

EMPLEO DEL SISTEMA POTENCIOMÉTRICO KARL-FISCHER EN EL DESARROLLO Y LA CERTIFICACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA (MR)

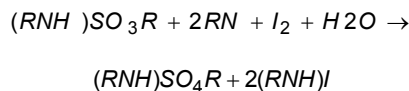
Rivera, Judith y Pérez, Melina
 Centro Nacional de Metrología, Metrología de Materiales Orgánicos.
 km 4,5 carretera a los Cués Mpio. El Marqués Querétaro
 Teléfono: (42) 2-11-05-00 Ext. 3925 y 3912; Fax: (42) 2-11-05-69
 jrivera@cenam.mx, meperez@cenam.mx

Resumen:

El método coulombimétrico de Karl- Fischer (KF) es un método ampliamente usado en diversos sectores industriales interesados en conocer el contenido de agua presente en sus productos debido a las posibles reacciones de deterioro y/o especificaciones de calidad. En la división orgánica del CENAM, el coulómetro forma parte del Sistema Karl-Fischer y ha sido usado para la medición del contenido de agua en materiales candidatos a Materiales de Referencia Certificados (MRC) y en compuestos puros utilizados para preparar calibrantes empleados en las comparaciones del Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia (CCQM). En este trabajo se presentan los resultados obtenidos de contenido de agua para diversos materiales.

1. INTRODUCCIÓN

La titulación Karl Fischer es un método analítico ampliamente utilizado para cuantificar el contenido de agua en una amplia variedad de productos [1]. El principio fundamental se basa en la reacción de Bunsen entre el yodo y el dióxido de azufre (SO₂) en un medio acuoso. Karl Fischer descubrió que esta reacción podría ser modificada para utilizarse en la determinación de agua en un sistema no acuoso conteniendo un exceso de dióxido de azufre. Las reacciones químicas involucradas en la titulación KF son las descritas a continuación:



(ROH = Alcohol)
(RN = Base)

Durante la medición se genera de forma electroquímica yodo (mediante la oxidación del ión yoduro en el electrodo de generación) que junto con el dióxido de azufre y en presencia de un alcohol (generalmente metanol, al 20 %) y una base reaccionan con el agua.

De acuerdo a la Ley de Faraday

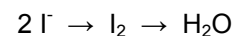
$$n = \frac{1}{zF} \cdot I \cdot t \quad (1)$$

En donde:

n es 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)
F la constante de Faraday. (96 485,3383 C mol⁻¹).

Un coulomb C, es la cantidad de carga que es transportada por una corriente de un ampere en un segundo 1C = A · 1 s.

Para producir un mol de una sustancia que requiere un electrón se necesita 96 485 C. En la reacción de Karl Fischer, 2 iones de yoduro con un total de dos electrones son convertidos a yodo, que reaccionan con el agua.



Por lo tanto, 2 x 96 485 C son necesarios para un mol de agua ó expresado de otra forma, 1 mg de agua corresponde a 10.72 C. En otras palabras, la cantidad de yodo producido y, por lo tanto la cantidad de agua que ha reaccionado con el yodo,

puede calcularse midiendo la corriente (amperes) y el tiempo (segundos), asumiendo que la cantidad total de la corriente ha sido utilizada para la producción del yodo.)

Descripción del sistema

El coulómetro esta integrado por una celda electroquímica con dos compartimientos: el ánodo y el cátodo. La conducción de la corriente eléctrica a través de la celda se realiza con los electrodos de platino ubicados en ambos compartimientos.

A: ánodo
C: cátodo
D: diafragma
EA:electrodo generador
EC:electrodo de medición

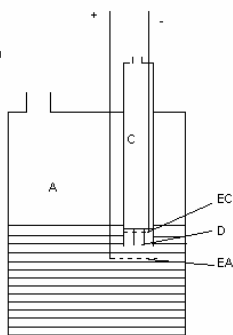


Fig. 1 Celda de titulación coulombimétrica

La implementación de la titulación coulombimétrica Karl Fischer para medir el contenido de agua es una parte integral de las mediciones de pureza que realiza la división de materiales orgánicos.

Preparación de la muestra: Para medir el contenido de agua en un material; ésta debe ser liberada ya que en las muestras sólidas el agua puede encontrarse combinada de diferentes maneras: dentro de las células, dentro de los poros, unida y como agua de cristalización. Por lo que para liberar el agua hay que usar procedimientos de preparación de muestras especiales. Por ejemplo, mezclar con un homogeneizador, moler en un molinillo cerrado, pulverizar en un mortero, etc. También existen las técnicas de extracción con disolventes:

Extracción interna. Se emplea para muestras sólidas insolubles. Se emplea un disolvente cuyo contenido de agua se conoce y se mide (el disolvente deberá tener la mínima cantidad de agua < 0,01 %).

Disolución externa. Se usa en sólidos solubles o muestras que tengan un alto contenido de agua.

Las muestras líquidas se inyectan en la celda de titulación con una jeringa con aguja de 1 mL, a través de una septa. (2).

A continuación se describen las técnicas empleadas en los materiales medidos.

DMR 293 a, DMR 200 b Hidrocarburos poliaromáticos en suelo.

Se uso la técnica de extracción interna. Fueron disueltos 3 g de suelo con 10 g de metanol dentro de un vial. El vial fue sellado y la mezcla agitada en vortex durante 5 minutos. El suelo fue decantado durante una hora.

El sobrenadante (extracto de color amarillo ámbar) fue recuperado por separado en otro vial y sellado nuevamente para su medición.

DMR 360 a Urea

Se uso la técnica de disolución externa. Se pesaron 0,5 g de urea dentro del vial y se añadieron 3,5 mL de metanol. El vial fue sellado y la mezcla agitada en vortex durante 5 minutos. Posteriormente en la mezcla fue llevada a cabo la medición del contenido de agua.

Colesterol

Se uso la técnica de disolución externa. Se pesaron 0,5 g de colesterol dentro del vial y se añadieron 3,5 mL de metanol. El vial fue sellado y la mezcla agitada en vortex durante 5 minutos. Posteriormente en la mezcla fue llevada a cabo la medición del contenido de agua.

Creatinina

Se uso la técnica de disolución externa. Se pesó 0,1 g de creatinina dentro de un vial de 20 mL y se añadieron 15 mL de una mezcla de Metanol:Formamida en relación 3:1. El vial fue sellado y la mezcla agitada en vortex durante 8 minutos. Posteriormente en la mezcla fue llevada a cabo la medición del contenido de agua.

DMR 190 a glucosa

Se uso la técnica de disolución externa. Se pesó 0,1 g de glucosa dentro de un vial de 20 mL y se añadieron 15 mL de una mezcla de Metanol:Formamida en relación 3:1. El vial fue sellado y la mezcla agitada en vortex durante 8 minutos. Posteriormente en la mezcla fue llevada a cabo la medición del contenido de agua

1 Butanol y 2 Pentanol

Se uso la técnica de inyección directa. Para el 1-Butanol y 2 Pentanol y por cada medición se pesaron aproximadamente 0,5 g y posteriormente fueron inyectados de forma independiente directamente a la celda de titulación para la medición.

DMR 96 a alcohol Isobutílico

Se uso la técnica de inyección directa. Se pesaron aproximadamente 0,5 g del alcohol isobutílico y fueron inyectados directamente a la celda de titulación para la medición.

DMR 97a Ciclohexano

Se uso la técnica de inyección directa. Se pesaron 0,6 g de ciclohexano e inyectado directamente a la celda de titulación.

DMR 165 Mezcla de alcoholes, esteres y acetaldehído en etanol.

Se uso la técnica de inyección directa. Para cada componente de la mezcla se pesaron aproximadamente 0,5 g de líquido e inyectado directamente a la celda de titulación para la medición.

2. EXPERIMENTAL

El coulómetro empleado en las mediciones de contenido de agua en la división de materiales orgánicos tiene las siguientes características: Marca Mettler Toledo Modelo DL39 y se usa en conjunto con una balanza analítica electrónica Marca Sartorius, Modelo MC410S (resolución de 0,1 mg)

2.1 Reactivos y materiales de laboratorio

Para realizar las mediciones de contenido de agua se emplearon catolitos y anolitos de la marca Riedel-de Haën, jeringas Gas tight de 1 mL, viales de vidrio de 10 y 20 mL, septas con tapa de aluminio y para las mezclas un agitador mecánico (tipo Vortex).

3. RESULTADOS

3.1 Empleo de las mediciones del contenido de agua

DMR 293 a, DMR 200 Hidrocarburos poliaromáticos en suelo. Los resultados del contenido de agua en estos 2 suelos de referencia

fueron empleadas para asignar el valor de referencia de los hidrocarburos poliaromáticos en base seca.

DMR 360 a Urea (pureza)

Sirvió para asignar el valor de pureza en conjunto con la medición por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC).

Colesterol

El resultado de medición se utilizó para estimar la pureza del colesterol empleado para preparar el calibrante requerido para realizar las mediciones por Cromatografía de Gases y así obtener el contenido de cantidad de sustancia de colesterol en el suero humano congelado en el DMR 263 a.

Creatinina

El resultado de medición se utilizó para estimar la pureza de la creatinina empleada para preparar los calibrantes para medir el contenido de cantidad de sustancia en suero y emitir el resultado de medición en la comparación clave subsecuente del CCQM K-12.1.

DMR 190 a glucosa

El resultado de medición sirvió para asignar el valor de pureza en conjunto con la medición por cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC). Este Material de Referencia se utilizó para preparar el calibrante requerido en las mediciones por Cromatografía de Gases Espectrometría de masas para medir el contenido de cantidad de sustancia de glucosa en la comparación clave subsecuente del CCQM K-11.1.

1 Butanol y 2 Pentanol

La medición del contenido de agua en estos analitos es de utilidad para asignar un valor de pureza y por consiguiente para la preparación gravimétrica de sus respectivos calibrantes.

DMR 96 a alcohol isobutílico

Sirvió para asignar el valor de pureza en conjunto con la medición por cromatografía de gases (CG).

DMR 165 Mezcla de alcoholes, esteres y acetaldehído en etanol.

El resultado se utilizó para asignar el valor de pureza en conjunto con otras técnicas como cromatografía de gases. Tabla 1

DMR 97a Ciclohexano

Sirvió para asignar un valor de pureza en conjunto con la medición por cromatografía de gases (CG).

En la Tabla 2 se resumieron los resultados en mg/g obtenidos para los materiales anteriormente descritos.

Tabla 1. Contenido de agua en los componentes originales del DMR 165 y su incertidumbre asociada

Analito	Contenido de agua mg/g	Incertidumbre expandida k=2 mg/g
Acetato de etilo	0,466	0,008
1-Butanol	1,233	0,009
2- Butanol	1,218	0,017
2-Metil-1-Propanol	0,282	0,004
3-Metil-1-Butanol	0,368	0,007
1-Pentanol	0,309	0,009
1-Propanol	0,876	0,010
2-Propanol	8,93	0,49

Tabla 2. Resumen de los resultados de contenido de agua y su incertidumbre asociada obtenidos para varios materiales de referencia.

Nombre	Descripción	Contenido de agua mg/g	Incertidumbre expandida k=2 mg/g
293a	Hidrocarburos Poliaromáticos en suelo	90,49	2,50
200b	Hidrocarburos Poliaromáticos en suelo	8,60	0,19
96a	Alcohol Isobutílico.	1,34	0,45
95a	Etanol	0,28	0,11
190a	Glucosa	3,89	0,48
360 a	Urea	1,04	0,13
97 a	Ciclohexano	0,0150	0,0027
Colesterol	Colesterol	9,47	1,71
Creatinina	Creatinina	11,50	1,20

3.2 Estimación de incertidumbre en la medición de contenido de agua.

3.2.1 Identificación y análisis de las fuentes de incertidumbre.

De acuerdo al método que emplea el Coulómetro para la medición del contenido de agua; se pueden identificar y cuantificar como fuentes de incertidumbre a las que a continuación se enlistan:

1. Determinación de masa por peso (**m**)
2. Repetibilidad de la medición del contenido de agua (**r**).
3. Reproducibilidad de la medición del contenido de agua (**R**).

4. Constante de Faraday empleada para transformar la carga en cantidad de sustancia (**F**) ver diagrama de causa y efecto.

Existen 2 fuentes de incertidumbre más que son: la incertidumbre asociada al tiempo y la asociada a la intensidad de la corriente que aplica el instrumento para llevar a cabo las reacciones electroquímicas; que se encuentran implícitas dentro de la repetibilidad.

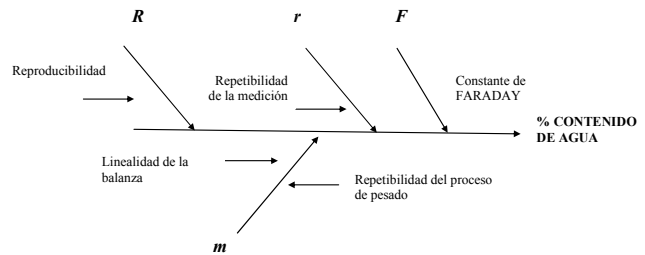


Fig. 2 Diagrama de causa y efecto de la medición del contenido de agua.

3.2.2 Cuantificación de los componentes de incertidumbre.

Cálculo de la incertidumbre combinada relativa.

La incertidumbre combinada relativa, asociada al valor del contenido de agua en los materiales anteriormente mencionados, se calculó de acuerdo a la expresión (4).

$$u_c = \sqrt{u_r^2(m) + u_r^2(F) + u_r^2(r) + u_r^2(R)} \quad (4)$$

Donde:

- u_r : es la incertidumbre relativa
- m : es la masa de la muestra
- F : Constante de Faraday
- R : Reproducibilidad de la medición
- r : Repetibilidad de la medición

3.2.3 Cálculo de la incertidumbre relativa expandida.

Para calcular la incertidumbre expandida la incertidumbre combinada relativa se multiplicó por

un factor de cobertura $k=2$ con un nivel de confianza aproximado del 95 %. El valor absoluto se obtiene multiplicando por valor de referencia del mensurando.

La estimación de incertidumbre se realizó de acuerdo a la *Guía de Expresión de incertidumbre en Medición*, publicada por la ISO [3] y la *Guía de Cuantificación de Incertidumbre en Mediciones Analíticas* publicada por EURACHEM [4].

4. DISCUSIÓN

Para los analitos: glucosa, urea, creatinina, colesterol y para los suelos fue necesario dentro del laboratorio desarrollar las técnicas de extracción para sólidos (extracción interna disolución externa) del agua. Para los líquidos 1-butanol, 2-Pentanol, DMR 96 a, DMR 165 y ciclohexano) se optimizó el tamaño de muestra, ya que de éstos materiales por lo regular se tiene una cantidad limitada.

En las mediciones que implican una de las 2 técnicas de extracción del agua (extracción externa y disolución interna), se observa que la incertidumbre es mayor que cuando se inyecta de forma directa la muestra Tabla 2.

En estas mediciones de contenido de agua se observó que la repetibilidad es la fuente dominante de contribución a la incertidumbre estimada. Lo cual pudiera ser debido al tipo de muestra, cinética de la reacción, disolvente empleado, etc.

Es importante mencionar que en la práctica para algunos analitos, la incertidumbre estimada para el contenido de agua se torna despreciable cuando se combina con otras fuentes de incertidumbre derivadas de los métodos cromatográficos empleados para la medición de la pureza.

5. CONCLUSIONES

El contenido de agua es parte importante en la caracterización de algunas de las propiedades como la pureza orgánica, de los materiales de referencia.

Las mediciones del contenido de agua empleando el Coulómetro como parte integrante del Sistema de Referencia Potenciométrico Karl Fisher establecido en el CENAM ha generado resultados confiables que complementan algunas de las mediciones realizadas mediante los métodos cromatográficos (cromatografía de gases y de líquidos).

El contenido de agua como parte de las impurezas en los compuestos orgánicos, llega a ser muy significativa en algunos compuestos, de tal manera que una caracterización de la pureza incompleta por la falta de medición del contenido de agua podría causar una sobreestimación del contenido de cantidad de sustancia del mismo y por lo tanto un sesgo de medición significativo.

Se requiere llevar a cabo el estudio de las cinéticas de reacción para cada uno de los materiales.

- [1] Eugen Scholz. Karl Fischer Titration. Determination of Water. Chemical Laboratory Practice with Selected Applications. Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York. 1984
- [2] Fundamentals of the Coulometric Karl Fischer Titration with Selected Applications. Applications brochure 26. METTLER TOLEDO
- [3] ISO, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurements, ISBN 92-67-10188-9, 1st Ed., International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland, 1995.
- [4] Eurachem-Citac "Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", 2nd. Edition, 2000.
- [5] P. G. Ivanova and Z. V. Aneva. Assessment and assurance of quality in water measurement by coulometric Karl Fischer titration of petroleum products. Accred. Qual Assur. (2006) 10: 543-549.