

CERTIFICACIÓN DE CLORURO DE POTASIO EMPLEANDO EL SISTEMA PRIMARIO DE TITULACIÓN COULOMBIMÉTRICA

Pedrero M., Montero J., Moreno G., Reyes A.
CENAM, Metrología de Materiales Metálicos
km 4,5 Carr. a los Cues, el Marques Mpio de Qro.

Resumen: La titulación coulombimétrica a corriente constante es uno de los métodos primarios reconocidos internacionalmente por el Comité Consultivo para la Cantidad de Materia (CCQM) para la medición de cantidad de sustancia. Su principio de operación se basa en las leyes de la electrólisis postuladas por Faraday, según las cuales la cantidad de sustancia transformada o producida durante una reacción electroquímica es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica asociada al proceso.

El CENAM ha establecido y declarado el Sistema Nacional Primario de Titulación Coulombimétrica a Corriente Constante. Con este sistema el CENAM certifica materiales de referencia primarios de amplio uso que se requieren tanto en la industria como en el sector ambiental y el sector salud. Por medio de los cuales se asegura la calidad de las mediciones y por lo tanto la calidad de los productos finales que contribuirán a la competitividad industrial y consecuentemente de la nación.

La certificación de la sal cloruro de potasio se ha realizado empleando columnas de intercambio iónico con las que el catión de la sal es retenido y el anión es eluido como ácido clorhídrico. Este ácido es titulado con el Sistema de Titulación Coulombimétrica a Corriente constante

INTRODUCCION

La titulación coulombimétrica a corriente constante es reconocida por el CCQM como uno de los métodos primarios para la medición de cantidad de sustancia [1].

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 en la que se basa es la ley de la electrólisis de Faraday [2], 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). [3]

El Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica (SPTC) se compone esencialmente de una celda electroquímica y equipos de alta exactitud y precisión como lo son un nanovóltmetro, un medidor de tiempo y una resistencia patrón, todos ellos trazables a patrones nacionales del CENAM.

Con este sistema fue posible certificar un materiales de referencia primario de gran demanda en la industria.

EXPERIMENTAL

En este trabajo se presenta el desarrollo y la certificación de la sal de alta pureza de KCl.

El desarrollo para los materiales de referencia en sales, consiste en la determinación de la homogeneidad del lote. Esta determinación puede realizarse empleando uno o varios parámetros como son: humedad, agua ocluida, tamaño de partículas, insolubles, etc. Para este estudio la determinación de homogeneidad del lote consistió en la medición de agua ocluida a 500 °C.

Por otro lado, la certificación de la sal consistió en el tratamiento de la muestra seca a 500 °C, empleando columnas de intercambio que retuvieron el catión de la sal y eluyeron el cloruro en forma de ácido clorhídrico, el cual fue medido con el sistema primario de titulación coulombimétrica.

Desarrollo

Para el estudio de homogeneidad de la sal, basados en las capacidades de medición y el tamaño del lote, fueron elegidas 6 muestras. De ellas se tomó una porción y se sometieron a calentamiento. La diferencia entre el peso inicial de la sal y el peso después de someter a calentamiento dio el porcentaje de agua ocluida en las muestras.

En todos los casos fue empleada una mufla con un pirómetro calibrado y balanzas analíticas de 0,01 mg de resolución.

La temperatura fue elegida después de una revisión bibliográfica en donde establece que el calentamiento de la sal de KCl a temperaturas cercanas a la evaporación del agua, la humedad superficial se elimina; el agua ocluida, a diferencia, sólo puede ser eliminada mediante un calentamiento a temperaturas elevadas (500 °C) donde las moléculas del agua contenidas en la estructura cristalina de la sal son eliminadas. [4]

A continuación, en la tabla siguiente, Tabla 1. se muestran los porcentajes agua ocluida para la sal de KCl.

No. Muestra	Sal de KCl seca a 500 °C
1	0,12%
21	0,12%
30	0,11%
40	0,13%
58	0,11%
60	0,13%

Tabla 1. Sal de KCl

Como se estableció inicialmente el parámetro de homogeneidad se determinaría mediante la medición de agua ocluida a 500 °C y para verificarlo se realizó un análisis de varianza que se muestra a continuación.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	6	21	3,5	3,5
Columna 2	6	0,0073	0,0012	7,555E-09

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de variaciones	S.C.	G.L	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	36,724	1	36,724	20,98533	0,00101	4,9646
Dentro de los grupos	17,5	10	1,75			
Total	54,224	11				

El análisis de varianza de la sal seca a 500 °C, mostró que no hay evidencia significativa a un nivel de confianza del 95 % para rechazar la hipótesis nula referente a que no hay diferencia dentro del lote. Es decir el lote resultó homogéneo para el parámetro de agua ocluida.

Certificación. Columnas de intercambio.

De las muestras secas a 500 °C se prepararon disoluciones con un valor nominal de 0,2 N, comprendidas en un intervalo de 0,1895 a 0,2573 N preparadas en peso empleando balanzas analíticas y agua tipo I. Una alícuota pesada de estas disoluciones se adicionó a las columnas de resinas de intercambio iónico comerciales: BIORAD AG 50W-X8. Para cada medición fue empleada una columna nueva para evitar la medición de residuos de separaciones anteriores.

Las resinas de intercambio catiónico empleadas son del tipo fuertemente acidificadas. En ellas la reacción que toma lugar es la siguiente:



Donde la R es la molécula restante de la resina de intercambio que contiene grupos benceno: $\phi\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH-}\phi\text{-...}$ [5].

En la figura siguiente (Figura 1) se muestran unas fotografías de las columnas empleadas en este trabajo.



Fig. 1 Columnas empleadas

Las disoluciones de HCl provenientes de las columnas de intercambio fueron tituladas con el SPTC.

Las principales etapas del proceso de medición con el SPTC son; la detección del punto final de la pretitulación, que corresponde a la determinación del blanco en las titulaciones clásicas, la titulación principal correspondiente al 99,8-99,9 % de todo el ensayo que es la etapa en donde la muestra es titulada y finalmente sigue la determinación del punto final.

La titulación del ion hidronio H^+ del ácido se lleva a cabo mediante una reacción de neutralización en la que la especie generada electroquímicamente, el ion oxhidrilo OH^- , reacciona con el ion hidronio de la muestra. Todas estas reacciones suceden en el electrolito de la celda, una disolución acuosa de KCl 1M.

El punto final en este método es determinado mediante un potenciómetro y un electrodo combinado para medir el pH.

Para nuestro trabajo la fuente de H^+ provenía de la separación de la disolución de KCl en las columnas de intercambio.

El valor de certificación fue la pureza de la sal expresada en porcentaje y fue obtenida con el valor experimental de la concentración, dividido por el valor teórico de la concentración obtenido con los datos de la preparación y el peso molecular.

Con el fin de establecer el factor de recuperación de la columna se midió un material de referencia de KCl del NIST (SRM 919a), certificado en pureza al que fue sometido al mismo procedimiento que la sal de potasio en cuestión. Mediante el valor de referencia fue posible obtener un factor de recuperación y la incertidumbre asociada a este proceso. El valor promedio del factor de recuperación fue de 1,0019. Este factor fue aplicado a las mediciones y los valores de pureza que se obtuvieron se muestran en la Tabla 2.

No. Muestra	Sal de KCl
1	100,2%
21	100,0%
30	99,8%
40	100,3%
58	99,4%
60	100,4%
Promedio	99,94%

Tabla 2. Valor de pureza obtenido para cada sal

Blancos

En este trabajo la medición de blancos reactivos, como el agua, no es posible de realizar; sin embargo el procedimiento de titulación coulombimétrica establece una pretitulación antes de realizar la titulación de la muestra que permite restar las interferencias del electrolito y esta etapa que puede ser considerado como una titulación del blanco.

Por otro lado se realizó un estudio para confirmar que la columna no tenía ninguna influencia en la concentración de la muestra, una disolución de HCl se hizo pasar por las columnas de intercambio y enjuagar de la misma manera que se hace con las disoluciones de la sal de cloruros. El sesgo encontrado por la concentración obtenida en estos experimentos era menor al 0,03% y del mismo orden de magnitud que el encontrado para el análisis de este ácido sin hacerlo pasar por la columna, lo que establece que no existe una contaminación de ácido cuando la muestra se hace pasar por la columna y el ácido que se obtiene es únicamente el que proviene de las columnas.

INCERTIDUMBRE

En la tabla siguiente (Tabla 3) se muestra un resumen de las fuentes de incertidumbre más significativas referentes a la certificación de la sal cloruro de potasio.

Las incertidumbres fueron obtenidas de los certificados de los equipos que participan en la medición, la contribución de las influencias fisicoquímicas en la celda [6], el proceso de transformación al pasar por la columna y la reproducibilidad de los resultados.

Se empleó la ley de propagación de incertidumbres para obtener la incertidumbre estándar combinada y la incertidumbre expandida se obtuvo con un factor de cobertura de $k = 2$.

	Magnitud	Contribución
1	Resistencia	1,866E-09
2	Tensión	6,263E-09
3	Tiempo	6,219E-10
4	Constante Faraday	2,514E-11
5	Masa	3,401E-07
6	Difusión	4,353E-07

7	Pérdidas mecánicas	8,732E-07
8	Temperatura	3,373E-08
9	Dióxido de carbono	9,526E-07
10	Preparación de la disolución	5,060E-06
11	Dilución en columna	1,300E-07
12	Factor de recuperación	8.740E-04
13	Repetibilidad	9,515E-04

Tabla 3. Fuentes de Incertidumbre de KCl

El valor final de la pureza para esta sal con el valor asociado a la incertidumbre son los siguientes:
 $(99,94 \pm 0,24) \%$

IMPUREZAS

Puesto que la sal medida es una sal de alta pureza el porcentaje de impurezas es despreciable. Sin embargo a los valores obtenidos es necesario restarles el valor de las impurezas catiónicas con el fin de informar el valor del ion hidronio producido únicamente por el catión de la sal en cuestión.

Para la medición de cationes se empleo el ICP-MS que reportó un 0,000026% de impurezas catiónicas.

Por otro lado la medición de impurezas aniónicas está en proceso empleando cromatografía de gases y permitirá corroborar si la estequiometría de la sal es 1 a 1.

CONCLUSIONES

El parámetro elegido para estimar la homogeneidad del lote fue el agua ocluida a 500 °C.

El análisis de varianza de las mediciones de agua ocluida efectuadas para el lote de sal indicó que no hay evidencia significativa a un nivel de confianza del 95 % para rechazar la hipótesis nula referente a que no hay diferencia dentro del lote, con lo que se demostró que el lote es homogéneo para el parámetro de agua ocluida.

Empleando el Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica a corriente constante y usando columnas de intercambio iónico, se certificó un lote de sal de alta pureza.

OBSERVACIONES

Se encuentra en etapas finales la certificación de la sal de cloruro de sodio elaborada con este mismo procedimiento.

Para probar las capacidades de medición del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica con el procedimiento descrito en este trabajo, se participó en la prueba piloto de CCQMP-32 "Anionic Solutions" con la medición de una disolución de KCl. Los resultados preeliminares se han dado a conocer recientemente y en esta prueba CENAM obtuvo un valor promedio dentro del intervalo de mediciones esperado por el laboratorio organizador.

AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer de manera especial la participación de la Q. Rocio Arvizu Torres, jefe de División de Materiales Metálicos del CENAM por sus atinados comentarios y sus sugerencias a este trabajo. Así mismo se agradece la valiosa colaboración del Q. Angel Gutiérrez Hernández, metrólogo de la División de materiales metálicos del CENAM.

REFERENCIAS

- [1] Pan, X., Shen, y Y., Tang. "CCQM Working Document on Coulometry". NRCCRM. Feb. China (1998) pp.1-12
- [2] 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
- [3] Pratt, K. "Automated, High precision Coulometric Titrations. Part I: Engineering and Implementation, Parte II. Strong and Weak Acids and Bases". Anal. Chem. Acta 289. (1994) pp. 125-142.
- [4] Electrochemical Analysis Section, Summary of Activities: July 1970 to June 1971. Durst, R. Estados Unidos. 1973.
- [5] Korkisch J. "Hand book of Ion Exchange Resins: Their application to Inorganic Analytical Chemistry". Vol. I. Ed. CRC Press, Inc. Estados Unidos, 1989
- [6] Pedrero, M. "Caracterización de las Fuentes de Incertidumbre del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica del CENAM. Tesis de Maestría. CIDETEQ-CONACYT. Febrero 2002.