Exchange Gravimetric Method for Sodium as a Definitive Method", *Journal Of Research of the national Institute Standard and Technology*, (1996) pp. 101, 155-164
- [3] Beck II C.M. "Classical Analysis: A Look at the Past, Present and Future" *Analytical Chemistry*, republication of 1991 A.page Report in special commemorative issue. Vol 66, N°. 4 (1994) pp.224^a-239A
- [4] Beck II C.M. "Toward a Revival of Classical Analysis", *Metrología*, Vol 34 N° 1(1997) pp. 19-30