

**“CARACTERIZACIÓN DE LAS FUENTES DE  
INCERTIDUMBRE Y OPTIMIZACIÓN DEL  
SISTEMA PRIMARIO DE TITULACIÓN  
COULOMBIMÉTRICA”**

PRESENTADO POR:

**Q. MARTHA ELBA PEDRERO IZQUIERDO**

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA**

*Febrero 2002.*

## **RESUMEN.**

---

Para asegurar la calidad y la confiabilidad de las mediciones químicas que se realizan en nuestro país, es indispensable establecer su trazabilidad a las unidades del Sistema Internacional. Dicha trazabilidad permite establecer la cadena de comparaciones de los patrones químicos, que se inicia con las sustancias químicas de más alta calidad metrológica o materiales de referencia primarios. Hasta el momento, los materiales de referencia primarios sólo pueden conseguirse mediante su importación a un costo elevado por lo que el Centro Nacional de Metrología (CENAM) ha priorizado el establecimiento de métodos primarios que permiten producir materiales de referencia estratégicos para satisfacer las necesidades de medición en química. Un ejemplo de un método primario, que mide la cantidad de sustancia, es la titulación coulombimétrica a corriente constante. Este método ha sido establecido y optimizado en el CENAM y es motivo de la realización de este trabajo.

El trabajo aquí presentado consta de tres partes principales; la primera, describe la implementación del sistema y su funcionamiento; la segunda parte muestra el modelo matemático y la estimación de la incertidumbre asociada a él; finalmente, la tercera parte describe detalladamente los experimentos que se realizaron para caracterizar las fuentes de incertidumbre que no se consideran en el modelo matemático y la disminución de las mismas, que para este trabajo, constituyó la optimización del sistema.

## **ABSTRACT.**

---

To ensure the quality and reliability of the chemical measurements made in our country, it is necessary to establish traceability to the SI units. The traceability is a comparison link between the standards, which began with chemicals of the highest metrological quality or primary reference materials. Up to now, the primary reference materials can only be acquired through importation at high prices. For this reason CENAM has stated as a priority the establishment of primary methods which are able to produce key reference materials in order to satisfy the needs in chemical measurements. One example of a primary method, for the measurement of amount of substance, is the coulometric titration at constant current. This method has been established and optimized at CENAM and is the reason of this document.

The document consists of three main parts: first is described the implementation and the working procedure of the system, the second part shows the mathematic model and the uncertainty budget derived form it. The third part describes the experiments performed in order to characterize the uncertainty sources not considered in the mathematical model. The minimization of this uncertainty sources constitutes, in this part of the work, the optimization of the system.

*Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico  
en Electroquímica*

REALIZADO POR:

**Q. MARTHA ELBA PEDRERO IZQUIERDO.**

DIRIGIDA POR

**Dr. LUIS GODÍNEZ MORA-TOVAR.**

**SINODALES**

**Dr. Luis Godínez Mora-Tovar.**

Presidente

\_\_\_\_\_

Firma

**Dr. Germán Orozco Gamboa.**

Secretario

\_\_\_\_\_

Firma

**Dr. Juan Antonio Guardado Pérez.**

Vocal

\_\_\_\_\_

Firma

## **AGRADECIMIENTOS.**

En la elaboración de un trabajo de esta naturaleza el autor se ve apoyado por varias personas. En este caso la autora expresa su agradecimiento más sincero a las siguientes personas: al Dr. Luis A. Godínez Mora-Tovar del Centro De Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), por la atinada dirección del presente trabajo; al Dr. Yoshito Mitani Nakanishi y a la Q. Rocio Arvizu Torres del Centro Nacional de Metrología (CENAM), por su apoyo y ayuda para la realización de esta tesis; a la Dra. Petra Spitzer del Instituto Alemán de Metrología (PTB), al Dr. Michal Máriássy del Instituto Eslovaco de Metrología (SMU) y al Dr. Kenneth Pratt del Instituto de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST), por sus valiosos comentarios y asesorías. Finalmente, a mi querido esposo y a mi familia por el amor y el apoyo que me brindaron para la realización de este trabajo.

Con amor a mi querido esposo con quien he encontrado la felicidad y ha sido el motivo principal de este trabajo.

Con cariño a mi papá por el gran ejemplo que me ha dado en mi vida y a Gaby por el gran cariño que me ha brindado.

Con cariño a mi mamá por el apoyo y motivación en las metas de mi vida.

Con cariño a mis abuelitos por el amor y el apoyo que me han dado durante toda mi vida.

A mis queridos hermanos: José, Helena y César por el amor y cariño que me han brindado.

Con cariño a mis queridos suegros y a mis cuñadas, Blanquita y Edith por el cariño incondicional que me han dado.

A los jefes de mi trabajo en CENAM por su apoyo y confianza.

A mis amigos y compañeros trabajo que me apoyaron y motivaron en la culminación de este trabajo.

A usted amigo lector que lee este trabajo.

## RESUMEN

Para asegurar la calidad y la confiabilidad de las mediciones químicas que se realizan en nuestro país, es indispensable establecer su trazabilidad a las unidades del Sistema Internacional. Dicha trazabilidad permite establecer la cadena de comparaciones de los patrones químicos, que se inicia con las sustancias químicas de más alta calidad metrológica o materiales de referencia primarios. Hasta el momento, los materiales de referencia primarios sólo pueden conseguirse mediante su importación a un costo elevado por lo que el Centro Nacional de Metrología (CENAM) ha priorizado el establecimiento de métodos primarios que permiten producir materiales de referencia estratégicos para satisfacer las necesidades de medición en química. Un ejemplo de un método primario, que mide la cantidad de sustancia, es la titulación coulombimétrica a corriente constante. Este método ha sido establecido y optimizado en el CENAM y es motivo de la realización de este trabajo.

El trabajo aquí presentado consta de tres partes principales; la primera, describe la implementación del sistema y su funcionamiento; la segunda parte muestra el modelo matemático y la estimación de la incertidumbre asociada a él; finalmente, la tercera parte describe detalladamente los experimentos que se realizaron para caracterizar las fuentes de incertidumbre que no se consideran en el modelo matemático y la disminución de las mismas, que para este trabajo, constituyó la optimización del sistema.

## **ABSTRACT**

To ensure the quality and reliability of the chemical measurements made in our country, it is necessary to establish traceability to the SI units. The traceability is a comparison link between the standards, which began with chemicals of the highest metrological quality or primary reference materials. Up to now, the primary reference materials can only be acquired through importation at high prices. For this reason CENAM has stated as a priority the establishment of primary methods which are able to produce key reference materials in order to satisfy the needs in chemical measurements. One example of a primary method, for the measurement of amount of substance, is the coulometric titration at constant current. This method has been established and optimized at CENAM and is the reason of this document.

The document consists of three main parts: first is described the implementation and the working procedure of the system, the second part shows the mathematic model and the uncertainty budget derived from it. The third part describes the experiments performed in order to characterize the uncertainty sources not considered in the mathematical model. The minimization of this uncertainty sources constitutes, in this part of the work, the optimization of the system.

## ÍNDICE

### INTRODUCCIÓN.

### RESUMEN.

### ABSTRACT.

### ÍNDICE.

### ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS.

### CAPÍTULO I GENERALIDADES.

I.1. Trazabilidad hacia el Sistema Internacional en las mediciones químicas: trazabilidad en las mediciones de la cantidad de sustancia.	1
I.2. Métodos primarios para la cantidad de sustancia.	7
I.2.1. Titulación Coulombimétrica.	8
I.3. Impacto económico.	11
I.4. Carta de trazabilidad.	12
I.5. Objetivo e hipótesis del trabajo.	14

### CAPÍTULO II IMPLEMENTACIÓN.

II.1. Implementación del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica en el CENAM.	15
II.1.1. Celda del Sistema.	17
II.1.1.1. Celda con unión hembra-macho.	17
II.1.1.2. Celda con unión roscada	18
II.1.1.3. Celda horizontal.	19
II.1.1.4. Celda vertical.	19
II.2. Medición con el SPTC.	
II.2.1. Titulación del ácido clorhídrico.	21
II.2.2. Procedimiento de medición.	22
II.2.2.1. Desgasificación del electrolito soporte.	23
II.2.2.2. Pretitulación.	24
II.2.2.3. Pesado de la muestra	25
II.2.2.4. Titulación principal.	25



II.2.2.5. Punto final.	26
II.2.2.6. Cálculo de la cantidad de sustancia.	26

### **CAPÍTULO III CARACTERIZACIÓN: EVALUACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE.**

III.1. Estimación de incertidumbre.	28
III.2. Pasos a seguir para estimar la incertidumbre.	29
III.2.1. Especificación y establecimiento del modelo matemático.	29
III.2.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre.	30
III.2.3. Cuantificación de la variabilidad de cada fuente y asociación de una distribución.	30
III.2.4. Obtención de la incertidumbre estándar.	30
III.2.5. Estimación de la Incertidumbre combinada y cálculo de los coeficientes de sensibilidad	30
III.2.6. Cálculo de la incertidumbre expandida con el factor de cobertura.	32
III.3. Estimación inicial de la incertidumbre en el SPTC.	32
III.3.1. Especificación y establecimiento del modelo matemático en el SPTC.	33
III.3.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre del SPTC.	34
III.3.3. Estimación de los coeficientes de sensibilidad del SPTC.	35
III.3.4. Cuantificación de los componentes de la incertidumbre del SPTC.	36
III.3.4.1. Medición de la resistencia eléctrica.	37
III.3.4.2. Medición de la tensión eléctrica.	38
III.3.4.3. Medición del tiempo.	39
III.3.4.4. Incertidumbre asociada a la constante de Faraday.	40
III.3.4.5. Reproducibilidad.	41
III.4. Tabla de Incertidumbre.	42

### **CAPÍTULO IV OPTIMIZACIÓN.**

IV.1. Cuantificación propuesta de las fuentes de incertidumbre.	48
IV.1.1. Difusión.	50
IV.1.1.1. Disminución de la fuente de incertidumbre (difusión).	53

IV.1.2. Pérdidas mecánicas.	55
IV.1.2.1. Disminución de la fuente de incertidumbre (pérdidas mecánicas).	57
IV.1.3. Temperatura.	58
IV.1.4. Dióxido de carbono.	60
IV.1.4.1. Disminución de la fuente de incertidumbre (CO <sub>2</sub> ).	64
IV.2. Resultados e incertidumbre combinada.	64
IV.3. Medición por cromatografía de gases.	66
IV.3.1 Error máximo.	71
IV.4. Estudio de la deriva (Drift).	72
IV.5. Otros puntos de mejora.	
IV.5.1. Estudio de la determinación del punto final.	72
IV.5.1.1. Primera derivada.	73
IV.5.1.2. Segunda derivada.	74
IV.5.1.3. Gráficos de Gran.	74
IV.5.1.4. Ajuste a una curva polinomial de tercer grado.	75
IV.5.2. Estudio del sesgo por la determinación del punto final.	75
<b>CAPÍTULO V CONCLUSIONES.</b>	<b>81</b>
ANEXO A. DEFINICIONES.	83
ANEXO B. DESCRIPCIÓN DE LAS PARTES DEL SISTEMA.	92
ANEXO C. CROMATOGRAFÍA DE GASES.	97
ANEXO D. CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN.	100
<b>BIBLIOGRAFÍA</b>	<b>114</b>

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

### TABLAS

Tabla I.1. Magnitudes base y unidades de medición del SI.	2
Tabla I.2. Disoluciones de referencia y sustancias químicas que son posibles certificar mediante la Titulación Coulombimétrica.	11
Tabla III.1. Valores coeficientes de sensibilidad para el modelo matemático del SPTC.	36
Tabla III.2. Réplicas de titulación de HCl 0,01 N.	41
Tabla III.3. Tabla de las incertidumbres de la medición empleando el SPTC.	42
Tabla III.4. Contribución de las fuentes de incertidumbre del SPTC	43
Tabla IV.1. Cálculo de incertidumbre para la difusión sin corrección.	.
Tabla IV.2. Cálculo de incertidumbre para la difusión con corrección.	55
Tabla IV.3. Cálculo de incertidumbre para las pérdidas mecánicas sin corrección.	56
Tabla IV.4. Cálculo de incertidumbre para las pérdidas mecánicas con corrección.	57
Tabla IV.5. Cálculo de incertidumbre para la temperatura.	60
Tabla IV.6. Cálculo de incertidumbre para el CO <sub>2</sub> sin corrección.	64
Tabla IV.7. Cálculo de incertidumbre para el CO <sub>2</sub> con corrección.	64
Tabla IV.8. Cálculo del error máximo.	71
Tabla IV.9. Resultados de los diferentes métodos empleados.	76
Tabla IV.10. Coeficientes de correlación para distintos puntos de la curva.	79

## FIGURAS

Figura I.1. Formas prácticas de trazabilidad en las mediciones químicas.	4
Figura I.2. Trazabilidad en las mediciones químicas por medio de Materiales de Referencia.	6
Figura I.3. Relación de Coulombimetría con el SI.	9
Figura I.4. Semejanza de las titulaciones volumétricas con las titulaciones coulombimétricas.	10
Figura II.1. Componentes del SPTC.	16
Figura II.2. Fotografía de la celda horizontal con unión hembra-macho (CENAM).	18
Figura II.3. Fotografía de la celda horizontal con unión roscada (CENAM).	18
Figura II.4. Fotografía de la celda horizontal.	19
Figura II.5. Celda del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica.	20
Figura II.6. Fotografía de la Celda del SPTC.	21
Figura II.7. Esquematación de la neutralización del HCl.	22
Figura II.8. Pasos de la medición con el SPTC.	23
Figura II.9. Pantalla del programa del SPTC.	27
Figura III.1. Pasos para obtener la Incertidumbre.	33
Figura III.2. Jerarquía de las titulaciones.	44
Figura IV.1. Gráfica de las contribuciones de las fuentes de incertidumbre.	46
Figura IV.2. Fuentes involucradas con la reproducibilidad.	47
Figura IV.3. Procedimiento empleado para la estimación de la incertidumbre.	49
Figura IV.4. Fenómeno de difusión del HCl al compartimiento interno.	50
Figura IV.5. Gráfica del cambio de pH por difusión en el compartimiento interno.	51
Figura IV.6. Gráfica de la lectura de pH en el punto final (sin enjuague).	52
Figura IV.7. Gráfica de la lectura de pH en el punto final (con enjuague).	52

Figura IV.8. Gráfica del cambio de pH al enjuagar una vez terminada la titulación.	52
Figura IV.9. Sistema de Enjuague del SPTC.	54
Figura IV.10. SPTC con enjuague manual (jeringa).	54
Figura IV.11. SPTC con enjuague automático.	55
Figura IV.12. Pérdidas mecánicas de la muestra.	56
Figura IV.13. Tapa interna de la celda del SPTC para evitar pérdidas mecánicas.	57
Figura IV.14. Gráfico del cambio de temperatura en la titulación principal.	59
Figura IV.15. Curvas de pH vs Carga con ajuste de temperatura y sin él.	59
Figura IV.16. Diagrama de la disolución del CO <sub>2</sub> con los equilibrios químicos relacionados.	61
Figura IV.17. Gráficas del cambio de pH en el electrolito soporte cuando se aplica un agitación y un flujo de argón.	62
Figura IV.18. Gráfica de la disminución de pH vs tiempo en un punto cercano al punto final.	63
Figura IV.19. Titulación sin argón.	63
Figura IV.20. Mediciones con el SPTC con y sin disminución de algunas fuentes de incertidumbre.	65
Figura IV.21. Contribución de las fuentes de incertidumbre sin y con corrección del SPTC.	66
Figura IV.22. Esquema de la celda el estudio cromatográfico.	67
Figura IV.23. Fotografía de la celda para el estudio cromatográfico.	68
Figura IV.24. Gráfico del cambio de pH en función del tiempo.	
Figura IV.25. Área del detector para CO <sub>2</sub> en función del tiempo.	66
Figura IV.26. Cambio de pH por adición de la muestra.	71
Figura IV.27. Cambio área en función del tiempo por adición de la muestra.	71
Figura IV.28. Deriva en el electrodo.	72
Figura IV.29. Método de la primera derivada.	73
Figura IV.30. Método de la segunda derivada.	74

Figura IV.31. Gráfico de Gran.	75
Figura IV.32. Representación gráfica de los resultados con diferentes métodos.	77
Figura IV.33. Gráfico de Gran para la pretitulación.	77
Figura IV.34. Gráfico de Gran para la titulación principal.	77
Figura IV.35. Gráfico de la primera derivada para la pretitulación.	77
Figura IV.36. Gráfico de la primera derivada para la titulación principal.	77
Figura IV.37. Gráfico de la segunda derivada para la pretitulación.	78
Figura IV.38. Gráfico de la primera derivada para la titulación principal.	
Figura IV.39. Gráfico del ajuste a una curva polinomial de tercer grado para pretitulación.	79
Figura IV.40. Gráfico del ajuste a una curva polinomial de tercer grado para titulación principal.	80

---

# I. GENERALIDADES.

---

## **I.1. Trazabilidad hacia el Sistema Internacional en las mediciones químicas: trazabilidad en las mediciones de la cantidad de sustancia.**

Con el aumento de la globalización de las actividades humanas, la comparabilidad de los resultados de las mediciones se ha convertido en un tema de discusión importante debido a que ésta requiere de trazabilidad a referencias comunes [1-4].

El tema de trazabilidad es un tema reciente en el que se ha puesto gran atención por diversas instituciones a nivel internacional y la trazabilidad en química analítica no es la excepción [5-7]. Ejemplo de ello es la fundación de organizaciones como EURACHEM (A Focus for Analytical Chemistry in Europe) y CITAC (Cooperation on International

Traceability in Analytical Chemistry) que tienen el objetivo común de apoyar la trazabilidad en el área de química, en particular en la comparabilidad de las mediciones analíticas para la medición de la cantidad de sustancia [1,5,9-10].

La trazabilidad de los resultados de medición requiere de comparabilidad a referencias comunes y mundialmente aceptadas. En consecuencia, la comparabilidad en todo el mundo requiere de la trazabilidad de los resultados de las mediciones al Sistema Internacional de Unidades, abreviado por las siglas SI, que es el marco de referencia internacional más importante [11-13].

El SI contiene las cantidades físicas que se organizan en siete magnitudes base que se presentan en la Tabla I.1, de ellas la última magnitud establecida (en 1971) fue la cantidad de sustancia con el mol como su unidad base [6,14-18].

**Tabla I.1. Magnitudes base y unidades de medición del SI.**

<b>Cantidad física</b>	<b>Símbolo para la magnitud</b>	<b>Nombre en el SI</b>	<b>Símbolo en el SI</b>
Longitud	L	metro	m
Masa	M	kilogramo	kg
Tiempo	T	segundo	s
Corriente eléctrica	I	ampere	A
Temperatura	T	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	n	mol	mol
Intensidad luminosa	I <sub>v</sub>	candela	cd

La materialización de las unidades del SI son los patrones de medición y están resguardados como los patrones nacionales de medición de cada país en los institutos nacionales de metrología respectivos. El enlace entre el establecimiento del patrón y el



SI se establece generalmente por medio de métodos primarios de medición, es decir, métodos únicos que no necesitan ninguna referencia a otro patrón de la misma magnitud [10-11].

Según el Vocabulario Internacional de los Términos Básicos y Generales en Metrología (VIM) [15], la trazabilidad se define como:

*“Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, tal que éste puede ser relacionado a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas ellas incertidumbres determinadas.”*

Un ejemplo es la trazabilidad de las mediciones de masa en donde existe un proceso de comparaciones empleando masas que son trazables al prototipo Internacional en Sèvres, Francia. Es decir, la trazabilidad se logra al comparar ininterrumpidamente “artefactos” [5], cuyo origen fue un patrón primario [1-5,10].

A diferencia del ejemplo anterior, la trazabilidad en química no es tan simple, ya que no se puede comparar “artefactos”. Este tema ha sido motivo de discusión en los organismos internacionales por varios años [2-8].

Así mismo la medición de la cantidad de sustancia abarca un campo extremadamente amplio que va desde la determinación de las sustancias simples hasta los materiales de matriz compleja, razón por la cual la disponibilidad de patrones de medición para todas las clases de mediciones no es suficiente [4,10-11].

Por lo tanto para lograr la trazabilidad al SI, en la amplia gama de mediciones relacionadas al campo de la química, el Área de Metrología de Materiales del Centro Nacional de Metrología (CENAM), basándose en la propuesta de Richter y Dube [10], ha adoptado una política de trazabilidad que consta de cuatro mecanismos, los cuales

se muestran de forma gráfica en la Figura I.1 [14,19-23] y son explicados en los párrafos subsecuentes.

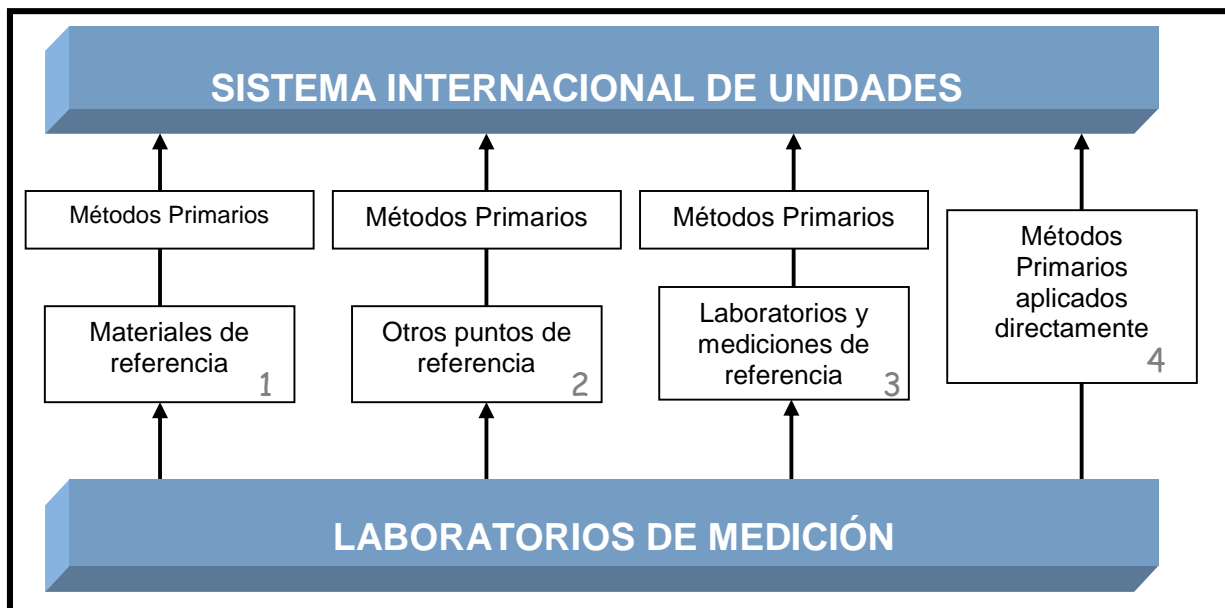


Figura I.1. Formas prácticas de trazabilidad en las mediciones químicas.

De ellas, la ruta de trazabilidad más frecuentemente usada es la de los materiales de referencia (1). Algunos materiales de referencia pueden tener valores trazables al SI; esto abre la posibilidad de establecer una cadena de trazabilidad completa desde el laboratorio de campo hasta los valores de las unidades del SI. Un ejemplo de ello, son los materiales de referencia primarios que juegan un papel clave en el análisis químico como las mezclas de gases y las sustancias de alta pureza, entre otros [10,14].

En la mayoría de las mediciones químicas, los materiales de referencia certificados trazables al SI son los mejores puntos de referencia disponibles hasta el momento. Estos materiales han sido el medio de lograr mediciones confiables a costos razonables y al mismo tiempo se encuentran disponibles para una gran población de usuarios [3,4,9].

La segunda ruta de trazabilidad hace uso de nuevos desarrollos para crear puntos de referencia confiables para las mediciones químicas cuando el problema no puede

resolverse con los materiales de referencia (2). Un ejemplo de esta ruta es un espectrómetro de ultravioleta (UV) patrón que sirve como referencia para la medición de ozono en el aire a nivel superficial [10,14].

La tercera ruta de trazabilidad es necesaria en todos los casos donde las dos primeras no son aplicables (3). Los laboratorios de referencia, los cuales poseen competencia y trazabilidad demostrada al SI emplean métodos de medición validados. Así mismo, poseen una amplia experiencia que permite desarrollar mediciones específicas que juegan un importante papel para el establecimiento de la trazabilidad en las mediciones químicas [10,23-26].

La cuarta ruta, ejemplifica los casos en los cuales un laboratorio químico es capaz de establecer un vínculo directo entre un problema de medición química y el SI por medio de un método primario (4). El establecimiento de un método primario no es una tarea sencilla toda vez que se requiere un estricto cumplimiento de la definición del método primario así como la demostración de las capacidades de medición mediante la participación en intercomparaciones nacionales e internacionales [8,10-15].

El análisis del esquema presentado, muestra, que para la mayoría de las mediciones químicas, la trazabilidad se obtiene a partir de dos elementos: los métodos primarios de medición química y los materiales de referencia.

De esta manera, el siguiente esquema (Figura I.2) muestra el mecanismo de trazabilidad en las mediciones químicas por medio de los métodos primarios y de los materiales de referencia certificados [14,19-20].

En la parte superior de la Figura I.2, se encuentran los métodos primarios (1) que los laboratorios nacionales de metrología establecen. A partir de ellos se obtienen los materiales de referencia primarios que pueden ser empleados en métodos de transferencia (2) para producir materiales de referencia ya sea de matriz simple o compleja. Los métodos de transferencia para este esquema ejemplifican todos los

métodos que requieran de una comparación a un material de referencia primario. La parte final del eslabón está constituida por los laboratorios que analizarán muestras problema (3). El valor de la incertidumbre va en aumento conforme se avanza hacia abajo en el esquema presentado en la Figura I.2. Cabe mencionar que debido al elevado número de análisis que se realizan diariamente en los laboratorios (3) resultaría incosteable el uso de materiales de referencia certificados para todos y cada uno de estos análisis. Sin embargo, en algunos casos, estos laboratorios llegan a preparar materiales de referencia de trabajo [8] a partir los materiales de referencia certificados.

Este procedimiento asegura la trazabilidad de las mediciones químicas que realice el laboratorio siempre y cuando se sigan las recomendaciones establecidas por el productor del material de referencia certificado empleado y las buenas practicas de medición y de laboratorio [6,8,10].

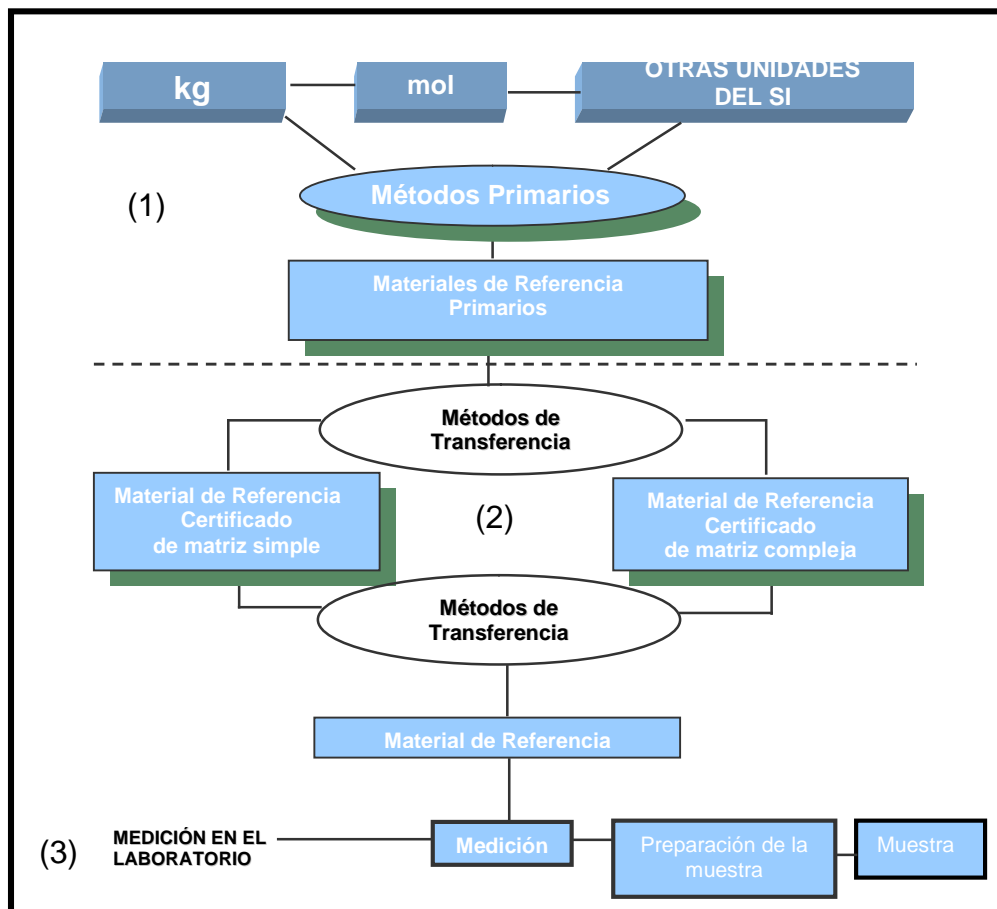


Figura I.2. Trazabilidad en las mediciones químicas por medio de Materiales de Referencia.

## **I.2. Métodos primarios para cantidad de sustancia.**

Como se ha discutido brevemente, los métodos primarios se encuentran a la cabeza de la cadena de trazabilidad y son empleados para la determinar el valor de la magnitud física correspondiente a un patrón primario de medición.

En 1993, el Comité Consultivo para la Cantidad de la Materia (CCQM) fue establecido por el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) como un organismo responsable por todos los aspectos relacionados a la exactitud de una medición química y su trazabilidad al SI. Este comité también coordina las actividades realizadas en el campo de la metrología en química y proporciona recomendaciones relacionadas a la unidad de magnitud del sistema internacional correspondiente [8,10-15].

En la primera reunión del CCQM, en el año de 1995, fueron propuestas las definiciones de método primario de medición y material de referencia primario. Estas definiciones proporcionan lineamientos claros para establecer esquemas de trazabilidad en mediciones químicas de una manera similar a la de las demás magnitudes del SI [13].

A continuación se presenta la definición de método primario de medición de acuerdo al CCQM [13]:

*“Es aquel método que tiene la más alta calidad metrológica, cuya operación puede ser completamente descrita y comprendida y para el cual, sus fuentes de incertidumbre han sido rigurosamente analizadas y valoradas; los resultados del método deben poder ser expresadas en términos del SI sin necesidad de hacerse referencia a algún patrón de medida de la misma propiedad”.*

Los términos “definitivos” y “absolutos” generalmente se emplean para caracterizar métodos en análisis químico que reúnen los requisitos básicos de un método primario de acuerdo con la definición de CCQM. Lo que esta definición agrega es el requisito de que el método posea la más alta calidad metrológica, esto significa que debe dar

resultados con la menor incertidumbre en el campo de medición dado y con una validez a largo plazo del resultado [2-3,8].

De acuerdo a la definición de CCQM hay pocos métodos analíticos que tienen el potencial para ser usados como métodos primarios, éstos son: Gravimetría, Titulación, Dilución Isotópica con espectrometría de masas (IDMS), Depresión del punto de congelación y Coulombimetría [10-13].

### **I.2.1. Titulación Coulombimétrica.**

La titulación coulombimétrica es un método primario de particular importancia ya que la cantidad de sustancia es directamente determinada por una corriente eléctrica y mediciones de tiempo de una reacción electroquímica. No se requieren referencias a sustancias puras específicas, en lugar de ello, la referencia es hecha a la cantidad de sustancia de electrones empleando la constante de Faraday. El valor actual de la constante de Faraday ( $96485,3 \pm 0,3 \text{ C eq}^{-1}$ ), es lo suficientemente exacto como para que cualquier determinación coulombimétrica lo sea también. La ecuación general de medición es la siguiente [27-29].

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

En esta ecuación  $n_{\text{Analito}}$  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 ( $\text{eq mol}^{-1}$ ) y  $F$  la constante de Faraday ( $96485,306 \text{ C eq}^{-1}$ ) [27-31].

El método, entonces, está completamente establecido y entendido. Se requieren patrones de corriente eléctrica, de masa y de tiempo pero, no es necesario un patrón de la cantidad de sustancia a ser determinada [10-13], ésta se obtiene de forma indirecta a través del empleo de la Ecuación I.1.

La Figura I.3 muestra un diagrama que relaciona los patrones mencionados anteriormente. En ella podemos observar que la carga eléctrica se relaciona a dos magnitudes fundamentales: el tiempo y la intensidad de corriente y que al relacionarla con la constante de Faraday se obtiene directamente la cantidad de sustancia [32-34].

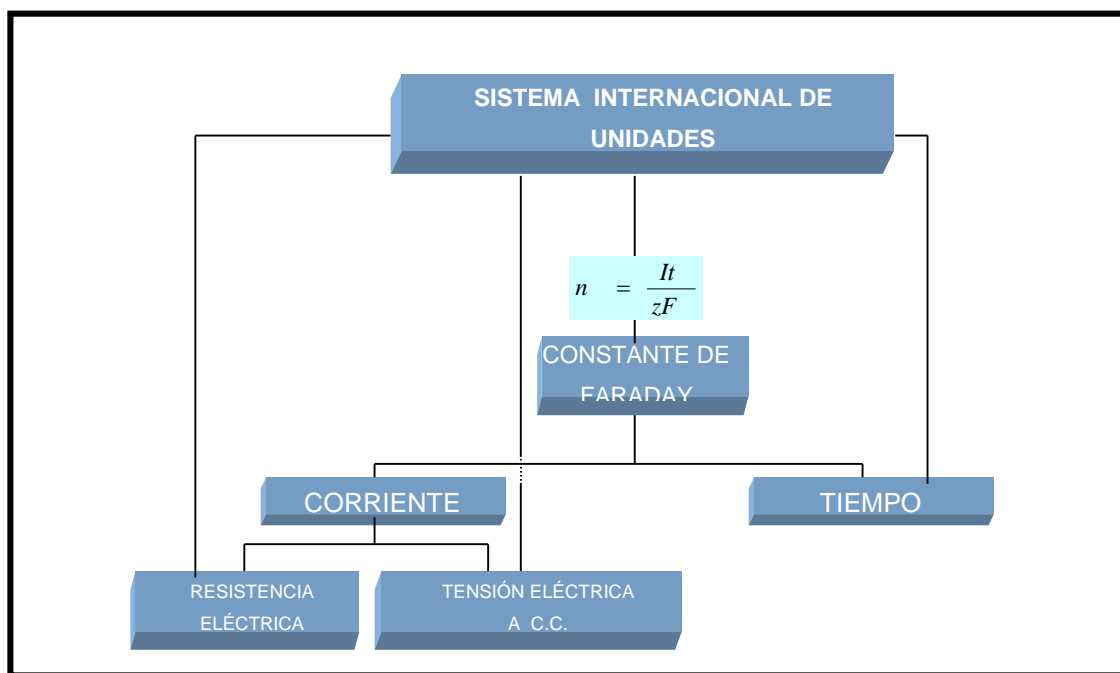


Figura I.3. Relación de Coulombimetría con el SI.

Un requisito importante es que la corriente medida esté únicamente relacionada con la reacción considerada. De este modo los procesos de contribución de corrientes parásitas deben evitarse, lo que restringe severamente la aplicación del método a sistemas simples, por ejemplo a la medición de pureza de sustancias [28,32-37].

La coulombimetría en el análisis químico para fines metrológicos de certificación de materiales de referencia primarios, se lleva a cabo en dos variantes: la coulombimetría a *potencial controlado* y la coulombimetría a *corriente controlada* [27,34].

En la Coulombimetría a potencial controlado, como su nombre lo indica, se mantiene el potencial del electrodo constante y se mide la corriente, que disminuye

exponencialmente. Este método ha sido desarrollado para establecer la pureza estequiométrica del oro, la plata, los elementos de la familia del platino, los elementos de la familia del actinio y algunos elementos en disolución [38].

Por otro lado, en la Coulombimetría a corriente constante, también llamada titulación coulombimétrica, se mantiene una corriente constante mediante la cual una sustancia es reducida u oxidada [27-29].

La coulombimetría a corriente constante es llamada titulación coulombimétrica ya que, al igual que cualquier titulación, se requiere de un titulante que reaccione con la muestra hasta alcanzar el punto de equivalencia. En las titulaciones coulombimétricas el titulante no es agregado sino que se genera electrolíticamente [27,39-42].

Algunos autores definen a la titulación coulombimétrica como una titulación con electrones, que constituyen un titulante universal [29]. Con este concepto la titulación coulombimétrica puede ser representada gráficamente con una bureta en la que el titulante (electrones) se genera al aplicar una corriente eléctrica en un tiempo determinado mediante equipos de alta precisión y exactitud. En lugar de un matraz en donde se lleva a cabo la reacción se tiene una celda electroquímica [32-33]. Este símil se representa de forma gráfica en la Figura I.4.

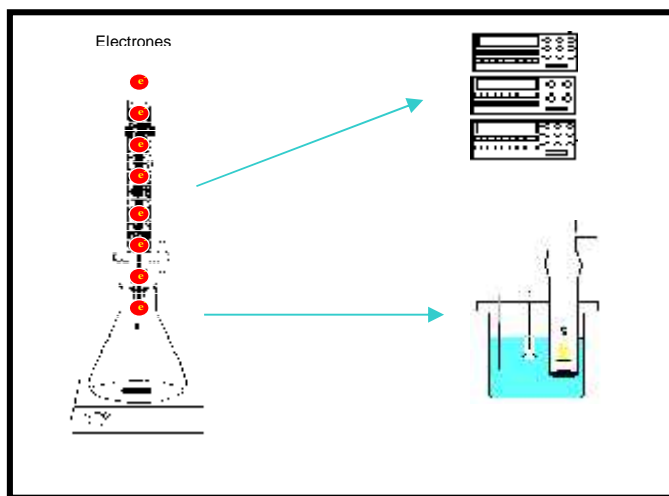


Figura I.4. Semejanza de las titulaciones volumétricas con las titulaciones coulombimétricas.



### I.3. Impacto económico.

Hasta el momento una gran cantidad de materiales de referencia primarios sólo pueden conseguirse mediante su importación a un costo elevado, por este motivo, la implantación del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica ayudará a la economía del país evitando la importación de algunos materiales de referencia, coadyuvando a la competitividad industrial y al hacer confiable cada medición química [19,32,33].

El Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica se utilizará para la certificación de pureza de 13 Materiales de Referencia Primarios que sirven de base para mediciones de titulación. Estos materiales se presentan en la Tabla I.2 y están clasificadas según el tipo de titulación en el que participan [32,33].

Tabla I.2. Disoluciones de referencia y sustancias químicas que son posibles certificar mediante la Titulación Coulombimétrica.

Material de Referencia Primario	Presentación	Referencia a
Tri-hidroximetil-amino metano ((HOCH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CNH <sub>2</sub> )	Sal	Acidimetría
Bicarbonato de Sodio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	Sal	“
Carbonato de Calcio (CaCO <sub>3</sub> )	Sal	“
Biftalato de Potasio (KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> )	Sal	Alcalimetría
Ácido Clorhídrico (HCl)	Solución	“
Ácido Sulfúrico (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Solución	“
Ácido Oxálico (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	Sal	“
Ácido Benzóico (C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )	Sal	“
Cloruro de Potasio (KCl)	Sal	Argentometría
Cloruro de Sodio (NaCl)	Sal	“
Dicromato de Potasio (KCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	Sal	Reductometría
Trióxido de Arsénico (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Sal	Oxidimetría
Ácido disódico (etilenodinitrilo) tetraacético (C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> )	Sal	Complexometría

Es importante mencionar que estos compuestos han sido seleccionados por las siguientes razones: por ser las sustancias que tienen una eficiencia de corriente en la reacción del 100% [32,33], por establecer la trazabilidad a una amplia variedad de mediciones analíticas y asegurar la calidad, por que son identificadas en la bibliografía y en las Normas Oficiales Mexicanas como los materiales de referencia requeridos para llevar a cabo dichas mediciones y por ser aquellos materiales de referencia que otros institutos metrológicos internacionales han identificado como primarios [19,32,33].

#### **I.4. Carta de trazabilidad.**

Los materiales de referencia primarios que se han mencionado en la Tabla I.2 se relacionan a una gran cantidad de mediciones químicas. Esta relación puede representarse con el empleo de una carta de trazabilidad. Esta carta se presenta en la Figura I.5 y ha sido ideada en el CENAM basándose en las políticas de trazabilidad del área de Materiales y en los documentos internacionales sobre trazabilidad [2-8].

La carta está constituida por valores unidos por operaciones llamadas mediciones, en donde se establece una secuencia valor-medición-valor-medición-valor, etc, hacia un valor conocido. La representación de los valores se hace empleando rectángulos y las mediciones se representan mediante óvalos, unidos ambos con flechas.

La carta representa una secuencia de comparaciones que inicia con el contenido de cantidad de sustancia (mol) de un material de referencia certificado por titulación coulombimétrica. A partir de estos materiales se pueden realizar diversas titulaciones que se han clasificado en seis tipos de acuerdo a las clasificaciones convencionales en química analítica, estos tipos de titulaciones se encuentran indicados en los seis rectángulos de la parte superior de la tabla. Los rectángulos que preceden a estos seis tipos de titulación se refieren a diversas sustancias que pueden ser medidas mediante titulación (representadas por óvalos) que como consecuencia de las diferentes comparaciones, son trazables al SI.

**Figura I.5. Carta de trazabilidad de las sales de coulombimetría**

## **I.5. Objetivo e hipótesis del trabajo.**

El objetivo general de este trabajo es: el establecimiento y la optimización del Sistema primario de Titulación Coulombimétrica en el CENAM.

El presente trabajo se enfoca a la optimización del sistema con la consecuente caracterización de las fuentes de incertidumbre para el HCl 0,01N.

Las hipótesis que para este trabajo se han sugerido, son las siguientes:

1. Las fuentes de incertidumbre para la titulación del HCl que presentan mayor influencia son las fuentes denominadas fisicoquímicas, tales como la influencia del dióxido de carbono disuelto, la difusión y las pérdidas mecánicas.
2. De estas fuentes, la mayor contribución a la incertidumbre se debe a la presencia de dióxido de carbono disuelto.

Es relevante destacar que esta información no existe en la literatura por lo que el estudio de las fuentes de incertidumbre es producto de un análisis de cada fenómeno en particular.

---

# II. IMPLEMENTACIÓN.

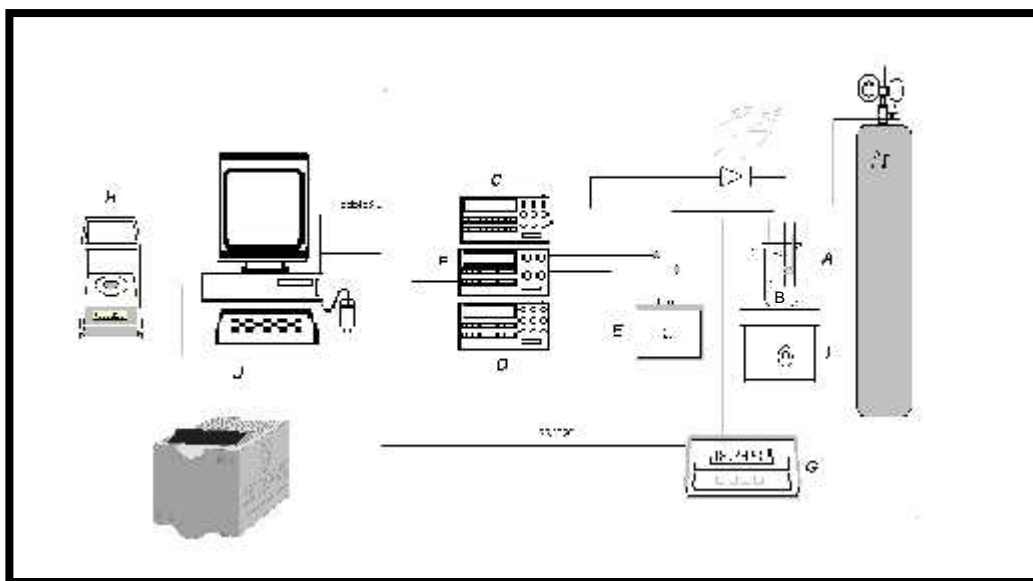
---

## **II.1. Implementación del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica en el CENAM.**

El trabajo desarrollado en el CENAM sobre metrología en química está estrechamente relacionado a la creación del CCQM y desde hace algunos años se comenzaron las acciones para establecer métodos primarios [19-21]. Uno de los primeros sistemas en ser establecidos es el Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica [32]. Este sistema, al igual que la mayoría de los sistemas primarios en CENAM, se desarrolló en dos etapas: la primera etapa (1998-1999) consistió en el desarrollo de la infraestructura, adquisición de equipos de medición y formación de recursos humanos y la segunda etapa (2000-2001) que consistió en el establecimiento del método y su optimización.

La formación del personal encargado de las titulaciones Coulombimétricas se realizó mediante la estancia de tres meses en el instituto alemán de metrología: Physicalisch Technische Bundesanstalt (PTB) [43]. A pesar de que el sistema de coulombimetría de este instituto era reciente y estaba enfocado a medir la concentración del HCl empleado en el Sistema Primario de pH, el entrenamiento permitió observar el procedimiento de medición, así como definir los equipos y los accesorios indispensables para establecer el sistema en nuestro país.

Con base en el entrenamiento, la experiencia de otros metrologos entrenados en el Instituto de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST) y en los artículos del tema, se diseñó el Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica, el cual se representa en el diagrama siguiente (ver Figura II.1) [32-33].



**Figura II.1. Componentes del SPTC.**

A) CELDA ELECTROQUÍMICA, B) ELECTRODOS, C) FUENTE DE CORRIENTE PROGRAMABLE, D) RESISTOR PATRÓN,  
 E) NANOVÓLTMETRO, F) CONTADOR UNIVERSAL, MEDIDOR DE INTERVALOS, G) POTENCIÓMETRO,  
 H) BALANZA ANALÍTICA, I) PARRILLA DE AGITACIÓN MAGNÉTICA, J) COMPUTADORA

La descripción de la celda electroquímica se presentan a continuación y las características de los equipos eléctricos se presentan en el Anexo B y los certificados de calibración en el Anexo D de este trabajo.

### **II.1.1. Celda del sistema.**

La definición de la celda del sistema fue una parte muy importante. Debido a que la adaptación de una celda comercial presentó dificultades, como por ejemplo la contaminación de las tapas plásticas. Se decidió, entonces, solicitar la construcción de diferentes celdas de vidrio de borosilicato, con sus respectivas tapas fabricadas de teflón.

Inicialmente se tenía referencia de varias clases de celdas electroquímicas con un principio similar: la separación del compartimiento anódico del catódico mediante filtros de vidrio poroso. CENAM decidió probar varios tipos de celdas para establecer la más adecuada para el sistema primario de México.

La prueba de cada una de las celdas consistió en un análisis cualitativo de sus características, las cuales consistían principalmente en los siguientes requisitos:

- Volumen adecuado.
- Aislamiento del cátodo y el ánodo para evitar contaminación de los productos de reacción en el ánodo.
- Hermeticidad para evitar la pérdida de muestra.
- Facilidad de ensamble.
- No frágil.

A continuación se muestra un resumen de las celdas probadas y las desventajas y ventajas que se encontraron en cada una de ellas.

#### **II.1.1.1. Celda con unión hembra-macho.**

Inicialmente se probó con una celda horizontal de vidrio, que en lugar de tener una unión roscada intermedia tenía una unión con una junta esmerilada hembra-macho. En

el tubo intermedio de la celda existían tres discos porosos tal y como lo muestra la Figura II.2.



**Figura II.2. Fotografía de la celda horizontal con unión hembra-macho (CENAM).**

Esta celda presentaba algunas desventajas como la dificultad de llenar los compartimientos intermedios y la presencia de fugas, lo que hizo que se buscaran otros tipos de celda.

#### **II.1.1.2. Celda con unión roscada.**

A fin de mejorar la unión intermedia y de hacer más sencillo el llenado de los compartimientos internos se optó por un nuevo sistema en el que una unión roscada estaba al inicio del compartimiento catódico tal y como se muestra en la fotografía de la Figura II.3.



**Figura II.3. Fotografía de la celda horizontal con unión roscada (CENAM).**



Este tipo de celda es muy sencilla de ensamblar pero tiene la gran desventaja de no ser hermética, por lo que una gran cantidad de disolución y de muestra se pierde en dicha unión intermedia.

### **II.1.1.3. Celda horizontal.**

Una celda que no presentaba fugas fue la celda horizontal tipo NIST [39-40], esta celda a pesar de tener respaldada en literatura su funcionalidad, no resultó práctica en CENAM debido a su fragilidad y su difícil manipulación. Así mismo el diseño requería de líneas de vacío y de presión de gas inerte para llenarse y limpiarse con sistemas automáticos que requerían de una inversión mayor a la presupuestada. La celda construida de este tipo se presenta a continuación en la Figura II.4.



**Figura II.4. Fotografía de la celda horizontal.**

### **II.1.1.4. Celda vertical.**

La literatura informa de una celda de forma horizontal que produce resultados confiables [39]. Esta celda fue construida y probada en nuestro laboratorio y desde un inicio este diseño de celda mostró diversas ventajas tales como las siguientes:

- Fácil lavado y ensamblado.
- Poca ocupación de espacio.
- No frágil.
- De volumen adecuado.

La celda vertical y las partes de las que la componen se muestran en la Figura II.5. La celda coulombimétrica (E) incluye una celda de vidrio que consiste de dos medias celdas: una media celda catódica y una media celda anódica.

En la media celda catódica (D) se encuentra la media celda anódica (C), la media celda anódica se compone a su vez de dos tubos de vidrio, el de menor diámetro (A) insertado en el otro (B), los cuales tienen en la parte terminal un disco de vidrio sinterizado de abertura de poro fina que sirven de membranas permeables entre el electrolito del ánodo y del cátodo.

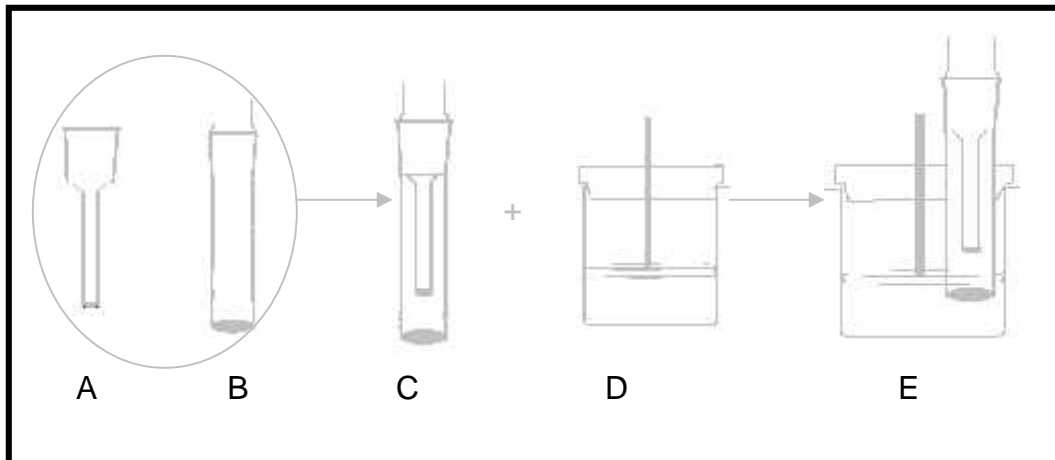


Figura II.5. Celda del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica.

La separación de los compartimientos es necesaria para asegurar que la eficiencia de las reacciones sea total, ya que se evita que los productos de la reacción electroquímica compitan con la muestra. Un ejemplo es la formación del cloruro de plata en el ánodo que se produce en la neutralización del HCl. A pesar de que el cloruro de plata es muy poco soluble, existe un pequeño coeficiente de solubilidad que justifica que si los dos electrodos no estuvieran aislados uno de otro, existiría un consumo parásito de la carga que ha sido aplicada para el ácido en medición.

En la figura siguiente (Figura II.6), se presenta una fotografía de las celdas del SPTC, ambas tienen el mismo principio de construcción y sólo difieren en el volumen.

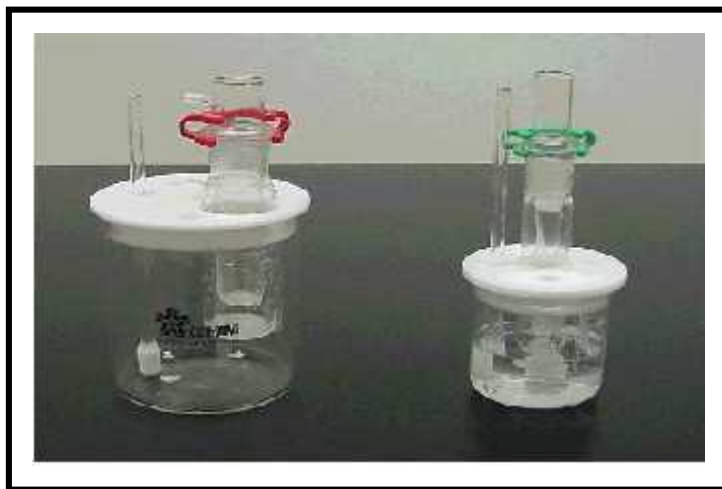


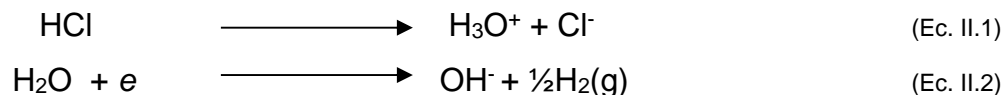
Figura II.6. Fotografía de la Celda del SPTC.

## II.2. Medición con el SPTC.

### II.2.1. Titulación de ácido clorhídrico.

Existen diferentes sustancias lo suficientemente puras para emplearse como referencia en la optimización del sistema. El CENAM contaba con un material de referencia secundario de HCl que había sido certificado por titulación gravimétrica- potenciometría y debido a la similitudes con las titulaciones coulombimétricas fue elegido para optimizar el sistema.

El HCl es un ácido fuerte que está completamente dissociado como lo muestra la Ecuación II.1; durante la titulación coulombimétrica se verifica la reacción mostrada en la Ecuación II.4, que es la neutralización del ácido para formar una nueva molécula. Las Ecuaciones II.2 y II.3 son las reacciones que se verifican en el cátodo y en el ánodo respectivamente [40,42].





El HCl es un ácido fuerte, totalmente dissociado y reacciona con el ion oxhidrilo que se ha formado por el paso de corriente a través de los dos electrodos [44]. Este proceso está representado en la Figura II.7.

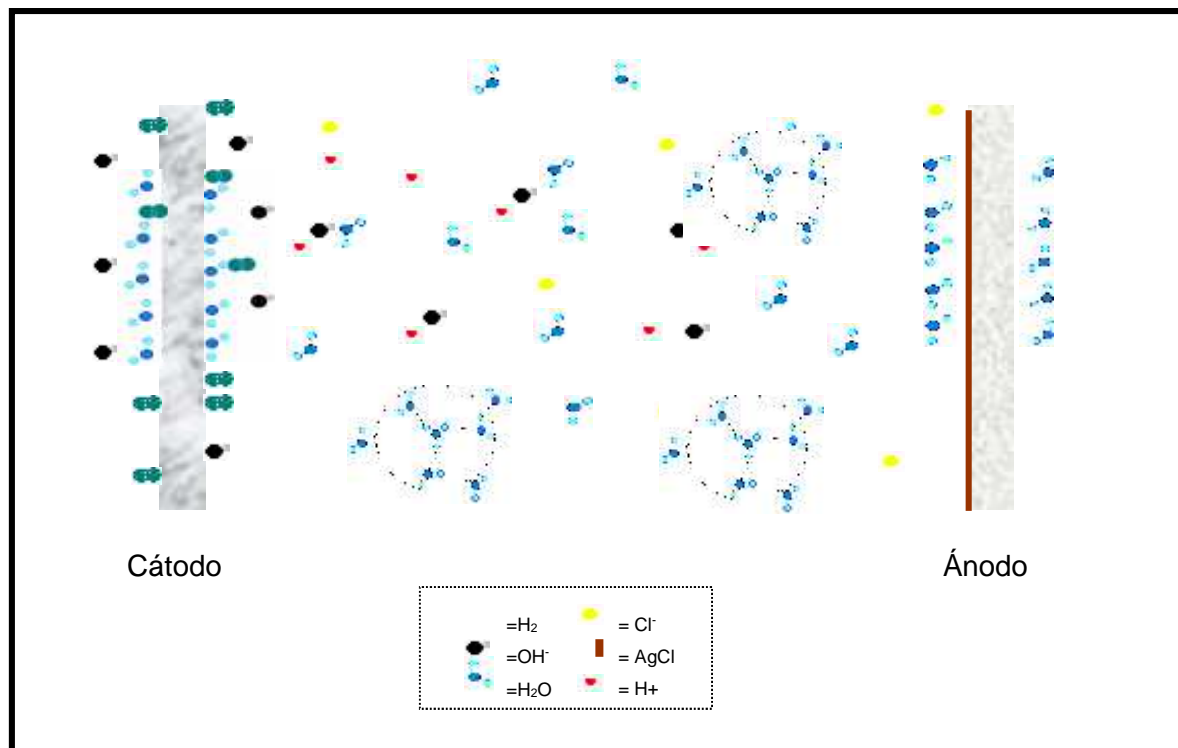


Figura II.7. Esquematización de la neutralización del HCl.

## II.2.2. Procedimiento de medición.

Desde el establecimiento del sistema se ha desarrollado una metodología para la medición de sustancias con el SPTC, misma que ha ido mejorando con base en la experiencia adquirida [33]. Los pasos involucrados en esta metodología se resumen en el diagrama de flujo que presenta la Figura II.8 y que se describen en los párrafos siguientes.

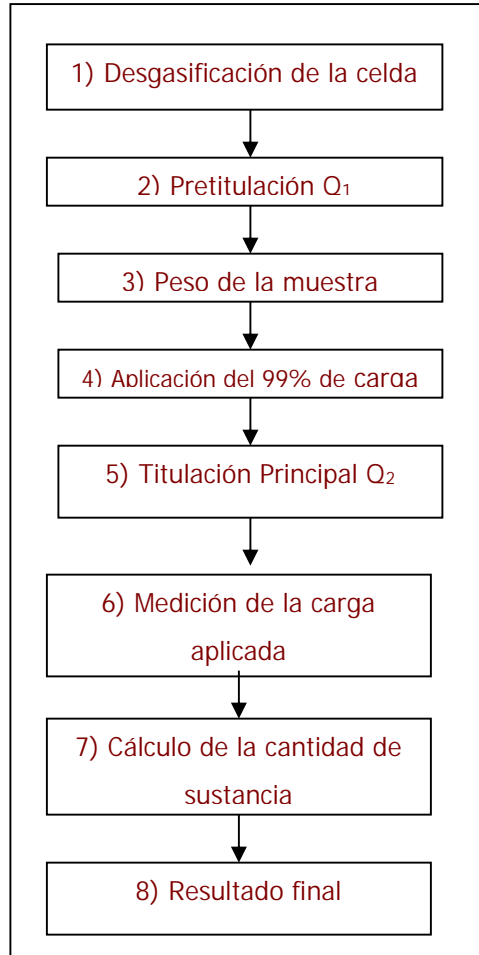


Figura II.8. Pasos de la medición con el SPTC.

### II.2.2.1. Desgasificación del electrolito soporte.

Es necesario desgasificar el electrolito soporte empleando algún gas inerte de alta pureza como puede ser el argón o el nitrógeno con el fin de eliminar gases disueltos en él. Estos gases principalmente el oxígeno y el dióxido de carbono afectan las titulaciones coulombimétricas al participar en reacciones electroquímicas y consecuentemente al emplear carga que estaba destinada únicamente para la muestra [40,42,45].

En las titulaciones coulombimétricas de ácido-base la existencia del  $\text{CO}_2$  en la disolución ocasiona resultados erróneos; esto se debe a que el  $\text{CO}_2$  al disolverse se transforma en el ácido carbónico que interviene en la reacción de neutralización que se

está llevando a cabo [46-48]. Por ello, diversos documentos referentes a la coulombimetría establecen la desgasificación con gases inertes como el nitrógeno o el argón previo a iniciar el trabajo y un flujo constante del gas durante todo el tiempo de titulación con el fin de evitar que el CO<sub>2</sub> o el oxígeno del ambiente influyan en la reacción [40,42,45]. El flujo del gas inerte se mantiene constante a fin de evitar la contaminación posterior con los gases del medio.

En sistemas automatizados el gas inerte cumple una doble función, la desgasificación y para llevar a cabo el proceso de evacuación y llenado de la celda necesarios para la titulación. La inyección del gas se realiza con válvulas controladas por un sistema de cómputo [40-41]. Sin embargo, cuando se tiene un sistema semiautomático es suficiente tener una línea de gas conectada a la celda del sistema y burbujear la celda. El tiempo ideal de desgasificación debe ser establecido para cada sistema llevando a cabo algunas pruebas preliminares.

La desgasificación con el gas inerte se ve complementada con el uso de una agitación eficiente empleando un agitador magnético.

En el SPTC del CENAM la desgasificación del electrolito soporte se realiza con gas argón ultra puro.

#### **II.2.2.2. Pretitulación.**

La titulación es la etapa previa a la titulación de la muestra y es similar a la titulación del blanco en las titulaciones volumétricas. El objetivo de esta titulación consiste en obtener un valor de carga correspondiente a las impurezas del electrolito para substraerla de la titulación principal.

En las titulaciones coulombimétricas del HCl, el procedimiento consiste en agregar algunas gotas de la disolución del HCl, aplicando alícuotas de carga a una corriente

baja. Para las titulaciones ácido-base está reportado que se añaden 2,5  $\mu\text{mol}$  [40] que permite eliminar el  $\text{CO}_2$  disuelto y facilita la determinación del punto final. El punto final se realiza con un electrodo combinado de pH.

### **II.2.2.3. Pesado de la muestra.**

Como se describió en la sección I.2.1, la Titulación Coulombimétrica mide la cantidad de sustancia en unidad de mol en una muestra determinada. Si dicha muestra es pesada, entonces es posible relacionar la cantidad de sustancia a una masa total de muestra, por ejemplo en kg. Esta concentración tiene unidades de mol/kg y es llamada contenido de cantidad [1,5].

El pesado de la muestra se realiza empleando una balanza analítica o una microbalanza calibradas y colocadas en lugares adecuados, en donde las condiciones del laboratorio son perfectamente controladas (como son: la humedad y la temperatura) para poder realizar las correcciones pertinentes ocasionadas por el empuje del aire del objeto a pesar.

El peso de la muestra puede ser medido de dos formas: una por diferencia de peso en el que el valor buscado se obtiene mediante la substracción del peso del contenedor lleno menos el peso del contenedor vacío; o la otra, mediante la tara de la balanza con el contenedor lleno y el peso (valor negativo) del contenedor después de adicionar la muestra [33].

### **II.2.2.4. Titulación principal.**

La titulación principal se refiere a la medición de la muestra que se realiza en dos etapas. La primera de ellas comprende la titulación de la mayor parte de la muestra mediante la aplicación de una carga correspondiente al 99% del total de carga teórica

requerida. La segunda etapa comprende en la titulación del 1% restante de la muestra aplicando alícuotas de carga pequeñas.

El objetivo principal de la titulación del 99% de la muestra es el evitar las pérdidas de la muestra que pudieran suscitarse en un periodo prolongado de tiempo [40,42,45].

Durante el tiempo de la titulación del 99% de la muestra, la agitación y el flujo de argón se suspenden con el fin de evitar pérdidas por salpicaduras.

Una vez que la mayor parte de carga ha transformado al analito, el porcentaje restante se completa mediante la adición de pequeños incrementos de carga de forma similar a la pretitulación [40,45].

#### **II.2.2.5. Punto final.**

Para el caso de las titulaciones ácido-base el sistema indicador del punto final es un potenciómetro con el que se mide la disminución de la concentración del ión hidronio y el cambio en el sentido de la pendiente de la curva de pH vs Q permite determinar el punto final [50].

El CENAM ha desarrollado un programa en lenguaje Lab windows para el SPTC que permite el manejo del sistema y la adquisición de datos mediante una tarjeta interfase de adquisición de datos [32].

Este programa permite la identificación visual del punto final, que se evalúa matemáticamente mediante el cálculo de una segunda derivada [33].

El SPTC determina el punto final mediante la distinción de la diferencia discreta de un arreglo de datos. El iésimo elemento del arreglo resultante se obtiene basado en la siguiente ecuación (Ecuación II.5).



$$y_i = [x_{i+1} - x_{i-1}] / (2 \cdot dt) \quad (\text{Ec. II.5})$$

Las ordenadas corresponden a la carga añadida, las abscisas a los valores de pH más próximos a 7 y donde  $x_i = x$  inicial y  $x_n = x$  final.

A continuación, en la Figura II.9, se muestra una interfase de la titulación que el usuario observa en las titulaciones. Un dato importante es que la curva se ajusta a un polinomio de tercer grado.

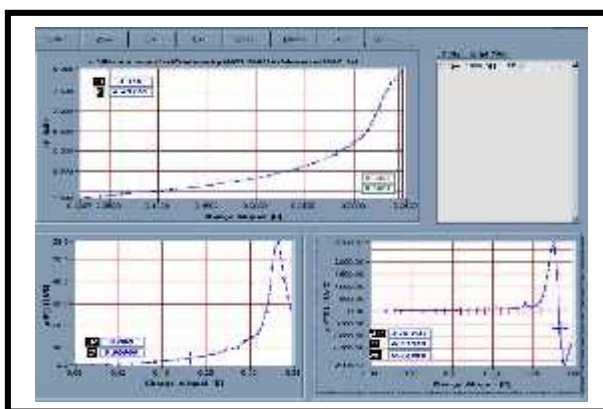


Figura II.9. Pantalla del programa del SPTC.

### II.2.2.6. Cálculo de la cantidad de sustancia.

A partir de los puntos finales se determina la carga total necesaria para titular la muestra adicionada. Empleando la Ecuación I.1 se obtiene la cantidad de sustancia en unidad de mol [45,51]. Si este resultado se relaciona al peso de la muestra adicionado se obtiene la concentración o la cantidad de contenido del ácido en unidades de mol/kg.

---

# III. CARACTERIZACIÓN:

## EVALUACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE.

---

### III.1. Estimación de la incertidumbre\*.

En el Capítulo I se estableció la importancia de la trazabilidad de los resultados de las mediciones hacia una misma referencia preestablecida por medio de una cadena no interrumpida de comparaciones cuyo origen es el SI.

Para realizar esta serie de comparaciones es necesario expresar el resultado junto con su incertidumbre puesto que cada valor comparado tiene asociada una incertidumbre, y como lo señala P. Bièvre, et al [2-7] "...la Trazabilidad y la Incertidumbre son dos conceptos que están acoplados inherentemente en cualquier sistema de trazabilidad ..."

---

\*En el anexo A de este trabajo se encuentran algunas definiciones relacionadas a este tema.

La palabra incertidumbre se refiere a un concepto general de duda. Sin embargo, la incertidumbre de la medición no implica una duda, sino que establece un nivel de confianza del resultado de una medición [52-54].

La incertidumbre de medición se puede definir como el parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que resultan de la medición de una magnitud dada bajo condiciones establecidas [55].

La guía para la estimación de incertidumbre [53] define la incertidumbre de la siguiente forma:

*“Parámetro asociado con el resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que pudieran ser atribuidos razonablemente al mensurando”.*

### **III.2. Pasos a seguir para estimar la incertidumbre.**

Las guías existentes para la estimación de la incertidumbre sugieren varios pasos con el fin de obtener una estimación de la incertidumbre asociada con una medición [52-54, 56-57] . Basándose en las guías mencionadas, a continuación se describen los pasos que fueron empleados para la estimación de la incertidumbre del SPTC.

#### **III.2.1. Especificación y establecimiento del modelo matemático.**

Escribir una explicación clara de que es lo que está siendo medido, incluyendo la relación entre el mensurando y los parámetros (por ejemplo: cantidades medidas, constantes, patrones de calibración etc.) de los cuales depende. Donde sea posible, incluir correcciones para efectos sistemáticos conocidos. La información de las especificaciones, si ésta existe, normalmente se da en el Procedimiento Estándar de Operación (PEO) o en otra descripción del método. El modelo matemático, por otro lado, es la relación de variables con las que se establece el resultado de las mediciones [52,54].

### **III.2.2 Identificación de las fuentes de incertidumbre.**

Inicialmente es necesario realizar un listado de las fuentes de incertidumbre para analizarlo y determinar cuales de ellas pueden ser obtenidas a partir de los datos obtenidos, en cuales debe hacerse un estudio explícito de la contribución en particular o cuales estarán implícitos dentro del total de experimentos realizados. Es importante reconocer que no todos, sino quizá un número pequeño de los componentes harán una contribución significativa.

### **III.2.3 Cuantificación de la variabilidad de cada fuente y asociación de una distribución.**

Medir o estimar el valor de la incertidumbre asociada con cada fuente potencial de incertidumbre identificada. En la literatura se distinguen dos métodos principales para cuantificar las fuentes de incertidumbre: el *Método de Evaluación Tipo A*, está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones; mientras que el *Método de Evaluación Tipo B* comprende todas las demás maneras para estimar la incertidumbre [52-54,56]. Ver anexo A, punto A.17.

### **III.2.4. Obtención de la incertidumbre estándar**

En la estimación de la incertidumbre total puede ser necesario tomar cada fuente y tratarla en forma separada para obtener su contribución. Es posible referirse a cada una de las contribuciones individuales, como un componente de la incertidumbre. Cuando este componente se expresa como una desviación estándar se conoce como incertidumbre estándar y se indica como  $u(y)$  [56-57].

### III.2.5. Estimación de la incertidumbre combinada y cálculo de los coeficientes de sensibilidad.

Después de la estimación de las fuentes de incertidumbre de forma individual o en grupo, y expresarlos como incertidumbres estándar, la siguiente etapa es el cálculo de la incertidumbre estándar combinada.

La relación general entre la incertidumbre estándar combinada  $u_c(y)$  de un valor  $y$  y la incertidumbre de los parámetros independientes  $x_1, x_2, \dots, x_n$  de la cual depende se describe en la Ecuación III.1:

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2} \quad (\text{Ec. III.1})$$

Donde  $y(x_1, x_2, \dots)$  es una función de varios parámetros  $x_1, x_2, \dots$ ,  $c_i$  es el coeficiente de sensibilidad evaluado como  $c_i = \partial y / \partial x_i$  la diferencial parcial de  $y$  con respecto a  $x_i$  y  $u(y, x_i)$  denota la incertidumbre en  $y$  que surge en  $x_i$ . Cada contribución de las variables  $u(y, x_i)$  es sólo el cuadrado de la incertidumbre asociada expresada como la desviación estándar multiplicado por el cuadrado del coeficiente de sensibilidad [52-59].

El coeficiente de sensibilidad describe que tan sensible es el mensurando con respecto a variaciones de magnitud de entrada correspondiente. Para su determinación existen dos métodos: a) Determinación a partir de una relación funcional o descripción matemática y b) Por evaluación directa mediante experimentación cuando no exista una descripción matemática confiable [57].

A continuación, se dan dos reglas sencillas para obtener una incertidumbre combinada [57].

Regla 1. Para modelos que involucran solo una suma o diferencia de cantidades, ejemplo:  $y = k(p+q+r+\dots)$  donde  $k$  es una constante, la incertidumbre estándar combinada  $u_c(y)$  es dada por la Ecuación III.2.

$$u_c(y(p, q, \dots)) = k \cdot \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (\text{Ec. III.2})$$

Regla 2. Para modelos que involucran solo un producto o cociente, ejemplo:  $y = k$  ( $pqr\dots$ ), donde  $k$  es una constante, la incertidumbre estándar combinada  $u_c(y)$  es dado por la Ecuación III.3.

$$u_c(\mathbf{y}) = \mathbf{y} \cdot k \cdot \sqrt{\left(\frac{u(p)}{\bar{p}}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{\bar{q}}\right)^2 + \dots} \quad (\text{Ec. III.3})$$

Donde  $(u(p)/\bar{p})$  etc, son las incertidumbres de los parámetros, expresadas como desviaciones estándar relativas.

La substracción es tratada de la misma forma que la adición, y la división igual que la multiplicación.

### III.2.6. Cálculo de la Incertidumbre expandida con el factor de cobertura.

Para la mayoría de los propósitos en química analítica puede emplearse la incertidumbre expandida  $U$ . La incertidumbre expandida proporciona un intervalo en el cual se cree que cae el valor del mensurando, con un nivel de confianza particular.  $U$  es obtenida multiplicando  $u_c(y)$ , la incertidumbre estándar combinada, por un factor de cobertura  $k$ . La selección del factor  $k$  se basa en el nivel de confianza deseado. Para un nivel de confianza aproximadamente del 95 % y suponiendo una distribución normal,  $k$  es igual a 2. [52-59].

Los pasos anteriormente escritos se muestran de forma esquemática en la Figura III.1.

### III.3. Estimación inicial de la incertidumbre en el SPTC.

Hasta el momento los documentos y guías relativas a la incertidumbre dan lineamientos generales para la estimación de las incertidumbres asociadas a los valores que resultan de mediciones químicas y no es posible dar ejemplos en todas las mediciones puesto que cada una de ellas varía de laboratorio a laboratorio. Si bien es cierto que existen algunos lineamientos básicos para calcularla, aún no están establecidos todos por lo

que es necesario detectar y estimar las fuentes más importantes en cualquier proceso de medición.

La estimación de la incertidumbre para las titulaciones coulombimétricas no se encuentra reportada en la bibliografía relativa, sólo en algunos artículos se reportan valores totales del sistema pero sin mostrar la contribución de cada una de las fuentes. Bajo estos antecedentes no es necesario resaltar la importancia de establecer la incertidumbre en el SPTC toda vez que los materiales de referencia producidos con él participarán dentro de las cadenas de trazabilidad. De acuerdo con los pasos explicados con anterioridad se estimó la incertidumbre del sistema.

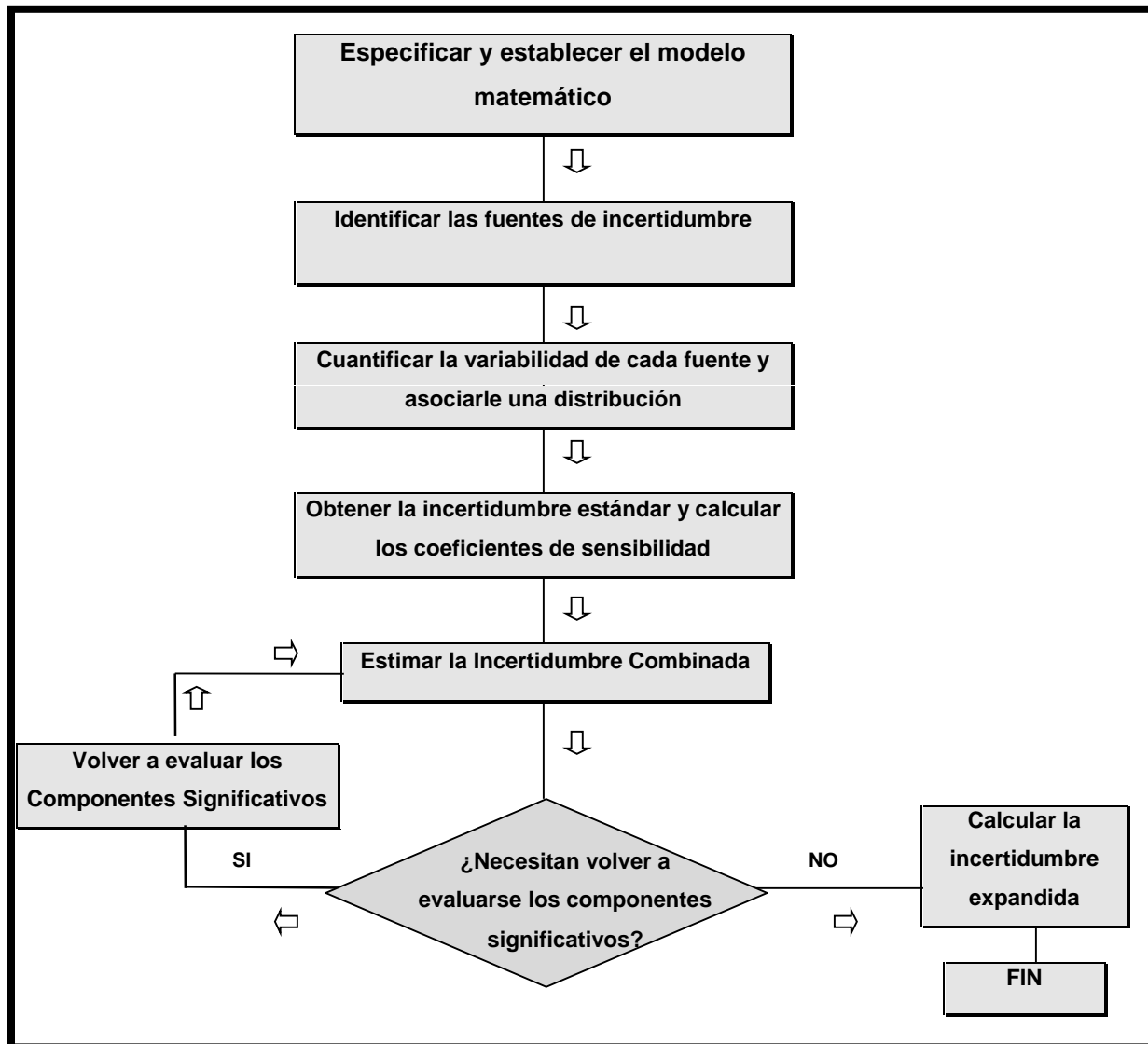


Figura III.1. Pasos para obtener la Incertidumbre.

### III.3.1. Especificación y establecimiento del modelo matemático en el SPTC.

El modelo matemático para determinar la cantidad de sustancia, según las leyes de la electrólisis de Faraday, se presenta en la Ecuación III.3 [27-28,60-69].

$$n_{\text{Analito}} = \frac{It}{z F} \quad (\text{Ec. III.3})$$

En el sistema de coulombimetría la corriente es aplicada con una fuente de corriente, pero en realidad la medición de la corriente ( $I$ ) se obtiene al medir la caída de tensión eléctrica ( $V$ ) que pasa por una resistencia patrón ( $R$ ) empleando la Ley de Ohm [39,45,60] que se muestra en la Ecuación III.4.

$$I = \frac{V}{R} \quad (\text{Ec. III.4})$$

Empleando esta ecuación y sustituyendo en III.3 se obtiene III.5 que se muestra enseguida:

$$n = \frac{Vt}{zRF} \quad (\text{Ec. III. 5})$$

A partir de esta ecuación es posible obtener el resultado en cantidad de sustancia (moles), sin embargo, si se emplea una balanza analítica para medir la cantidad de muestra agregada, es posible obtener la cantidad de sustancia en la muestra, es decir se obtiene la concentración o la cantidad de contenido, simbolizada por la letra  $d$ , en unidades de mol/kg [45]. Entonces la Ecuación III.3 queda finalmente en la Ecuación III.6.

$$d = \frac{n}{m} = \frac{Vt}{zRFm} \quad (\text{Ec. III.6})$$



La cual es la expresión a partir de la cual se obtienen los coeficientes de sensibilidad.

### **III.3.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre del SPTC.**

La estimación de la incertidumbre del SPTC en la medición de la cantidad de contenido en unidades de mol/kg se presenta como la combinación de las incertidumbres provenientes de las lecturas de los instrumentos, que son contribuciones permanentes del sistema, además de las contribuciones químicas de la disolución de ácido clorhídrico empleada [70-73].

Con los primeros experimentos se estimó la incertidumbre del sistema considerando dos tipos de fuente, el primer tipo es el que se refiere a la incertidumbre proveniente de la medición de los equipos eléctricos, que en este trabajo arbitrariamente se les denominará fuentes fijas, nombradas así por ser aquellas que siempre están presentes en cualquier titulación coulombimétrica [40,45,66-73]. Dichas fuentes son:

- 1) Proveniente de la medición de la resistencia eléctrica empleando la resistencia patrón.
- 2) Proveniente de la medición de la tensión eléctrica empleando un nanovóltmetro calibrado.
- 3) Proveniente de la medición del tiempo empleando un contador universal.
- 4) Proveniente de la medición de la masa empleando una balanza analítica.
- 5) Proveniente del valor de la Constante de Faraday empleada para transformar la carga en cantidad de sustancia.

El otro tipo de fuente de incertidumbre, está relacionado al proceso fisicoquímico, que a su vez, está relacionado al diseño de la celda y a la naturaleza de las titulaciones y de la muestra a analizar. Al inicio del establecimiento del sistema no se conocía la naturaleza ni el efecto de cada una de estas fuentes por lo que se consideró la variación de varios resultados que engloban todos los fenómenos químicos que suceden en el proceso de medición y que estadísticamente es posible cuantificar empleando la desviación estándar de los resultados. Esta es la sexta fuente:

6) Proveniente de la reproducibilidad de los resultados.

### III.3.3. Estimación de los coeficientes de sensibilidad del SPTC.

Los coeficientes de sensibilidad empleados en la estimación de la incertidumbre en coulombimetría se obtienen mediante derivaciones parciales de cada una de las variables descritas en el modelo matemático inicial para la concentración (d), Ecuación III.6 y son los que se presentan a continuación en las Ecuaciones III.7-III.11.

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \frac{V}{zRFm} \quad \text{Coeficiente de sensibilidad para el tiempo (t)} \quad (\text{Ec. III.7})$$

$$\frac{\partial d}{\partial V} = \frac{t}{zRFm} \quad \text{Coeficiente de sensibilidad para la tensión (V)} \quad (\text{Ec. III.8})$$

$$\frac{\partial d}{\partial m} = -\frac{Vt}{zRFm^2} \quad \text{Coeficiente de sensibilidad para la masa (m)} \quad (\text{Ec. III.9})$$

$$\frac{\partial d}{\partial F} = -\frac{Vt}{zF^2Rm} \quad \text{Coeficiente de sensibilidad para la constante de Faraday (F)} \quad (\text{Ec. III.10})$$

$$\frac{\partial d}{\partial R} = -\frac{Vt}{zR^2Fm} \quad \text{Coeficiente de sensibilidad para la resistencia (R)} \quad (\text{Ec. III.11})$$

Los valores de los coeficientes de sensibilidad se obtienen al sustituir los valores típicos de cada magnitud en cuestión, tal y como se muestra en la tabla siguiente (Tabla III.1).

**Tabla III.1. Valores coeficientes de sensibilidad para el modelo matemático del SPTC.**

Fuente	Valor	Unidades	Coeficiente de sensibilidad	Unidades
Resistencia	100	Ω	-6,219E-06	mol/(Ω kg)
Tensión	0,1	V	6,219E-04	mol/(V kg)
Tiempo	30	s	2,073E-05	mol/(s kg)
Cte. de Faraday	96485,309	C/mol	-6,445E-09	mol <sup>2</sup> /(C kg)

Masa	5	g	-1,244E-01	mol/kg <sup>2</sup>
------	---	---	------------	---------------------

### III.3.4. Cuantificación de los componentes de la incertidumbre del SPTC.

Para la cuantificación de la incertidumbre del SPTC fue necesario emplear los certificados de calibración que demuestran la trazabilidad de las mediciones hacia las unidades del SI. Estos certificados se encuentran en el anexo D de este documento.

#### III.3.4.1. Medición de la resistencia eléctrica.

La resistencia empleada fue un resistor patrón de un valor nominal de 100 ohms. De la medición de la resistencia se obtuvo la incertidumbre debida a dos subfuentes: la que esta relacionada al valor de la resistencia y la debida a la variación de la temperatura puesto que la resistencia se ve afectada por este parámetro.

La incertidumbre de la primer fuente, denominada  $u(R_c)$ , se obtuvo del certificado de calibración. Esta resistencia fue calibrada por la División de Mediciones Electromecánicas del CENAM hacia el patrón nacional de resistencia eléctrica en corriente continua y en el certificado se dieron los siguientes valores:

$$99,9995 \Omega \pm 6 \mu\Omega/\Omega$$

La incertidumbre que se reportó está establecida en valores relativos por lo que inicialmente hay que multiplicar el valor de la incertidumbre por el valor de la resistencia para obtener la incertidumbre expandida. De esta forma tenemos:

$$U = 0,6 \text{ m}\Omega$$

Según el certificado el factor de cobertura empleado es 2 por lo que la incertidumbre estándar de la resistencia es:

$$u(R_c) = 0,3 \text{ m}\Omega$$

A este valor se le debe incluir el coeficiente de variación debida al cambio de temperatura para la resistencia patrón de 100 ohms, denominada  $u(R_T)$ , la cual es:

$$u(R_T) = 0,3 \text{ m}\Omega$$

El valor de contribución de la incertidumbre debida a la medición de la resistencia eléctrica en el SPTC se obtiene mediante la combinación de las dos fuentes de incertidumbre relacionadas a la resistencia según la ley de propagación de incertidumbres tal y como se muestra a continuación:

$$u(R_{\text{Total}}) = ( u(R_c)^2 + u(R_T)^2 )^{1/2} = 0,42 \text{ m}\Omega$$

### III.3.4.2. Medición de la tensión eléctrica.

Para establecer la incertidumbre de la medición de la tensión eléctrica se consideraron tres subfuentes, la primera de ellas, proveniente de la medición misma de la tensión por el instrumento que se informa en el certificado de calibración,  $u(V_c)$ ; la segunda se refiere a la estabilidad del equipo, ya que después de cierto número de horas el calentamiento del equipo puede inducir a una leve variación,  $u(V_T)$  y finalmente, se tiene la tercer subfuente proveniente de la variación de los resultados,  $u(V_R)$ .

El equipo que mide la tensión eléctrica es un nanovóltmetro trazable al patrón de tensión eléctrica en corriente continua del CENAM cuya incertidumbre reportada en el certificado de calibración del equipo para 0,1 V es la siguiente:

$$0,09999677 \text{ V} \pm 2 \mu\text{V/V}$$

La incertidumbre que se reportó está establecida en valores relativos por lo que inicialmente hay que multiplicar el valor de la incertidumbre por el valor de la tensión eléctrica para obtener la incertidumbre expandida. De esta forma tenemos:

$$U = 0,2 \mu V$$

Según el certificado el factor de cobertura empleado es 2 por lo que la incertidumbre estándar de la tensión eléctrica es:

$$u(V_c) = 0,01 \text{ mV}$$

Así mismo se debe considerar la estabilidad de equipo en 24 horas que reporta el manual del instrumento y ésta se calcula:

$$U(V_E) = 0,0002\% (\text{valor de la lectura}) + 0,0001\% \text{ del intervalo de medición}$$

En nuestro caso el valor de medición es 0,1 V que se encuentra en el intervalo de 1 V, así la incertidumbre es:

$$u(V_T) = 0,00012 \%$$

Finalmente es posible obtener una incertidumbre de la desviación estándar de 14 lecturas consecutivas del equipo,  $u(V_R)$ .

$$u(V_R) = 9,90E-8 / (14)^{1/2} = 2,65 E-2 \mu V$$

El valor de contribución de la incertidumbre debida a la medición de la tensión eléctrica en el SPTC se obtiene mediante la combinación de las dos fuentes de incertidumbre relacionadas de la misma forma que en la resistencia como enseguida se muestra:

$$u(V_{\text{Total}}) = ( u(V_c)^2 + u(V_T)^2 + u(V_R)^2 )^{1/2} = 0,01 \text{ mV}$$

### III.3.4.3. Medición del tiempo.

Al igual que los dos instrumentos anteriores la contribución total de la incertidumbre de la medición de esta magnitud se obtiene al combinar las tres fuentes. La primera de ellas se debe a la medición de frecuencia  $u(T_c)$ , la segunda se debe al tiempo de retraso,  $u(T_r)$ , y la tercera se obtiene por los datos del manual sobre la incertidumbre del equipo por el tiempo de disparo y el tiempo base  $u(T_M)$ . La primera de ellas se refiere a la incertidumbre reportada en el certificado de calibración del contador universal al haber sido calibrado y trazado hacia el Patrón Nacional de Tiempo del CENAM.

A partir de los datos proporcionados por el certificado se obtiene la incertidumbre debida a la medición del tiempo en un intervalo de 1 a 10 segundos:

$$u(T_c) = 9,8E-14 \text{ s}$$

La segunda fuente es la principal contribución de la incertidumbre y surge por el retraso que sufre la fuente de corriente cuando aplica una cierta cantidad de corriente. Esto se debe a que la aplicación no se da en pulsos sino que se da en un incremento de corriente. A este retraso también se le llama velocidad sistemática. Según el manual este tiempo de retraso o tiempo de respuesta transitorio es de 30  $\mu\text{s}$ .

$$u(T_r) = 3E-5 \text{ s}$$

Con las especificaciones del manual también se obtiene la contribución del medidor de tiempo que se calcula de la siguiente manera:

$u(T_M) = \text{Error tiempo base (int. de tiempo)} \pm \text{error tiempo por nivel de disparo} \pm 1,5 \text{ ns}$ .

$$u(T_M) = 1 \text{ E-9 s}$$

El valor de contribución de la incertidumbre debida a la medición del tiempo en el SPTC se obtiene mediante la combinación de las tres fuentes de incertidumbre relacionadas.

$$u(T_{\text{Total}}) = ( u(T_c)^2 + u(T_r)^2 + u(T_M)^2 )^{1/2} = 30 \mu\text{s}$$

#### **III.3.4.4. Incertidumbre asociada a la Constante de Faraday.**

La constante de Faraday se considera como una constante básica que relaciona la carga eléctrica con la cantidad de sustancia. El valor de esta constante está publicado por IUPAC [30] y establece una incertidumbre expandida asociada a este valor que se puede expresar de la forma siguiente:

$$96485,306 \pm 0,0078 \text{ C/eq}$$

### III.3.4.5. Reproducibilidad.

La última fuente considerada fue la precisión  $u(r)$  (reproducibilidad) de los resultados que se obtiene al dividir la desviación estándar ( $s$ ) de los resultados obtenidos de diferentes días sobre la raíz del número de mediciones ( $n$ ) que contribuyeron para obtener dicha incertidumbre [52-54,57]. Los primeros resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla III.2.

Tabla III.2 Réplicas de titulación de HCl 0,01 N.

Réplicas	Concentración mol/kg
1	0,0965
2	0,0997
3	0,0981
4	0,0972
5	0,0974
6	0,0995
Media	<b>0,0980</b>
s	<b>0,0013</b>
n	<b>6</b>

A partir de ellos fue posible obtener el valor de la incertidumbre proveniente de la reproducibilidad de los resultados como se muestra a continuación:

$$u(r) = 0,0013/(6)^{1/2}$$

$$u(r) = 0,00053 \text{ mol/kg}$$

### III.4. Tabla de incertidumbre [56].

El valor de la incertidumbre debido a todos los componentes considerados, se muestra en la tabla siguiente (Tabla III.3).

Tabla III.3. Tabla de las incertidumbres de la medición empleando el SPTC.

Magnitud	Componentes	Valor	Unidades	Incertidumbre Original	Evaluación tipo	Inceridumbre estándar u	Factor de sensibilidad (Fs)	Unidades	U x Fs	Unidades
Aporte por RESISTENCIA	Certificado de calibración	99,9995	$\Omega$	6,00E-04	B	3,00E-04	1			
	Coefficiente de variación por Temperatura	99,9995	$\Omega$	6,00E-04	B	3,00E-04	1			
		99,9995	$\Omega$			4,24E-04	6,2E-06	mol/( $\Omega$ kg)	1,9E-09	mol/kg
Aporte por TENSIÓN	Certificado de calibración	0,1000	V	2,00E-05	B	1,00E-05	1	V		
	Estabilidad del equipo	0,1	V	1,2E-06	B	1,2E-06	1	V		
	Sd de lecturas	1	V	9,90E-08	A, n=14	2,65E-08	1	V		
	Componentes anteriores	1	V		A,B	1E-05	0,00062	mol/(V kg)	6,3E-09	mol/kg
Aporte por TIEMPO	Certificado de calibración	30	s	9,8E-14	B	9,8E-14	1	s		
	U por retraso	30	s	3,00E-05	B	3,00E-05	1	s		
	U por manual (tiempos de disparo y base)	30	s	1,00E-09	B	1,00E-09	1	s		
		30	s		B	3,00E-05	2,1E-05	mol/(s kg)	6,2E-10	mol/kg
Aporte por CONSTANTE DE FARADAY	U reportada	96485,3	C/mol	0,0078	B	3,90E-03	6,4E-09	mol <sup>2</sup> /(C kg)	2,5E-11	mol/kg
Aporte por MASA	Linealidad de la balanza	5,00E-03	kg	0,00006	B	0,00003	1	kg		
	Reproducibilidad	5,00E-03	kg	4,45E-06	A, n = 7	1,68E-06	1	kg		
		5,00E-03	kg		A,B	4,3E-05	0,12437	mol/kg <sup>2</sup>	5,3E-06	mol/kg
Reproducibilidad	por diversas mediciones	0,098	mol/kg	0,0013	A, n = 6	0,00053	1		5,3E-04	mol/kg
Concentración (Incertidumbre combinada)		0,098	mol/kg						5,31E-04	mol/kg
Incertidumbre en términos relativos				5,31E-04/0,098					1,3	%

De esta tabla es posible extraer los valores de las contribuciones de cada fuente de incertidumbre y con ellos realizar un porcentaje de contribución, el cual podemos observarlo en la columna derecha de la Tabla III.4.



Tabla III.4. Contribución de las fuentes de Incertidumbre del SPTC.

Fuente de incertidumbre	Incertidumbre combinada	Contribución en la incertidumbre total
Aporte por RESISTENCIA	1,9E-09	0,0003%
Aporte por TENSIÓN	6,3E-09	0,0012%
Aporte por TIEMPO	6,2E-10	0,0001%
Aporte por CTE. FARADAY	2,5E-11	0,0000%
Aporte por MASA	5,3E-06	0,9865%
REPRODUCIBILIDAD	5,3E-04	99,012%

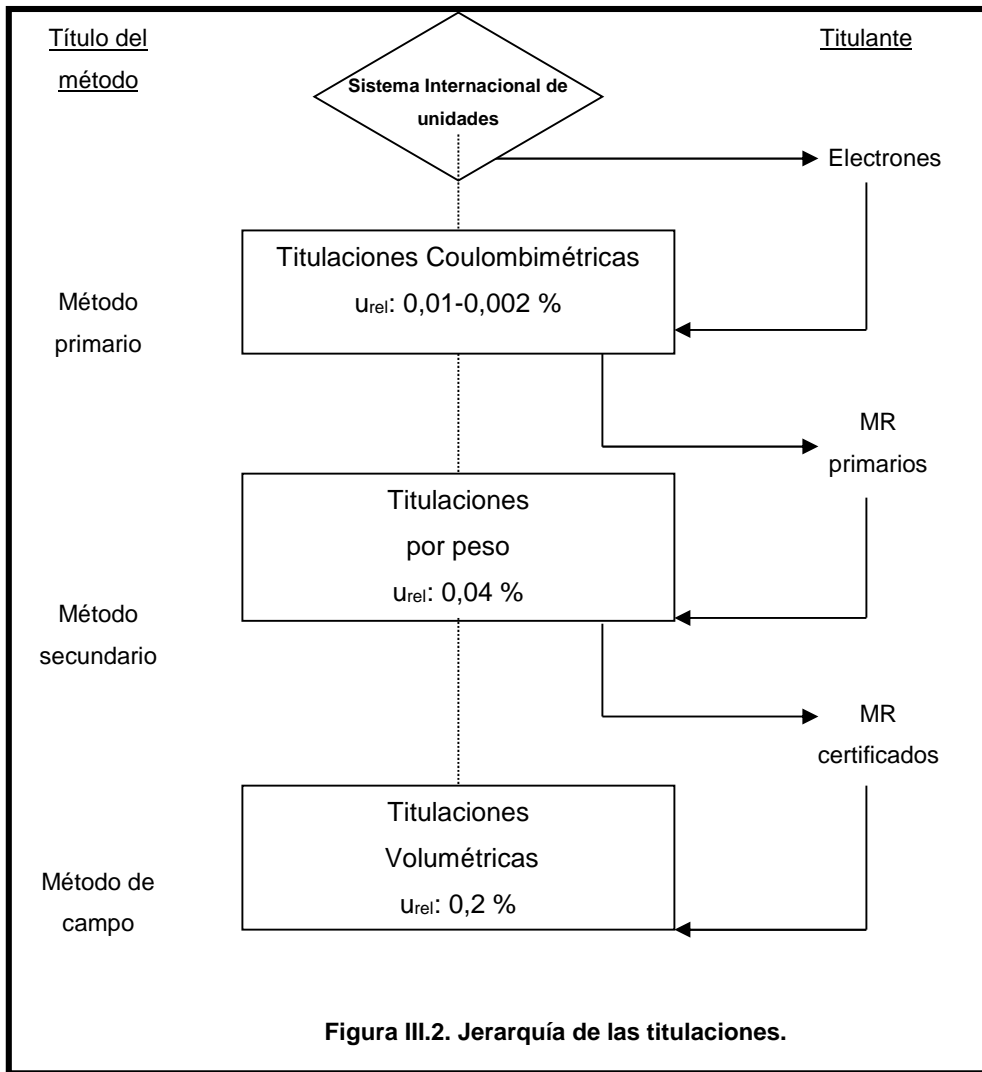
En ella podemos observar que la mayor contribución de la incertidumbre proviene de la reproducibilidad con un 99%.

Si la incertidumbre total de estos primeros intentos se divide sobre el promedio del valor obtenido es posible expresar el resultado en términos relativos y se obtuvo un valor de 1,3% es decir el porcentaje que representa del valor promedio obtenido.

En el diagrama de la Figura III.2 se muestra la jerarquía de las titulaciones que Pan, *et al* [28] ha registrado; además se muestra el intervalo de incertidumbres relativas ( $u_{rel}$ ) para los diferentes tipos de titulación.

En el diagrama podemos observar que las titulaciones coulombimétricas son las de menor incertidumbre y que están al inicio de la cadena de trazabilidad y directamente relacionadas al Sistema Internacional de Unidades.

Las titulaciones por peso dependen de materiales de referencia primarios y la incertidumbre es mayor que la del método primario. La jerarquía termina con los métodos de campo, en donde material volumétrico convencional es empleado y la mínima incertidumbre que es posible alcanzar es de 0,2%.



Al comparar la incertidumbre de las primeras mediciones del sistema con la incertidumbre establecida en la jerarquía de las titulaciones, podemos observar que el SPTC proporcionaba incertidumbres mayores que los métodos de campo o las titulaciones volumétricas.

Con lo anterior se da una respuesta afirmativa a la pregunta formulada en la parte final del esquema de Figura III.1: ¿Necesitan volver a evaluarse los componentes significativos?. De esta forma es necesario revisar todas las fuentes de incertidumbre para optimizar el sistema y alcanzar los niveles reportados para otros sistemas coulombimétricos.

---

# CAPÍTULO IV

# OPTIMIZACIÓN.

---

En el capítulo anterior resultó patente la insatisfacción derivada de obtener un valor de incertidumbre total incluso mayor que la asociada a los métodos de campo y fuera por lo menos dos órdenes de magnitud con respecto a los valores de incertidumbre reportados para métodos primarios. Lo anterior conlleva a la necesidad de la optimización en el sistema.

El concepto de optimización para este sistema está enfocado en la disminución de la incertidumbre derivada de la variabilidad de las mediciones realizadas con el sistema. Sin embargo, saber cual era la mecánica para llevar a cabo la optimización resultaba difícil toda vez que se suponía que se habían seguido satisfactoriamente los

lineamientos más importantes reportados en la literatura sobre la técnica de coulombimetría [39-40,60,73,77-81]. De la literatura consideramos cuatro lineamientos principales para realizar esta técnica:

1. Contar con una celda coulombimétrica adecuada.
2. Contar con equipos eléctricos de alta exactitud.
3. Evitar interferencias de gases del medio burbujeando un gas inerte.
4. Restar las impurezas del electrolito realizando una pretitulación.

El sistema contaba entonces con todos estos requerimientos, sin embargo, los valores de la reproducibilidad no concordaban con los reportados en la literatura, por lo que resultó necesario una revisión exhaustiva de los posibles componentes de esa variación que se veía englobada en la reproducibilidad de los resultados como se muestra en la Figura IV.1. Esta gráfica fue elaborada con la información de la Tabla III.4, en ella se observa que la mayor contribución a la incertidumbre combinada  $u_c$ , proviene de la reproducibilidad de los resultados, representada por la letra  $s$ . Las demás fuentes como lo son la resistencia ( $R$ ), la tensión eléctrica ( $V$ ), el tiempo ( $t$ ), la constante de Faraday ( $F$ ) y la masa ( $m$ ) no tienen un aporte apreciable comparado con el de la variación de los resultados. De este modo, se intuía que la variación no pudo deberse sólo a los errores aleatorios, sino que podían y debían estar involucrados otras fuentes de incertidumbre aún no cuantificadas.

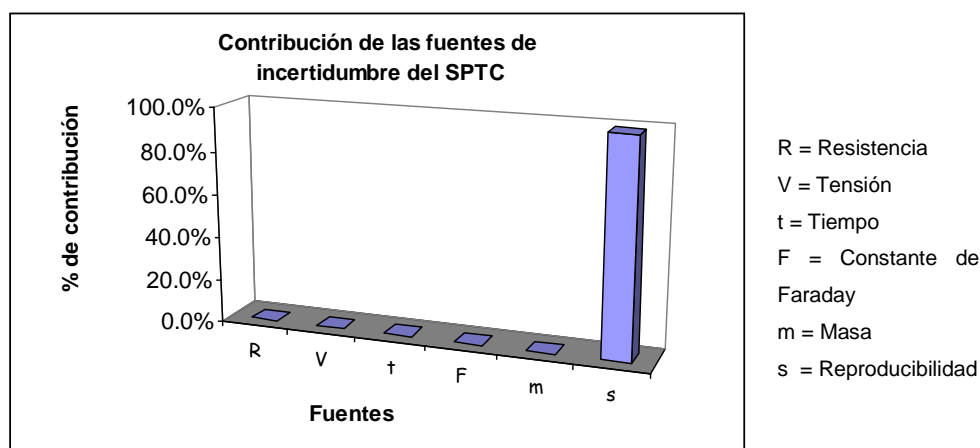


Figura IV.1. Gráfica de las contribuciones de las fuentes de incertidumbre.

El estudio del proceso de medición, la revisión exhaustiva de más artículos relativos al tema [82-111] y otras fuentes de información\* permitieron detectar las deficiencias que se tenían en el sistema en relación a los cuatro condiciones mencionadas con anterioridad.

---

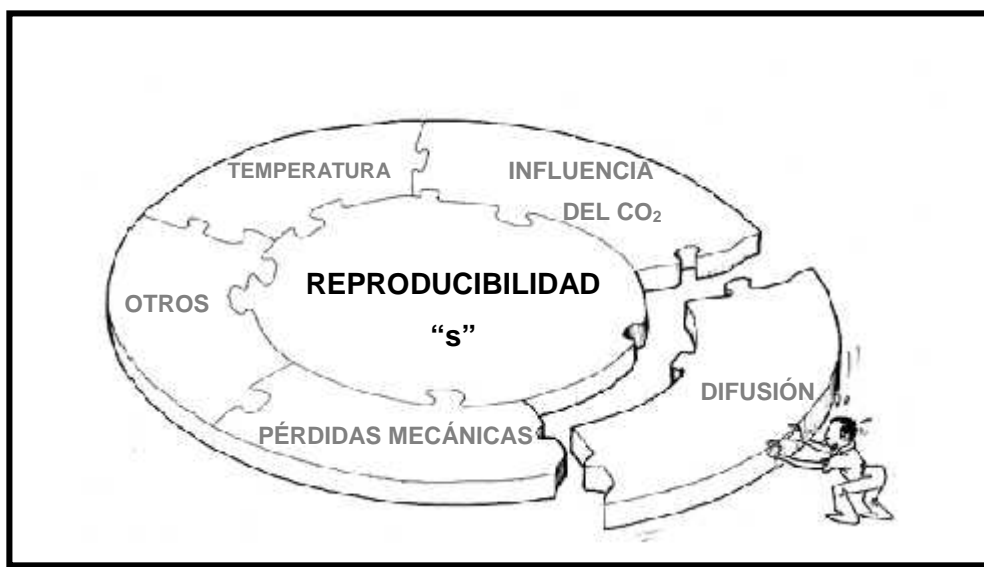
\*Sugerencias personales del Dr. Michal Máriássy del Instituto Eslovaco de Metrología

Las deficiencias detectadas son las siguientes: *i)* se contaba con una celda coulombimétrica adecuada, pero no era posible evitar la difusión ni las pérdidas de la muestra por salpicaduras hacia las paredes y la tapa de la celda y *ii)* se burbujeaba gas argón pero no de manera controlada como para eliminar completamente el dióxido de carbono en cada una de las titulaciones efectuadas.

Se sabía que todas estas fuentes de incertidumbre participan en la variación de los resultados y el cuantificarlas permitiría discernir las más críticas que en consecuencia debían corregirse para disminuir la variación de los resultados.

Es importante destacar que la influencia de cada una de estas fuentes no está reportada en la literatura ya que su valor depende de cada sistema en particular y fue necesario realizar diversos experimentos a fin de conocer la magnitud de su contribución a la incertidumbre total, es decir, se llevó a cabo la cuantificación de cada fuente.

La figura siguiente (Figura IV.2) es una representación esquemática de las subfuentes de incertidumbre involucradas en la reproducibilidad.



#### Figura IV.2. Fuentes involucradas con la reproducibilidad.

Es conocido que las fuentes de incertidumbre no pueden eliminarse en su totalidad y únicamente pueden ser minimizadas a magnitudes que sean despreciables dentro de la estimación final.

Para este sistema, de una forma sencilla y de acuerdo a las observaciones y experiencias obtenidas, se minimizaron las tres subfuentes siguientes:

- Difusión: se suministra presión por el compartimiento anódico que permite que la disolución de la muestra contenida en este compartimiento sea cuantificado.
- Pérdidas de la muestra: se adiciona una tapa de un material inerte dentro de la celda y se titula el 99% del total de la muestra sin agitación severa a fin de minimizar las pérdidas por salpicaduras.
- Influencia del CO<sub>2</sub>: se incrementa el flujo de argón, se emplea un tubo desgasificador productor de burbujas finas.

Todas estas fuentes serán descritas, con su contribución a la incertidumbre total evaluada, en los párrafos siguientes.

#### IV.1. Cuantificación propuesta de las fuentes de incertidumbre.

Para la cuantificación de las fuentes de incertidumbre mencionadas con anterioridad, se realizan titulaciones coulombimétricas en las que se minimizan las demás fuentes y la de interés se mide. De forma matemática se puede representar mediante la Ecuación IV.1.

$$u_{mol/kg} = \frac{a_- - a_+}{\sqrt{12}} \left( \frac{1}{zFm} \right) \quad (\text{Ec. IV.1})$$

donde  $a$ - y  $a$ + son los delta de carga obtenidos de los experimentos realizados para la fuente en estudio,  $z$  son los electrones involucrados en la reacción en equivalente por mol,  $m$  es la masa de la muestra en kilogramos y  $F$  es la constante de Faraday en Coulomb por equivalente. La raíz de doce proviene de dos por la raíz de tres que se utiliza en una distribución rectangular (Ver punto 17 del Anexo A).

Por ejemplo, se realiza una titulación y una vez alcanzado un pH igual o mayor que 7, en donde la sensibilidad del potenciómetro se maximiza, se corrige la fuente en estudio. Esta corrección provoca un delta de pH que es transformado a un delta de carga empleando la ecuación que surgió de los datos de la titulación, como se muestra de la Ecuación IV.2 a la Ecuación IV.7.

$$Q_1 \cong pH_1 \quad Q_1 = apH_1^3 + bpH_1^2 + cpH_1 + d \quad (\text{Ec. IV.2})$$

$$Q_2 \cong pH_2 \quad Q_2 = apH_2^3 + bpH_2^2 + cpH_2 + d \quad (\text{Ec. IV.3})$$

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1 = a + \quad (\text{Ec. IV.4})$$

$$Q_1' \cong pH_1 \quad Q_1' = apH_1'^3 + bpH_1'^2 + cpH_1' + d \quad (\text{Ec. IV.5})$$

$$Q_2' \cong pH_2 \quad Q_2' = apH_2'^3 + bpH_2'^2 + cpH_2' + d \quad (\text{Ec. IV.6})$$

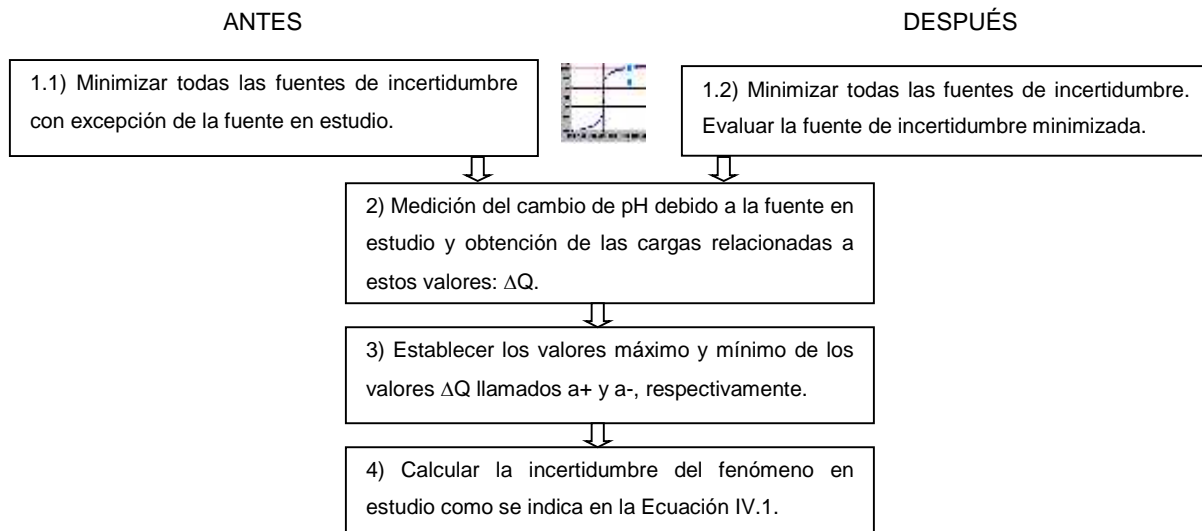
$$\Delta Q' = Q_2' - Q_1' = a - \quad (\text{Ec. IV.7})$$

Después de realizar al menos dos experimentos se elige el valor máximo y el mínimo llamados  $a+$  y  $a-$  respectivamente y se procede a estimar la incertidumbre como en la Ecuación IV.1.

Este procedimiento es el mismo cuando todas las fuentes se han minimizado y la diferencia surge en que la corrección no se realiza.

En la Figura IV.3 se puede apreciar el diagrama de flujo para el cálculo de la incertidumbre en donde se evalúa la incertidumbre de la fuente en estudio con todos los factores minimizados. La minimización se realiza al final del estudio y este

procedimiento es llamado ANTES. Aquí también se muestra la evaluación de la incertidumbre de la fuente en estudio cuando se ha minimizado su efecto y este procedimiento es llamado DESPUÉS.



**Figura IV.3. Procedimiento empleado para la estimación de la incertidumbre.**



### IV.1.1. Difusión.

La difusión en el SPTC consiste en el fenómeno relacionado con el desplazamiento de la muestra hacia el compartimiento interno de la celda en donde no participa en la reacción electroquímica [37]. El fenómeno de la difusión es posible representarlo gráficamente mediante la Figura IV.4, en donde pequeñas esferas representan el ión  $H_3O^+$  que se difunde hacia el compartimiento catódico.

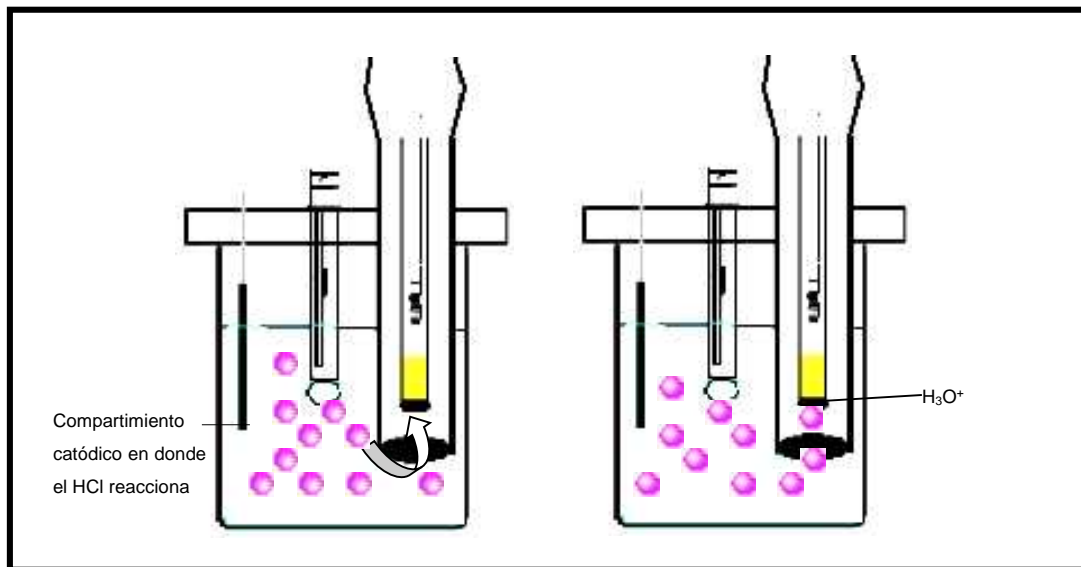


Figura IV.4. Fenómeno de difusión del HCl al compartimiento interno.

Para corroborar la existencia de este fenómeno se realizó un experimento para determinar el tiempo en el que el HCl tardaba en difundirse y consistió en monitorear el cambio de pH en el compartimiento interno como función del tiempo después de haber adicionado una cantidad medida de ácido. Inicialmente se llenaron los dos compartimientos con el electrolito soporte, se dejó agitar y se midió el pH en cada compartimiento.

Para fines prácticos al compartimiento interno se le abreviará con las siglas C.I. y al externo de manera análoga, C.E.

Inicialmente los valores de pH medidos al llenarse con KCl 1M eran los siguientes:

C.I. 5,780 unidades de pH

C.E. 5,872 unidades de pH

Posteriormente se adicionaron 5,37566 g de HCl 0,1 N al compartimiento externo y se midió el pH en cada uno de los compartimientos:

C.I. 5,780 unidades de pH

C.E. 2,551 unidades de pH

En la Figura IV.5 se muestra el cambio de pH con respecto al tiempo en el C.I. Se observa una disminución de pH con respecto del tiempo y se atribuye al paso del ácido adicionado desde el compartimiento catódico hacia el anódico. Este experimento demostró que el efecto existía y que se presentaba en un tiempo corto.

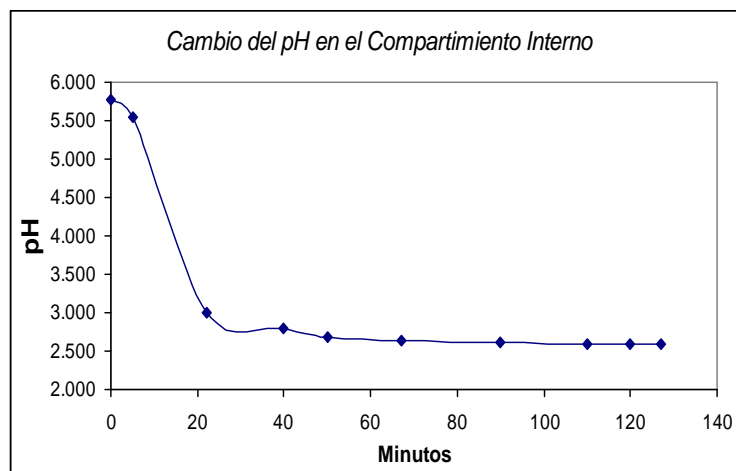


Figura IV.5. Gráfica de pH por difusión en el compartimiento interno.

## CUANTIFICACIÓN

Para evaluar el valor de la incertidumbre ocasionada por este parámetro es necesario evitar la influencia de los otras fuentes y para ello se realiza una titulación coulombimétrica en la que no se corrige el fenómeno de difusión inmediatamente sino que se corrige hasta el final y se minimizan todas las demás fuentes.

En esta titulación coulombimétrica se observó que el electrodo tardaba más tiempo en estabilizarse y presentaba mucha variación, hechos que no se observaban cuando se minimizaba el fenómeno de la difusión.

En la el figura siguiente, Figura IV.6, se muestra una gráfica con las lecturas del potenciómetro como función del tiempo en la región del punto final, que representan sólo un punto dentro de toda la titulación coulombimétrica, la cual se muestra en el cuadrante inferior derecho. En la gráfica podemos observar una gran variación en la estabilidad del electrodo antes de alcanzar una variación del pH respecto al tiempo de 0,01 pH/min, esta variación se puede deber al efecto de difusión en sentido inverso desde el compartimiento anódico hacia el catódico.

Las Figuras IV.6 y IV.7 trazan un gráfico pH versus el tiempo en la región cercana del punto final; la diferencia entre ambas radica en que la segunda gráfica proviene de una titulación en la que se minimizaron todas las fuentes de incertidumbre incluida la debida a la difusión. La forma de minimizar la incertidumbre se describirá a detalle en la siguiente sección.

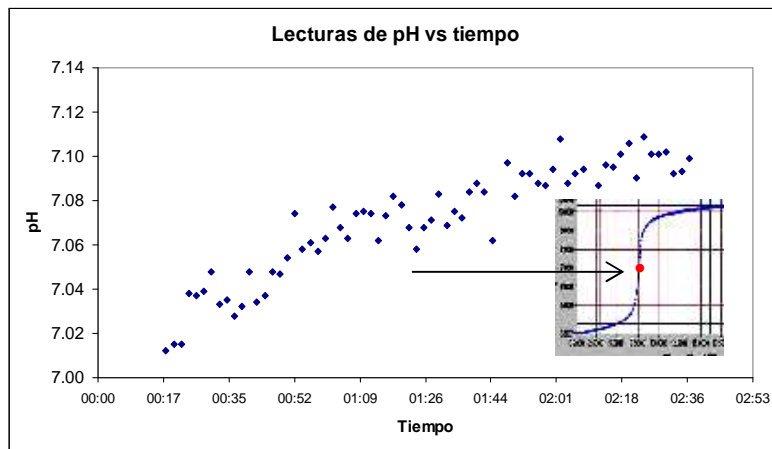
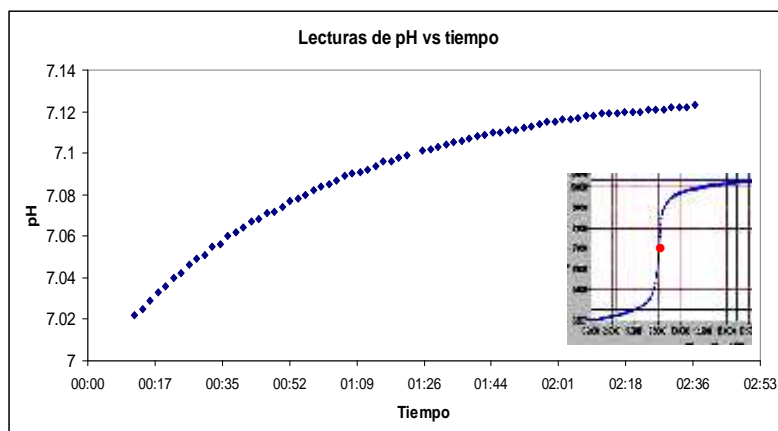
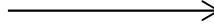


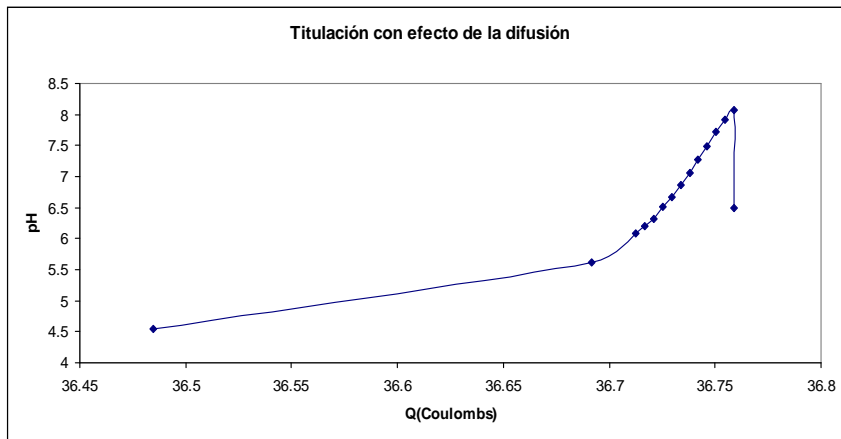
Figura IV.6. Gráfica de la lectura de pH en el punto final (sin enjuague).





**Figura IV.7. Gráfica de la lectura de pH en el punto final (con enjuague).**

Una vez que la titulación concluyó, se enjuagó el compartimiento interno y se midió el cambio de pH hasta un valor estable en presencia de argón. El cambio de pH que fue registrado se muestra en la Figura IV.8.



**Figura IV.8. Gráfica con cambio de pH por enjuague.**

Con experimentos similares al descrito se obtiene la incertidumbre por no corregir el fenómeno de difusión en el SPTC.

Para estimar este valor se sigue el procedimiento descrito en la Sección IV.1 y el resumen se muestra en la tabla siguiente.

**Tabla IV.1. Cálculo de incertidumbre para la difusión sin corrección.**

DIFUSIÓN (ANTES)		
$a^-$	0,0230385	Coulombs
$a^+$	0,5599285	Coulombs
Distribución rectangular	0,1549868	Coulombs

#### IV.1.1.1. Disminución de la fuente de incertidumbre (difusión).

Es posible minimizar la incertidumbre debida a la difusión mediante el vaciado del compartimiento interno hacia el compartimiento externo cada vez que una alícuota de carga ha sido efectuada. El vaciado y llenado se efectúa con un volumen constante del electrolito por la aplicación de una presión en el compartimiento interno, a este proceso se le denominará enjuague.

Al inicio se tenían válvulas de vidrio que eran riesgosas por su fragilidad, posteriormente, este diseño se cambió por uno más sencillo, el cual consiste en válvulas de paso metálicas que permiten sustituir las llaves de paso de vidrio anteriores. Este nuevo sistema se muestra a continuación (ver Figura IV.9).

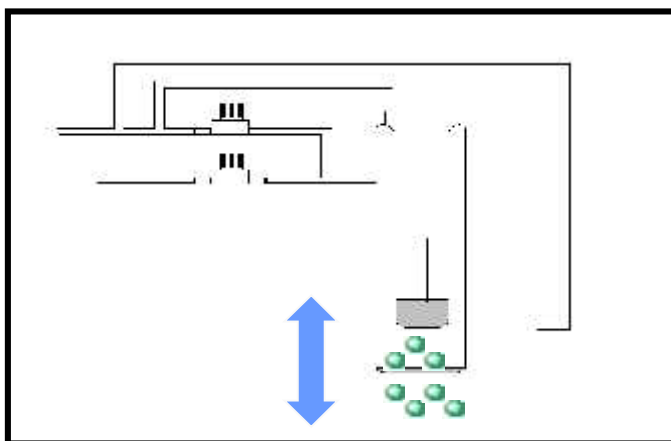


Figura IV.9. Sistema de enjuague del SPTC.

Con el sistema de enjuague se disminuyó la difusión de la muestra y el cambio de pH después de enjuagar era muy pequeño.

Al inicio este enjuague se realizaba manualmente con el empleo de una jeringa de prolipropileno, posteriormente el sistema fue automatizado y, actualmente, este enjuague se realiza con un pistón neumático que mueve una bureta que inyecta argón

al compartimiento. La ventaja de este sistema es que elimina los errores atribuibles al operario ya que funciona sin la presencia del mismo.

En las figuras siguientes, Figura IV.10 y Figura IV.11, se muestra el sistema con el enjuague manual (jeringa) y el sistema automático de enjuague respectivamente.



**Figura IV.10. SPTC con enjuague manual (jeringa).**

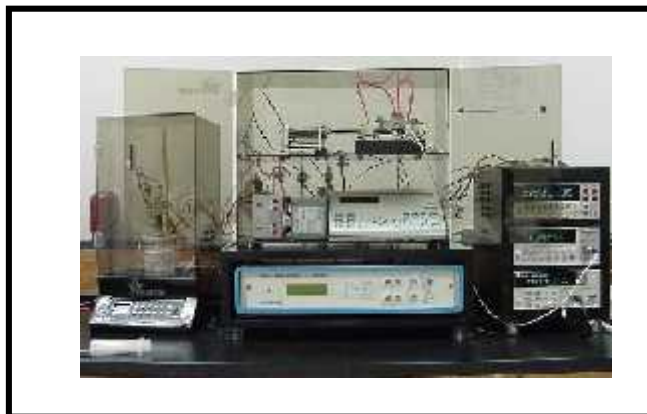


Figura IV.11. SPTC con enjuague automático.

A continuación, en la Tabla IV.2, se muestra el cálculo de incertidumbre para este fenómeno minimizado.

Tabla IV.2. Cálculo de incertidumbre para la difusión con corrección.

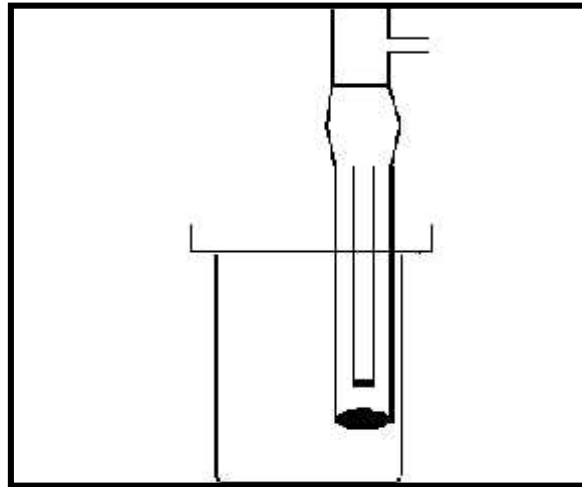
DIFUSIÓN (DESPUÉS)		
$a^-$	1,2E-05	Coulombs
$a^+$	7,4E-04	Coulombs
Distribución rectangular	2,1E-04	Coulombs
Términos relativos	0,0004	%

Con ello observamos que la disminución de la incertidumbre debido a la difusión disminuyó de un valor de 0,03% a uno de 0,0004%.

#### IV.1.2. Pérdidas mecánicas.

Las pérdidas mecánicas se relacionan con las salpicaduras y las pérdidas en aerosol de la muestra que suceden debido a la agitación y al flujo de argón que se aplica a la celda para homogeneizar la solución y para evitar la influencia de gases del medio, respectivamente.

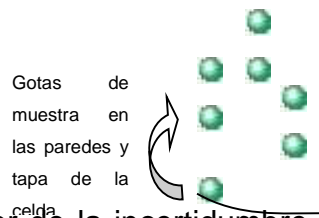
Inicialmente no existía una tapa interna que disminuyera las pérdidas mecánicas, así mismo, durante la aplicación de carga del 99% no se disminuía la agitación y se



observaban diversas gotas sobre las paredes de la celda tal y como se esquematiza en la Figura IV.12.

**Figura IV.12. Pérdidas mecánicas de la muestra.**

## CUANTIFICACIÓN



Para evaluar el valor de la incertidumbre ocasionada por este parámetro es necesario evitar la influencia de los otras fuentes por lo que se realizan experimentos en los que se realiza una titulación coulombimétrica sin corregir el fenómeno de pérdidas mecánicas teniendo el cuidado de controlar los demás parámetros asegurando con ello la minimización de su efecto.

Para la obtención de la contribución de la incertidumbre debida a las perdidas mecánicas se dio una agitación vigorosa cuando la muestra estaba siendo titulada por el 99 % de carga para efectuar a propósito las pérdidas mecánicas.



A continuación, en la Tabla IV.3, se muestra el cálculo de incertidumbre para este fenómeno.

**Tabla IV.3. Cálculo de incertidumbre para las pérdidas mecánicas sin corrección.**

<b>PÉRDIDAS MECÁNICAS (ANTES)</b>		
<i>a</i> -	0.026959788	Coulombs
<i>a</i> +	0.04922726	Coulombs
Distribución rectangular	0.006428065	Coulombs
Términos relativos	0.012	%

#### IV.1.2.1. Disminución de la fuente de incertidumbre (pérdidas mecánicas).

La disminución de esta fuente de incertidumbre se realiza mediante la adición de una barrera física o tapa interna y la aplicación del 99% de carga sin la agitación y el burbujeo excesivo evitando con ello las pérdidas mecánicas.

La barrera física fue una tapa de teflón que se ajustaba exactamente al diámetro de la celda, sujeta en la parte central con una barra de teflón, lo que permitía enjuagar la parte interna de la tapa cuando se bajaba hacia la disolución.

De forma esquemática, la adición de la tapa interna se muestra en el dibujo de la Figura IV.13.

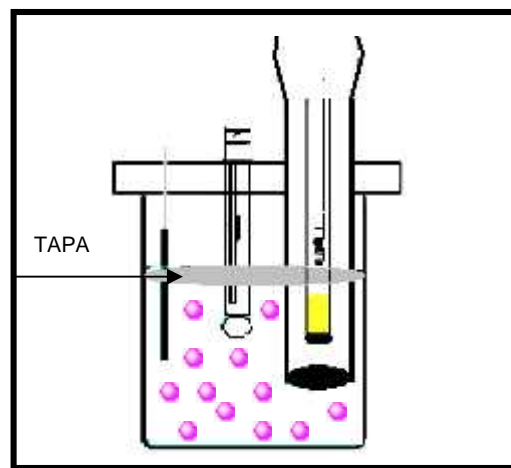


Figura IV.13. Tapa interna de la celda del SPTC para evitar pérdidas mecánicas.

La incertidumbre de esta corrección fue obtenida siguiendo el procedimiento descrito en la sección IV.1 y en la Tabla IV.4 se presenta.

Tabla IV.4. Cálculo de incertidumbre para las pérdidas mecánicas con corrección.

PÉRDIDAS MECÁNICAS (DESPUÉS)		
$a^-$	0.00048179	Coulombs
$a^+$	0.00194112	Coulombs

Distribución rectangular	0.00042127	Coulombs
Términos relativos	0,001	%

Con ello podemos observar que el aporte de la incertidumbre debida a las pérdidas mecánicas se disminuyó de 0,012 a 0,001%.

#### IV.1.3. Temperatura.

Dentro de la celda se encuentra un electrodo de pH combinado de vidrio que mide el cambio de pH o bien la disminución del ácido transformado por la reacción con los iones hidroxilos que la carga ha generado en el cátodo.

El electrodo, a lo largo de la titulación, va registrando el cambio de potencial que se deriva del cambio de la actividad del ion hidronio. Como es sabido, la función que relaciona el potencial con la actividad es la ecuación de Nerst, en donde la temperatura está involucrada [95,96].

Empleando la ecuación de Nerst es posible obtener el error en pH/°C a diferentes temperaturas como se lista a continuación:

Temperatura	Error de pH/ °C
0	0,0037
30	0,0033
60	0,0030
100	0,0027

Para confirmar la influencia de este parámetro y poder estimar la incertidumbre asociada a el, durante la titulación se midió la temperatura en cada lectura que fue realizada por el potenciómetro. La Figura IV.14 muestra una gráfica en donde se presenta la variación de la temperatura conforme avanza la reacción en la titulación

principal. En esta gráfica podemos observar un aumento en la temperatura debido a la agitación como la termodinámica clásica lo predice.

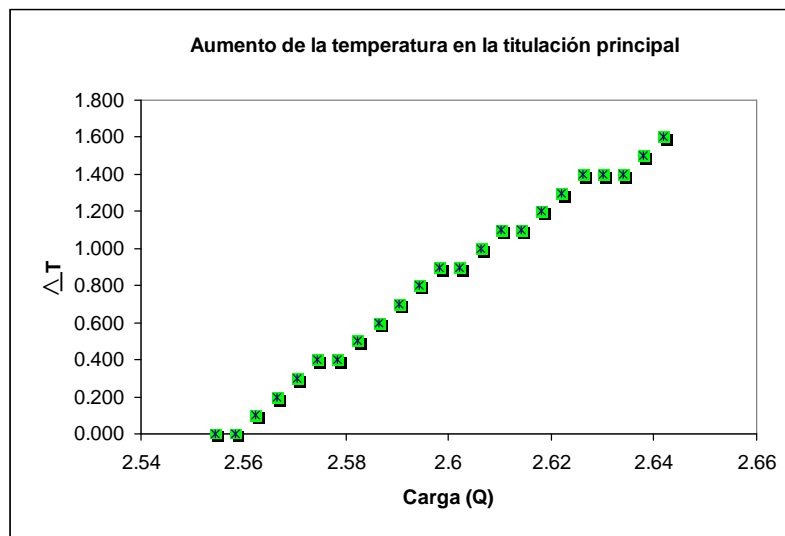
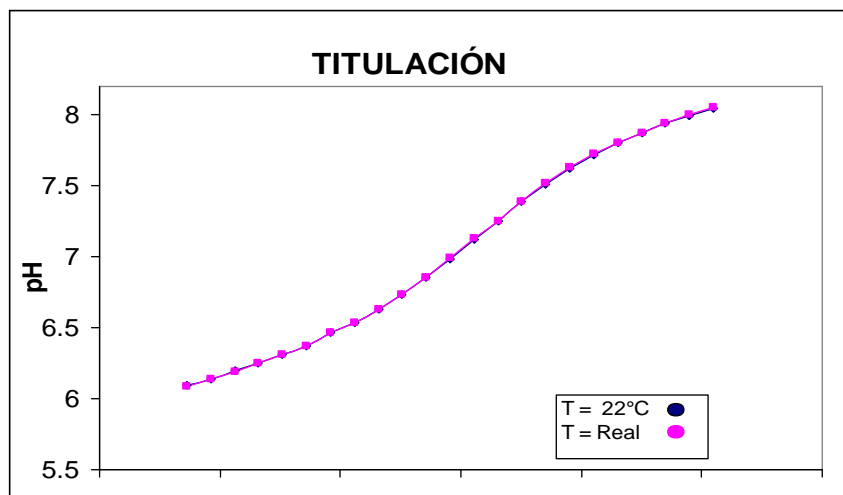


Figura IV.14. Gráfico del cambio de temperatura en la titulación principal.

Con el valor de la temperatura en cada punto de la titulación se realizan las correcciones de pH y se obtiene el nuevo valor del punto final en la titulación.

En la gráfica siguiente (Figura IV.15) se muestran dos gráficas de corriente vs pH, una correspondiente al valor de pH sin corrección de temperatura y otra en donde los valores de pH han sido corregidos según la temperatura medida. En la gráfica podemos observar que ambas gráficas se superponen y la diferencia entre ambas gráficas es difícil de apreciar.



**Figura IV.15. Curvas de pH vs Carga con ajuste de temperatura y sin él.**

## CUANTIFICACIÓN

Para estimar la incertidumbre debida a la temperatura se calculó la diferencia de pH del punto final entre la titulación con corrección de temperatura y sin ella para dos titulaciones. Con estos datos fue posible estimar la incertidumbre considerando una distribución rectangular. Estos cálculos se muestran en la Tabla IV.5.

Tabla IV.5. Cálculo de incertidumbre para la temperatura.

TEMPERATURA (ANTES Y DESPUÉS)		
<i>a-</i>	4,42E-05	Coulombs
<i>a+</i>	1,01E-04	Coulombs
Distribución rectangular	1,6272E-05	Coulombs
Términos relativos	0,00003	%

Como se observa el aporte en la incertidumbre debido a la corrección por la temperatura es despreciable por lo que no se considera necesario adicionar una chaqueta térmica en la celda para mantener la temperatura constante.

La influencia despreciable de la temperatura en el valor de la carga es posible atribuirlo a un cambio constante del pH durante la titulación que no desplaza el valor del punto final.

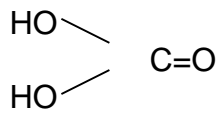
### IV.1.4. Dióxido de carbono.

La celda del SPTC mantiene un flujo constante de un gas inerte (argón) de alta pureza para eliminar las influencias de los gases del medio [48,106], como es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), es un gas altamente soluble en agua que forma el ácido carbónico [23,48,76,84,103-104,118] mediante la siguiente reacción (Ecuación IV.9).



El ácido carbónico a su vez formará bicarbonatos y carbonatos que ocasionarán que el punto final, en las titulaciones del SPTC, se desplace [47,118].

La constante de velocidad de esta reacción varía de 0,025 a 0,03 segundos a 25 °C. Es una reacción lenta debido a cambio de configuración molecular que se debe producir durante la hidratación del CO<sub>2</sub>. La molécula de CO<sub>2(aq)</sub> es lineal (O=C=O) cuando hay agua de hidratación del CO<sub>2</sub>, mientras que el H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tiene la forma [47]:



El [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] es de sólo 0,16 por ciento de [CO<sub>2(aq)</sub>]. Al ser difícil distinguir uno de otro, se utiliza una especie hipotética para representar la suma de estos dos compuestos denotada como: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>\* [47-48].

A continuación se muestran las ecuaciones de dichos equilibrios con sus respectivas constantes de equilibrio y una representación gráfica en la Figura IV.16, en donde se representan las moléculas de CO<sub>2</sub> que entran en la celda y en contacto con la solución acuosa del electrolito soporte, cambian su configuración para aceptar agua de hidratación y formar el ácido carbónico que se disociará.

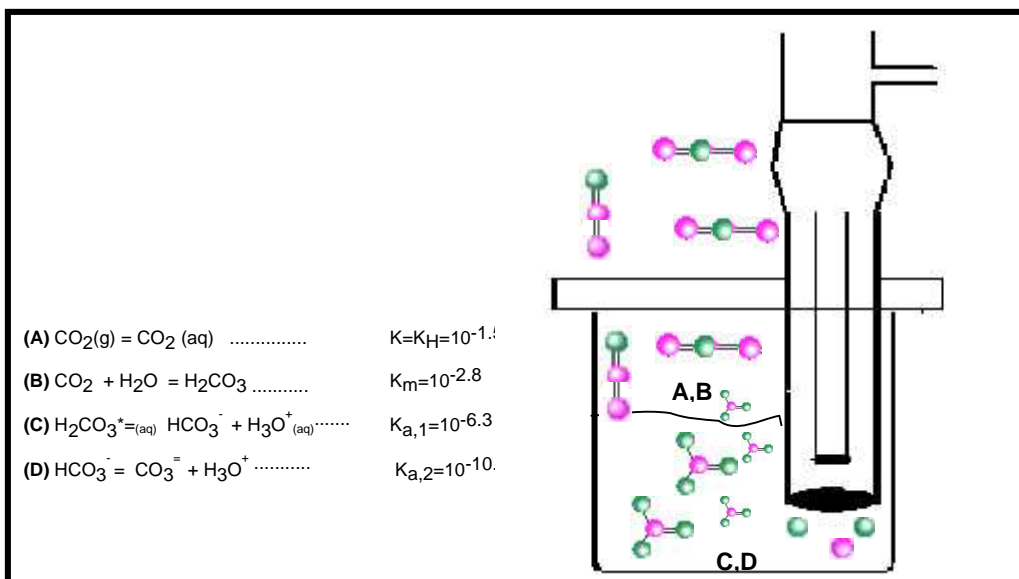


Figura IV.16. Diagrama de la disolución del CO<sub>2</sub> con los equilibrios químicos relacionados.

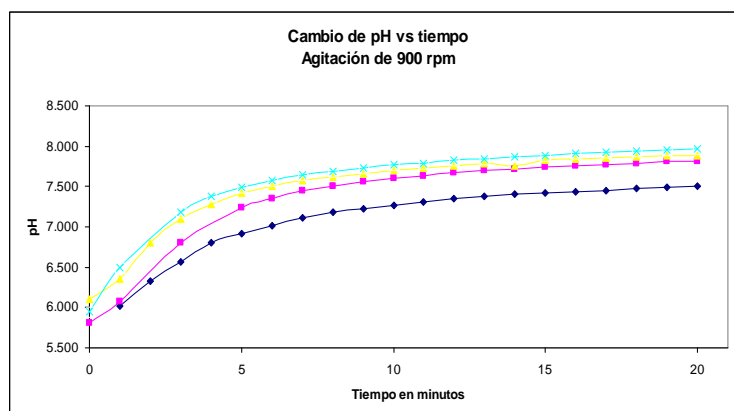
La solubilidad del CO<sub>2</sub> en agua puede obtenerse empleando la ley de Henry la cual establece que a temperatura constante la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión del gas sobre el líquido. De esta forma empleando la constante de Henry y la presión parcial del CO<sub>2</sub> en el aire a 25 °C [119] tenemos:

$$[\text{CO}_2_{\text{ac}}] = k_H P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \times 10^{-1.5} = 10^{-5} \text{ M}$$

Que es equivalente a 4.4 E-04 g/L y a 66 µg para un volumen de 150 mL (volumen usado en la celda del SPTC).

Cuando se mide el pH del electrolito de KCl 1 M, el valor es cercano a 5. Si se le aplica una agitación y un flujo de argón se observa un aumento del valor de pH hasta que este llega a un valor que cambia en menos de 0,001 unidades por minuto.

El experimento para mostrar la eliminación del CO<sub>2</sub> consistió en medir el cambio de pH con el tiempo desde que comienzan la agitación y el flujo de argón. Después de varias repeticiones se observó en ellas una misma tendencia a subir a un pH básico y mantenerse estable. Estos experimentos fueron realizados con corrección de la temperatura. En la siguiente figura, Figura IV.17, se muestra una gráfica en la que el cambio de pH con respecto al tiempo se grafica para cuatro experimentos independientes.



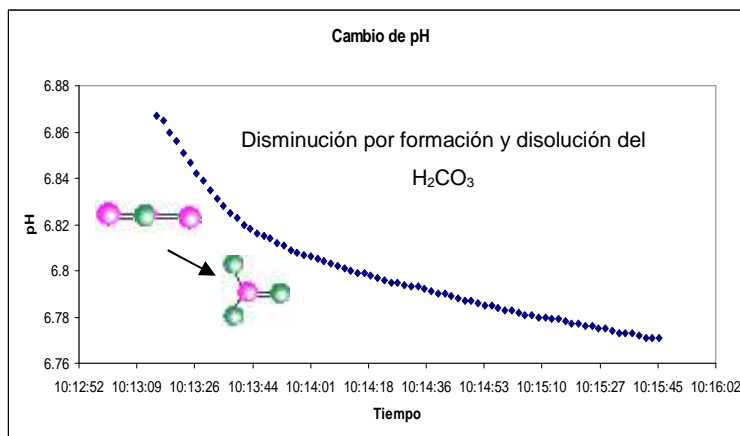


**Figura IV.17. Gráficas del cambio de pH en el electrolito soporte cuando se aplica un agitación y un flujo de argón.**

## CUANTIFICACIÓN

Para medir la magnitud de la influencia del  $\text{CO}_2$  en la titulaciones del HCl se realizaron titulaciones sin el burbujeo de argón y se mantuvieron constantes los demás parámetros.

Las titulaciones fueron más lentas y se observó que en el pH cercano a 7 el valor disminuía notoriamente tal y como se muestra en el siguiente gráfico (Figura IV.18).



**Figura IV.18. Gráfica de la disminución de pH vs tiempo en un punto cercano al punto final.**

Esta disminución ha sido atribuida a la disolución del  $\text{CO}_2$  atmosférico y la consecuente formación del ácido carbónico.

Una vez que el valor de pH 7 fue alcanzado se burbujeo argón y el valor de pH aumentó notoriamente, como se muestra en la Figura IV.19.

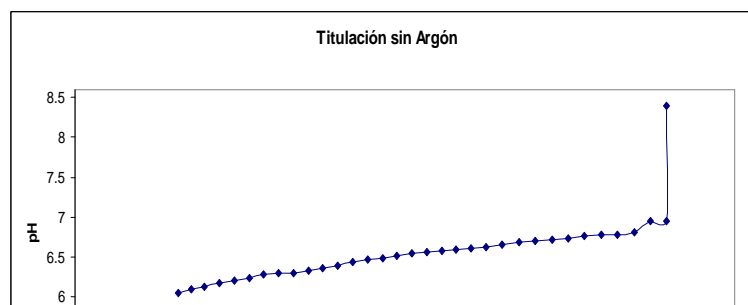


Figura IV.19. Titulación sin argón.

El cálculo de la incertidumbre debida a este fenómeno se muestra en la tabla siguiente (Tabla IV.6).

Tabla IV.6. Cálculo de incertidumbre para el CO<sub>2</sub> sin corrección.

DIÓXIDO DE CARBONO (ANTES)		
<i>a</i> -	0,0380643	Coulombs
<i>a</i> +	1,3844375	Coulombs
Distribución rectangular	0,3886645	Coulombs
Términos relativos	0,1	%

#### IV.1.4.1. Disminución de la Incertidumbre (CO<sub>2</sub>).

La minimización del efecto producido por el dióxido de carbono se logró al aumentar el flujo de argón. La consecuente disminución de la incertidumbre se muestra a continuación en la Tabla IV.7 y fue obtenida de dos valores de carga obtenidos por diferencia del pH en un tiempo.

Tabla IV.7. Cálculo de incertidumbre para el CO<sub>2</sub> con corrección.

DIÓXIDO DE CARBONO (DESPUÉS)		
<i>a</i> -	0,000862394	Coulombs
<i>a</i> +	0,002454316	Coulombs
Distribución rectangular	0,000459548	Coulombs

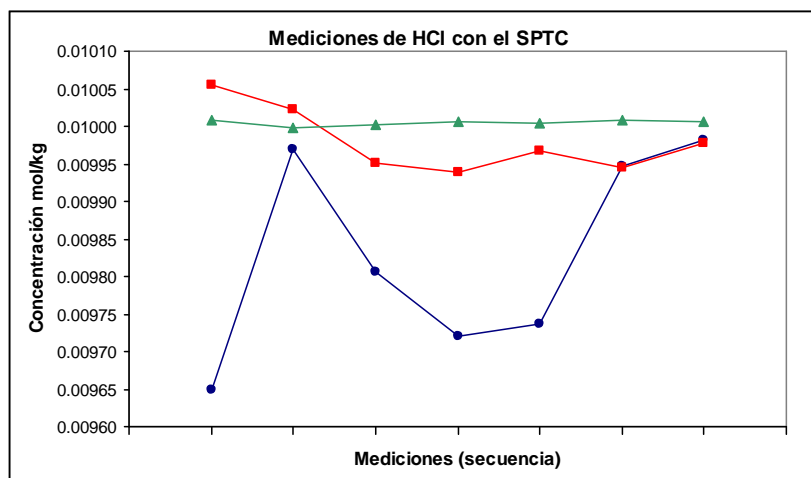
## IV.2. Resultados e incertidumbre combinada.

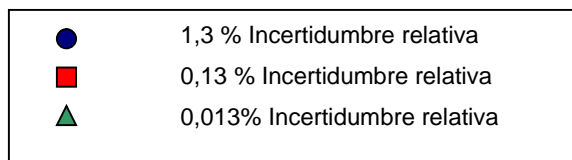
Los resultados de titulaciones con diferentes mejoras, con su respectiva incertidumbre asociada, se presentan en la Figura IV.20. En ella se muestran tres diferentes secuencias de análisis que se realizaron con el SPTC.

En la gráfica, la serie en línea azul muestra las primeras mediciones efectuadas. La incertidumbre estándar combinada de estos valores junto con los demás es de 1,3 % en términos relativos.

La siguiente serie en línea roja, representa las mediciones efectuadas cuando se disminuyen las incertidumbres por difusión, por pérdidas mecánicas y cuando se desgasifica el electrolito. La incertidumbre estándar combinada de estos valores junto con los demás es de 0,13 % en términos relativos.

La última serie en línea verde, tiene los resultados de mediciones que fueron hechas minimizando las mismas fuentes que la serie anterior con una modificación más: la muestra fue desgasificada para eliminar el CO<sub>2</sub> disuelto en ella. La incertidumbre estándar combinada de estos valores junto con los demás es de 0,013 % en términos relativos.

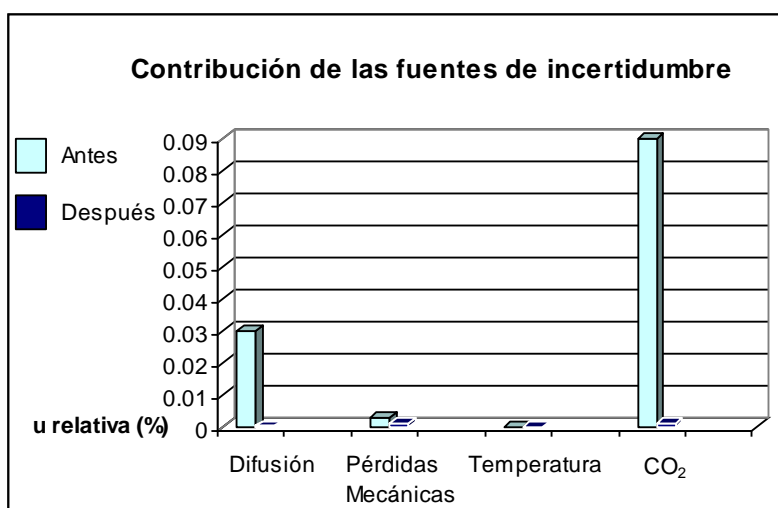




**Figura IV.20. Mediciones con el SPTC con y sin disminución de las fuentes de incertidumbre.**

*Los valores de incertidumbre obtenidos con las mejoras se encuentran dentro del intervalo de las incertidumbres reportadas para sistemas primarios de otros centros metrológicos.*

Si las fuentes de incertidumbre cuantificadas, sin y con su disminución, son graficadas se obtiene la Figura IV.21.



**Figura IV.21. Contribución de las fuentes de incertidumbre sin y con corrección del SPTC.**

En esta gráfica podemos observar que la mayor contribución la establece el CO<sub>2</sub>. La disminución de esta fuente fue efectuada con el aumento del flujo de argón y con el tiempo de espera en la desgasificación. Sin embargo era necesario corroborar que la disminución de la incertidumbre se debía a una eliminación del CO<sub>2</sub> y no debido a alguna otra influencia aún no visualizada como el burbujeo de Argón. Para tal fin se empleó la técnica de cromatografía de gases con detector de ionización de flama.

### IV.3. Medición por cromatografía de gases [112-120].

Con el fin de confirmar que el cambio de pH observado se debía a la presencia del CO<sub>2</sub> y estimar un error máximo ocasionado por este gas, se realizó un estudio cromatográfico de gases. Véase Anexo C.

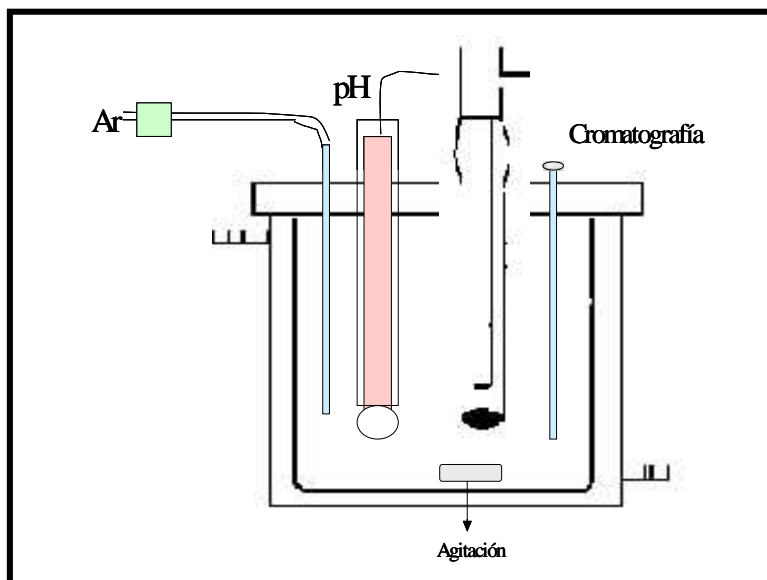
La cuantificación del CO<sub>2</sub> por cromatografía consistió en el paso de helio y la inyección de hidrógeno a 350 °C en presencia de níquel para formar el gas metano a partir del CO<sub>2</sub>, según la Ecuación IV.9 para ser posteriormente quemado y detectado.



El experimento se realizó a temperatura constante, a una presión atmosférica de 811,86 hPa y 43,04 % de humedad relativa a 19 °C. La celda era enchaquetada y en la tapa tenía una salida del gas desprendido que se conectaba directamente a la columna del cromatógrafo. Las condiciones de agitación y flujo de argón fueron los mismos que en las titulaciones coulombimétricas. Es importante recordar que el gas empleado es de alta pureza y el contenido de impurezas, asociados a esto, es despreciable.

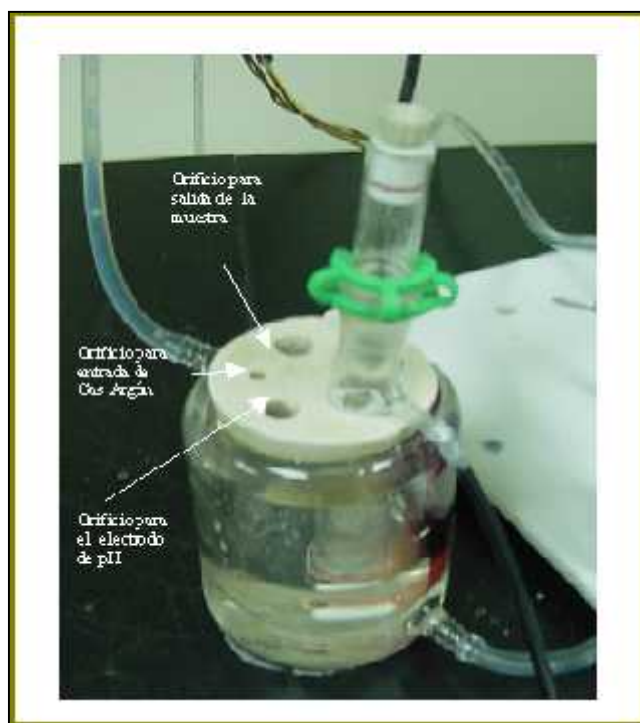
Inicialmente a la celda se le agregó 150 mL una solución de KCl 1 M, preparada con anterioridad, misma que es empleada como electrolito soporte en las titulaciones con el SPTC.

El esquema de la celda empleada para este estudio se muestra en la Figura IV.22. Como es posible apreciar la celda empleada es similar a la celda del SPTC y difiere únicamente en la chaqueta y en la tapa interna.



**Figura IV.22. Esquema de la celda el estudio cromatográfico.**

Una fotografía de la celda empleada se muestra a continuación en la Figura IV.23.



**Figura IV.23. Fotografía de la celda para el estudio cromatográfico.**

Una vez calibrado el electrodo de pH fue colocado en la celda con el electrolito soporte y el pH fue medido. Simultáneamente se comenzó la medición en cromatografía y se inicio el conteo del tiempo.

Se comenzó la desgasificación con agitación y burbujeo de gas argón de igual forma que se realiza en las titulaciones reales y tal y como se había estudiado antes; existió un cambio de pH en función del tiempo como se observa en la Figura IV.24.

Los cromatogramas mostraban la existencia de  $\text{CO}_2$  y en tiempo se desfasaron por cerca de 2,5 minutos, ya que es el tiempo aproximado que tarda la muestra en recorrer las columnas y transformarse en metano para luego quemarse. Aunado con estos análisis, se midieron materiales de referencia del CENAM de  $\text{CO}_2$  con los que se relacionó el área del cromatógrafo con la concentración real.

En la Figura IV.25 se muestran dos gráficas, una a tiempo real y otra corregida por el tiempo de retención de la columna. En ellas podemos observar que existe un máximo de la señal relacionada con una cantidad en microgramos de  $\text{CO}_2$  que concuerda con la pendiente máxima de la gráfica del pH en función del tiempo.

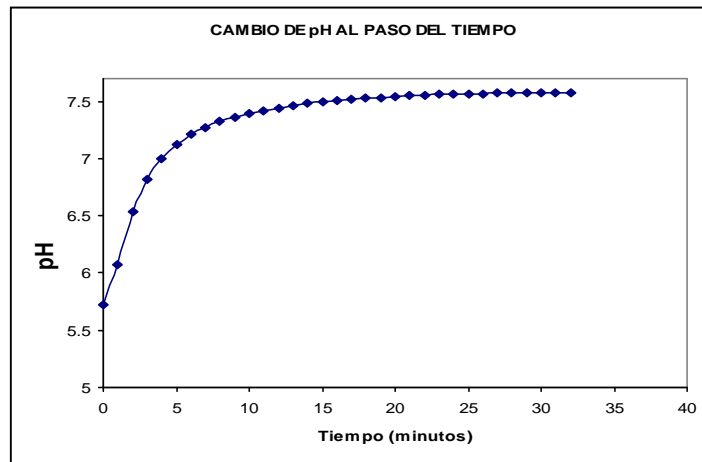


Figura IV.24. Gráfica del cambio de pH en función del tiempo.

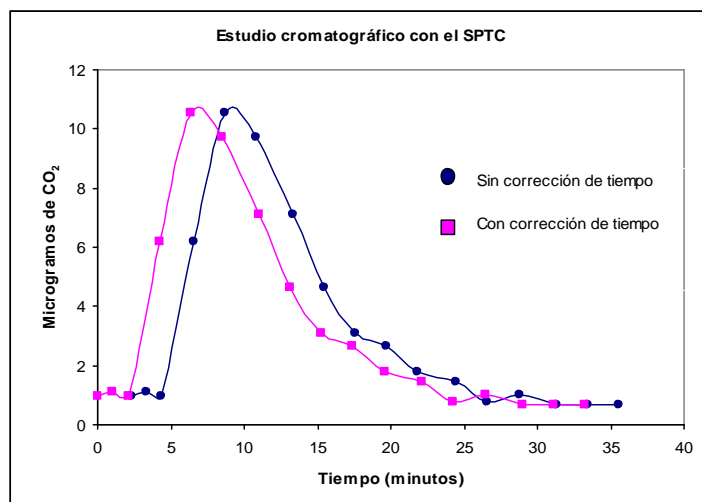


Figura IV.25. Gráfica de los microgramos de CO<sub>2</sub> en función del tiempo.

Posteriormente se adicionaron 5 mL de la disolución de ácido clorhídrico empleado en las titulaciones anteriores. El cambio en el pH fue evidente y se muestra en la Figura IV.26.

Cabe resaltar que el valor de pH permaneció constante puesto que está en una zona ácida en donde la sensibilidad es pequeña y no se observa grandes variaciones.

Al mismo tiempo fue medido el CO<sub>2</sub> y el cromatograma presentó un aumento en la señal relacionada con la presencia de CO<sub>2</sub>. Este cambio era pequeño en comparación con la señal que resultó al desgasificar el electrolito.

Los microgramos de CO<sub>2</sub> obtenidos mediante esta experiencia, se muestran en la Figura IV.27. En este caso el tiempo no tiene un desfaseamiento por la lectura en la columna por lo que el tiempo graficado es el equivalente al de la Figura IV.26.

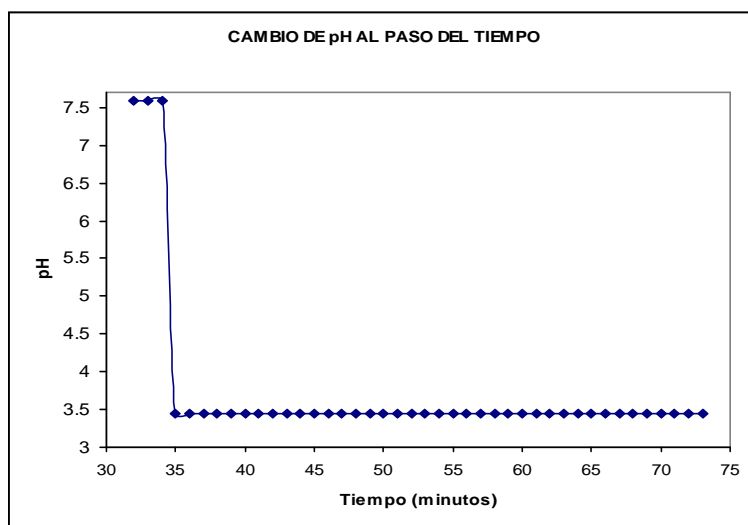


Figura IV.26. Cambio de pH por adición de la muestra.

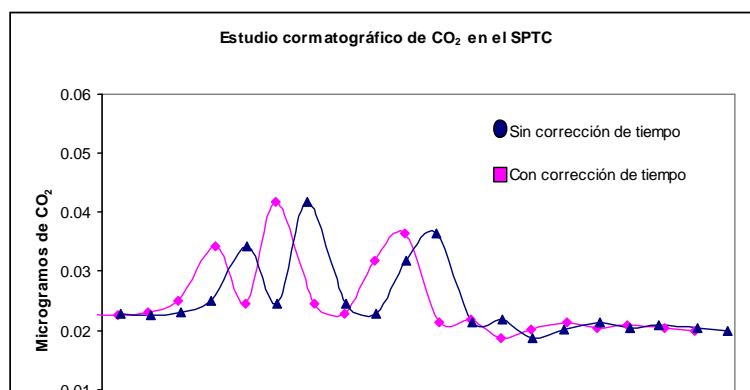




Figura IV.27. Gráfica de los microgramos de CO<sub>2</sub> (en muestra) en función del tiempo.

#### IV.3.1. Error máximo.

Se realizó la cuantificación en cromatografía mediante una curva de calibración empleando un material de referencia de CO<sub>2</sub> (CENAM).

A partir de este valor es posible estimar el error máximo que existe en las mediciones si se considera que en el tiempo de la titulación el CO<sub>2</sub> se transforma al ácido carbónico. Los microgramos de CO<sub>2</sub> resultantes y la carga que se deriva de ellos, tanto en el electrolito como en la muestra se presentan en la Tabla IV.8.

Tabla IV.8. Cálculo del error máximo.

Parámetro	Electrolito (150 mL)	Muestra (5mL)
Concentración de CO <sub>2</sub> µg/L	70.3	10.0
Masa de CO <sub>2</sub> µg	10.545	0.05
Moles de CO <sub>2</sub>	2.40E-07	1.14E-09
Carga asociada en Coulombs (Cte de Faraday 964856,03)	2.31E-01	1.10E-03

El valor de la masa de CO<sub>2</sub> en el electrolito se encuentra en el orden de magnitud establecido teóricamente en la sección IV.1.4. La diferencia puede deberse a que el valor de la concentración del dióxido de carbono empleada puede no ser exacta.

#### IV.4. Estudio de la deriva (drift) [93-94,101].

Después de dos horas de tomar las lecturas del electrodo de pH se observa una tendencia a la disminución del pH, mostrada en la Figura IV.28. La disminución no

puede ser atribuida al CO<sub>2</sub> ya que la medición de pH fue efectuada simultáneamente con la medición de CO<sub>2</sub> por cromatografía.

El cambio continuo que se observa es de 0,006 unidades de pH por minuto y corresponde la deriva o “drift” del instrumento de medición en esa zona cercana a un pH de 7 en donde la sensibilidad es muy elevada y la electrónica del equipo con el paso del tiempo puede ocasionar este cambio.

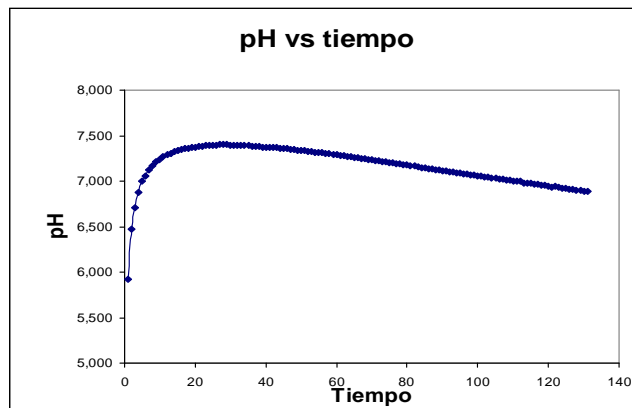


Figura IV.28. Deriva en el electrodo.

El análisis de esta deriva o “drift” permitió establecer un criterio para considerar estable la lectura del equipo que fue del doble, es decir 0,012 pH/min.

## IV.5. Otros puntos de mejora.

### IV.5.1. Estudio de la determinación del punto final.

En la titulación coulombimétrica del HCl conforme la reacción procede la actividad de ion H<sup>+</sup> disminuye aumentando la fuerza electromotriz (fem) medida durante el curso de la reacción. Este incremento no es lineal y se obtienen curvas sigmoidales. El mayor cambio de la fem ocurre cerca del punto de equivalencia o inflexión. Este punto corresponde a la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con el analito de interés, en este caso el ion H<sup>+</sup>. Sin embargo, en la práctica el punto final es difícil de obtener debido a interferencias y se denomina punto final al punto que muestra el máximo cambio en la titulación. [32,34,40,43,51,75].

Como se recordará en la sección II.3.5 se describió el programa del SPTC en donde se estableció que el método de determinación de punto final se realiza con derivadas matemáticas.

Por otro lado, en la literatura existen diferentes métodos para obtener el punto final, algunos de ellos son los que se enumeran a continuación y su descripción se presenta en los párrafos siguientes.

- 1) Primera derivada matemática.
- 2) Segunda derivada matemática.
- 3) Gráfico de Gran.
- 4) Ajuste a una curva polinomial.

#### IV.5.1.1. Primera derivada.

El método de la primera derivada está basado en una curva sigmoideal. La pendiente de la curva al inicio de la titulación es muy pequeña, conforme la titulación avanza la pendiente aumenta a un valor máximo en el punto final, más allá de ese punto la pendiente disminuye a un valor muy pequeño nuevamente.

La derivada matemática consiste en obtener la pendiente de dos valores consecutivos y asignar este valor al promedio de los dos puntos. La primera derivada se muestra en el gráfico de la Figura IV.29.

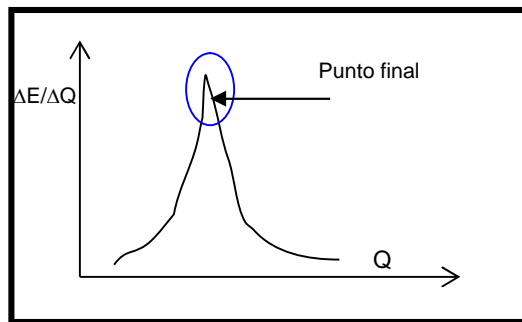


Figura IV.29. Método de la primera derivada.

### IV.5.1.2. Segunda derivada.

El método de la segunda derivada consiste en realizar una segunda derivada de los valores previamente obtenidos en el método anterior y graficarlos, es decir obtener el  $\Delta^2E/\Delta Q^2$ . Para este método la gráfica cambia de un valor negativo a un valor positivo cuando se llega al punto final como se observa en la Figura IV.30. El punto en el cual la gráfica corta el eje de las abscisas, es aquel en el que la pendiente es cero, es decir en el máximo del gráfico de la primera derivada.

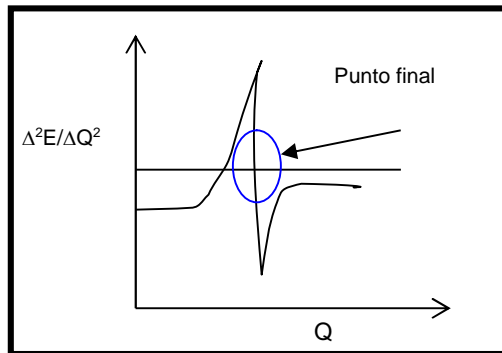


Figura IV.30. Método de la segunda derivada.

### IV.5.1.3. Gráficos de Gran.

Está basado en la extrapolación de una línea recta. Esta línea recta es construída al reordenar la ecuación de Nerst bajo la lógica siguiente:

$$E = E^{\circ} + S \log H^{+}$$

Donde:

$E$  = Potencial de la celda.

$E^{\circ}$  = Potencial estándar.

$$S = RT/zF.$$

$H^{+}$  = actividad del ion hidronio.

Si se despeja la actividad del ion  $H^{+}$  la ecuación queda de la siguiente forma:

$$H^+ = \text{constante} [\text{antilog}(E/S)].$$

El ion  $H^+$  desaparece durante el curso de la reacción y lo hará de forma lineal, consecuentemente, el término antilogaritmo disminuirá linealmente y el gráfico de  $\text{antilog}(E/S)$  contra la carga agregada dará una línea recta cuya intersección con el eje de las abscisas dará el punto final como se muestra en el gráfico (Figura IV.31).

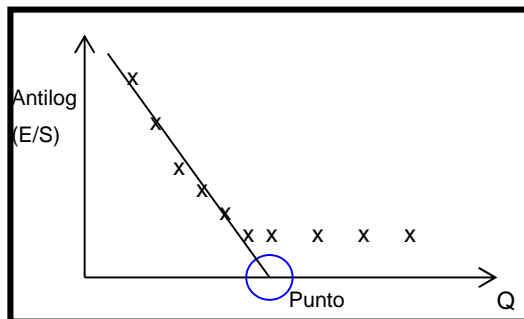


Figura IV.31. Gráfico de Gran.

#### IV.5.1.4. Ajuste a una curva polinomial de tercer grado.

Este método consiste en considerar puntos previos y posteriores al lugar cercano de donde se espera el punto final. A estos puntos se le ajusta una ecuación polinomial de tercer grado y mediante una segunda derivada y la igualación a cero de la variable y se obtiene la intersección [45].

#### IV.5.2. Estudio del sesgo por la determinación del punto final.

Para saber si el método elegido por el programa del sistema era el más adecuado se realizó una comparación de las diferentes técnicas existentes para la determinación del punto final [32,34,40,43,51,75]. En este análisis el punto de comparación fue el sesgo al comparar el valor de preparación del material de referencia con el valor obtenido con las diferentes metodologías.

Para estimar la incertidumbre debida al punto final se considera que no existe una influencia de otros factores y se mide un material de referencia.

Mediante la comparación del valor de preparación y el valor obtenido se puede obtener un sesgo y así dar un estimado de la incertidumbre debida a la determinación del punto final.

La muestra analizada fue una disolución de ácido amido sulfámico, un ácido que al igual que el HCl es un ácido fuerte. La disolución del material de referencia fue preparada a partir de un material de referencia primario y se evaluó el punto final con diferentes métodos. El valor de preparación de la solución de referencia es de 2,0003 mol/kg.

A continuación, en la Tabla IV.9 se muestran los resultados al realizar los diferentes métodos, junto con el porcentaje absoluto del sesgo observado en cada caso.

**Tabla IV.9. Resultados de los diferentes métodos empleados.**

Método	Concentración mol/kg	% /sesgo/
Gráfico de Gran	0,020020	0,087%
Programa SPC	0,020008	0,024%
Ajuste a curva	0,020004	0,007%
2a derivada	0,020001	0,011%
1a derivada	0,019997	0,031%

La representación gráfica de los valores de estos métodos es el siguiente (Figura IV.32).

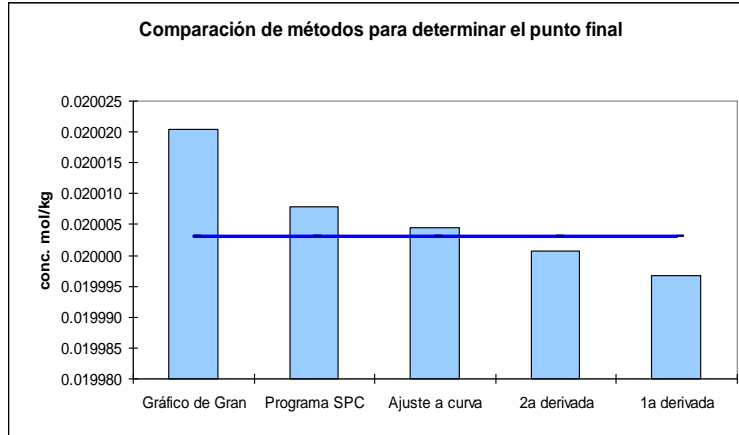


Figura IV.32. Representación gráfica de los resultados con diferentes métodos.

En el gráfico la línea representa el valor esperado de la medición; aquí se observa que el método utilizado por el programa del SPTC para la determinación del punto final, puede ocasionar un error en la concentración final.

El gráfico de Gran es el método que mayor desviación presenta. A continuación se muestran las gráficas obtenidas de la pretitulación y la titulación principal del material de referencia, Figuras IV.33 y IV.34, respectivamente.

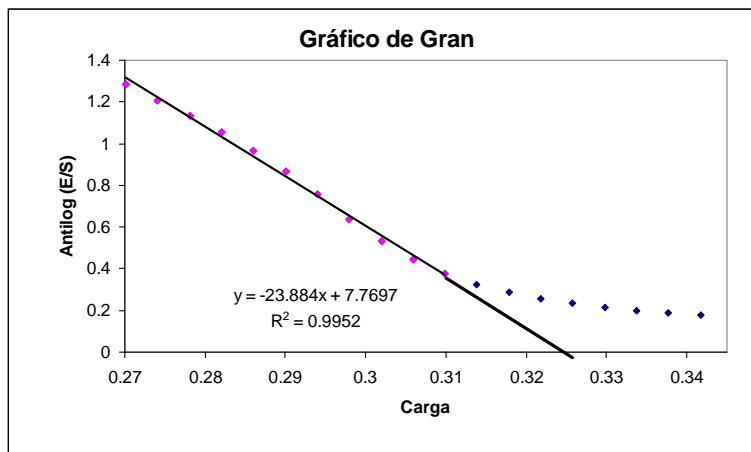


Figura IV.33. Gráfico de Gran para la pretitulación.

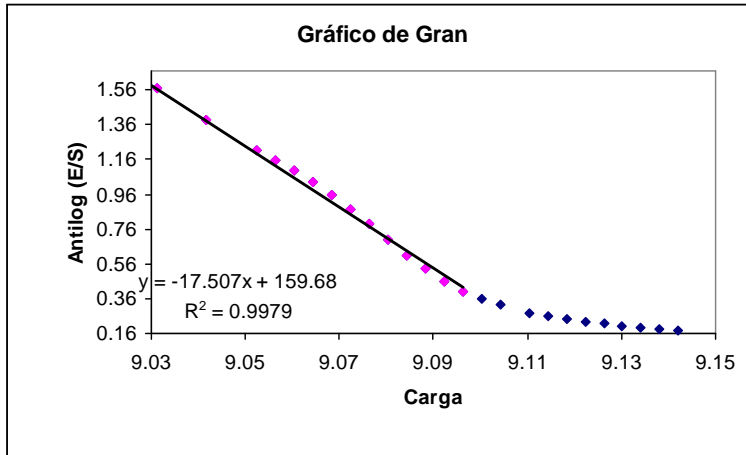


Figura IV.34. Gráfico de Gran para la titulación principal

El método de la primera derivada produce también un valor sesgado por lo que también se descarta. Los gráficos obtenidos para la pretitulación y la titulación principal se muestran enseguida (Figuras IV.35 y IV.36), en ellos se puede observar que hay un punto máximo del cambio de pendiente, pero, no es totalmente claro.

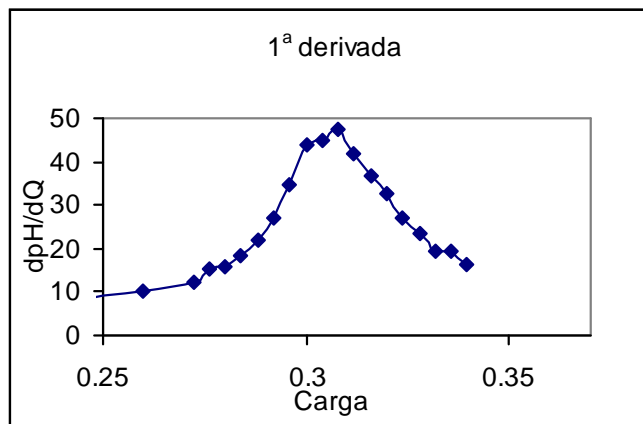


Figura IV.35. Gráfico de la primera derivada para la pretitulación.

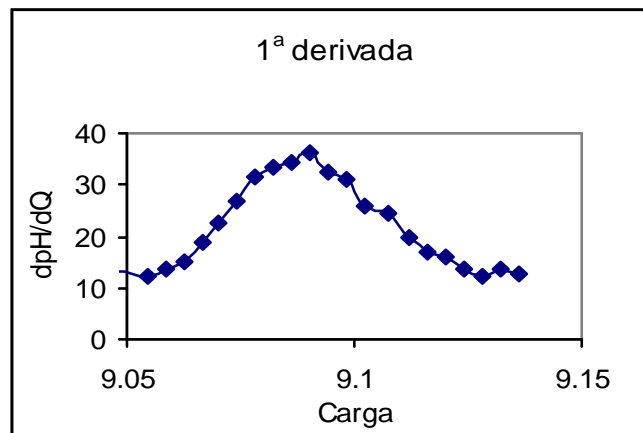




Figura IV.36. Gráfico de la primera derivada para la titulación principal.

Otro método empleado y estudiado fue el de la segunda derivada. Con los gráficos de la pretitulación y la titulación principal obtenidos con éste método se determinó el valor de la intersección, pero, como se puede observar en las gráficas siguientes no existe un único punto máximo positivo que cambie a negativo por lo que puede haber confusiones en los puntos elegidos. Estas gráficas se presentan en las Figuras IV.37 y IV.38.

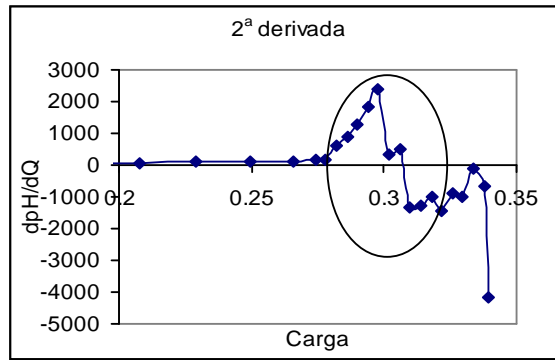


Figura IV.37. Gráfico de la segunda derivada para la pretitulación.

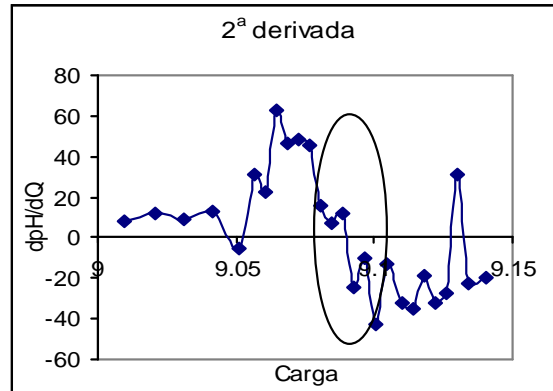


Figura IV.38. Gráfico de la primera derivada para la titulación principal.

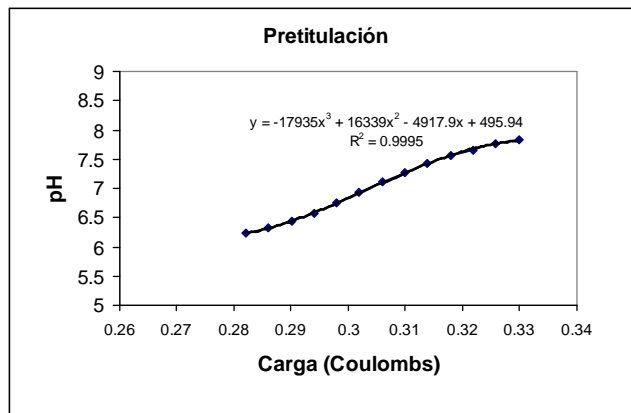
El método de determinación del punto final basado en el ajuste a una curva es el método que se ha encontrado que es el más sencillo de realizar y que presenta la menor desviación con respecto al valor esperado de entre todos los métodos estudiados.

Sin embargo, es importante mencionar que la determinación de la ecuación no debe realizarse con todos los puntos, ya que se encontró que el coeficiente de correlación disminuye. Después de considerar diferentes números de puntos se llegó a la conclusión de que seis puntos antes y seis después del punto final dan los mejores valores del coeficiente como se muestra en la tabla siguiente (Tabla IV.10).

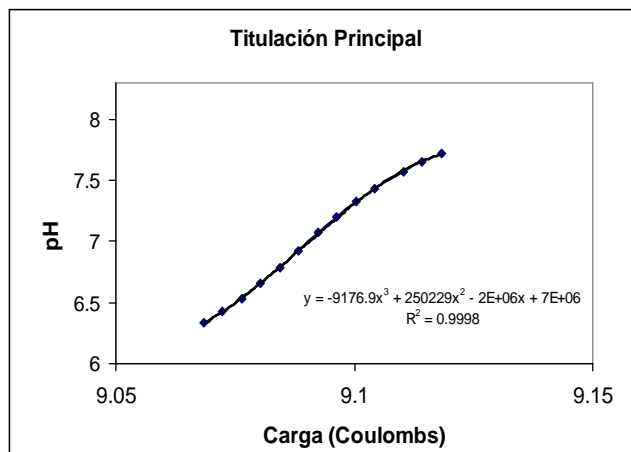
**Tabla IV.10. Coeficientes de correlación para distintos puntos de la curva**

Puntos	Pretitulación $r^2$	Titulación $r^2$
<b>28</b>	0,9886	0,9912
<b>18</b>	0,9985	0,9993
<b>12</b>	0,9995	0,9998

Las curvas obtenidas al considerar estos doce puntos se muestran a continuación, en las Figuras IV.39 y IV.40.



**Figura IV.39. Gráfica del ajuste a una curva polinomial de tercer grado para pretitulación.**



**Figura IV.40 Gráfico del ajuste a una curva polinomial de tercer grado para titulación principal.**

De los métodos analizados el que presentó mayor desviación con respecto al valor de referencia fue el método de Gran. La desviación puede atribuirse a la falta de criterios para la elección de los puntos que conforman la línea recta, es decir el analista debe observar cuando la gráfica deja de ser lineal.

El método que menor sesgo presenta es el del ajuste a una curva de tercer grado con seis puntos antes y seis después de un valor cercano a 7, que es teóricamente en donde estaría el punto de equivalencia.

A partir de este estudio se determinó que la forma más exacta para calcular el punto final fue con el ajuste a una curva de tercer grado y este cambio fue incluido en el programa del SPTC.

---

# **CAPÍTULO V**

# **CONCLUSIONES.**

---

En este capítulo se presentan las conclusiones más relevantes que surgieron durante la realización de este trabajo. El orden en el que se enumeran está relacionado únicamente al orden cronológico en que fueron obtenidas:

1. El Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica se implementó exitosamente en el Centro Nacional de Metrología. La implementación

- consistió en la adquisición de partes eléctricas la creación de la celda, la adecuación de un programa de captura de datos y el ensamble de todas las partes para integrar el sistema.
2. El Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica, desarrollado como parte de este trabajo de tesis ha sido establecido como patrón nacional.
  3. Se optimizó el sistema mediante tres mejoras relevantes:
    - i) disminución de las pérdidas mecánicas con el uso de una tapa interna,
    - ii) disminución de la difusión con un sistema de enjuague y,
    - iii) aumento del flujo de argón para la eliminación del dióxido de carbono disuelto en el electrolito soporte y en la muestra.
  4. Con la optimización del sistema la incertidumbre de los resultados para la disolución de ácido clorhídrico alcanzó los niveles máximos de incertidumbre establecidos para otros sistemas primarios similares en el mundo (0,01% en términos relativos).
  5. El valor de la incertidumbre disminuyó en dos órdenes de magnitud.
  6. Finalmente se concluye que las hipótesis mostradas en el Capítulo I se aceptan ya que las fuentes de incertidumbre que presentan mayor influencia en el sistema son las denominadas fisicoquímicas, tales como la influencia del dióxido de carbono disuelto, la difusión y las pérdidas mecánicas. De estas fuentes, la mayor contribución a la incertidumbre se debe a la presencia del dióxido de carbono disuelto.

Las aplicaciones de este sistema hasta la fecha han sido las certificaciones de materiales de referencia de gran impacto en la industria nacional.

## **ANEXO A**

### **DEFINICIONES**

A continuación se presentan las definiciones de algunos términos empleados en este trabajo [25,54].

#### **Contenido**

##### **A.1. Exactitud.**

##### **A.2. Sesgo.**

##### **A.3. Error.**

... de medición.

##### **A.3.1. Aleatorio.**

##### **A.3.2. Sistemático.**

##### **A.4. Mensurando.**

##### **A.5. Medición.**

##### **A.6. Precisión.**

##### **A.6.1. Intermedia.**

##### **A.7. Material de referencia.**

##### **A.7.1. Certificado.**

##### **A.8. Repetibilidad.**

A.8.1. De los Resultados de las Mediciones.

A.8.2. De un instrumento de medición.

A.8.3. Desviación estándar de la repetibilidad.

##### **A.9. Reproducibilidad.**

A.9.1. Desviación estándar.

##### **A.10. Resultado de una medición.**

##### **A.11. Sensibilidad.**

##### **A.12. Desviación Estándar.**

##### **A.13. Trazabilidad.**

##### **A.14. Veracidad.**

##### **A.15. Incertidumbre (de medición).**

A.15.1. Incertidumbre Estándar.

A.15.2. Incertidumbre Estándar Combinada.

A.15.3. Incertidumbre Expandida.

A.15.4. Factor de cobertura.

##### **A.16. Valor.**

A.16.1. De Referencia Aceptado.

A.16.2. Verdadero.

A.16.3. Verdadero convencional.

##### **A.17. Tipos de funciones de Distribución.**

A.17.1. Distribución Rectangular.

A.17.2. Distribución Triangular.

A.17.3. Distribución Normal.

### A.1. **Exactitud.**

‘Es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el resultado del valor de referencia aceptado.’ [ISO 3534-1].

‘La cantidad referida a las diferencias entre la media de un grupo de resultados o un resultado individual y el valor el cual se acepta como el valor verdadero o correcto para la cantidad medida.’ [IUPAC Compendium of Chemical Technology, 1985].

#### A.1.1. **Exactitud (de un Instrumento de Medición).**

‘Aptitud de un instrumento de medición para dar respuestas cercanas al valor verdadero.’ [IUPAC ‘Orange’ Book].

### A.2. **Sesgo.**

‘El valor esperado de los resultados de prueba y el valor de referencia aceptado.’ [ISO 3534-1].

‘Caracteriza el error sistemático en un procedimiento analítico dado y es la desviación (positiva o negativa) de la media de los resultados analíticos del valor verdadero (conocido o asumido).’ [IUPAC Compendium of Chemical Technology, 1985].

‘La diferencia entre la media limitante ( $\mu$ ) y el valor verdadero ( $\tau$ ); i.e.,  $\Delta = \mu - \tau$ .’ [IUPAC ‘Orange’ Book], [AOAC - PVMC], [VIM 1984].

### A.3. **Error (de Medición).**

‘El resultado de una medición menos un valor verdadero del mensurando.’

Nota: Puesto que no puede ser determinado un valor verdadero, en la práctica se utiliza el valor convencionalmente verdadero. [VIM 1993].

‘El valor de un resultado menos el valor verdadero.’ [IUPAC Compendium of Chemical Technology, 1985].

#### A.3.1. **Error Aleatorio.**

‘Resultado de una medición menos la media que resultará de un número infinito de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones de repetibilidad.’ [VIM 1993].

‘La diferencia entre el valor observado ( $x_i$ ) y la media limitante ( $\mu$ ); i.e.  $\delta = x_i - \mu$ .’ [IUPAC ‘Orange’ Book].

#### A.3.2. **Error Sistemático.**

‘Media que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando llevadas a cabo bajo condiciones de repetibilidad menos un valor verdadero del mensurando.’ [VIM 1993].

#### A.4. **Mensurando.**

‘Magnitud particular sujeta a medición.’ [VIM 1993].

#### A.5. **Medición.**

‘Conjunto de operaciones que tienen por objeto determinar el valor de una magnitud’. [VIM 1993].

#### A.6. **Precisión.**

‘Es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.’ [ISO 3534-1].

‘Una medición de la reproducibilidad de las mediciones dentro de un grupo, esto es la dispersión de un grupo con respecto a su valor central.’ [IUPAC Compendium of Chemical Technology, 1985].

##### A.6.1. **Precisión Intermedia.**

‘La precisión Intermedia se expresa con la variación de los laboratorios: diferentes días, diferentes analistas, diferente equipo, etc.’ [ICH Q2A, CPMP/ICH/381/95].

#### A.7. **Material de Referencia (MR).**



‘Material o sustancia en la cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición o para asignar valores a los materiales.’ [ISO/IEC Guide 30 - 1992, 2.1].

#### **A.7.1. Material de Referencia Certificado (MRC).**

‘Material de referencia acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.’ [ISO/IEC Guide 30 - 1992, 2.2].

#### **A.8. Repetibilidad.**

‘Precisión en condiciones de repetibilidad, i.e. condiciones bajo las cuales se obtienen resultados independientes de una prueba con el mismo método, con los mismos accesorios de laboratorio, en el mismo laboratorio, por el mismo operador usando el mismo equipo en intervalos de tiempo cortos.’ [ISO 3534-1].

##### **A.8.1. Repetibilidad (de resultados de mediciones).**

La proximidad de la concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando realizadas bajo las mismas condiciones de medición.’ [IUPAC ‘Orange’ Book].

##### **A.8.2. Repetibilidad (de un instrumento de medición).**

‘Aptitud de un instrumento de medición para proporcionar indicaciones próximas entre sí por aplicaciones repetidas del mismo mensurando bajo las mismas condiciones de medición.’ [IUPAC ‘Orange’ Book].

##### **A.8.3. Desviación Estándar de la Repetibilidad.**

‘La desviación estándar de los resultados de una prueba obtenidos bajo condiciones de repetibilidad [ISO 3534-1].

#### A.9. **Reproducibilidad.**

‘Precisión en condiciones de reproducibilidad, i.e. condiciones bajo las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, en un material idéntico, en diferentes laboratorios por diferentes operadores usando diferentes equipos. [ISO 3534-1].

#### A.10. **Resultado de una Medición.**

‘Valor atribuido a un mensurando, obtenido por medición’. [VIM 1993].

#### A.11. **Sensibilidad.**

‘El cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio del estímulo. ‘ [VIM 1984 y IUPAC ‘Orange’ Book].

#### A12. **Desviación Estándar.**

Es una medición del grado de dispersión de los valores al rededor de su media en una distribución de valores.

La desviación estándar  $\sigma$  de la población para  $n$  valores esta dada por :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

En la práctica generalmente se analiza una muestra y no toda la población. La desviación estándar  $s$  para la muestra está dada por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

#### A.13. **Trazabilidad.**

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas incertidumbres determinadas.' [ISO/IEC Guide 30 - 1992, 3.8].

#### A.14. **Veracidad.**

'Es la proximidad de concordancia entre el valor promedio obtenido de una serie de resultados de prueba y un valor de referencia aceptado.' [ISO 3534-1].

#### A.15. **Incertidumbre (de Medición).**

'Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuido al mensurando.' [VIM 1993].

##### A.15.1. **Incertidumbre Estándar 'u(x<sub>i</sub>).**

La incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar.' [ISO GUM].

##### A.15.2. **Incertidumbre Estándar Combinada 'u<sub>c</sub>(y).**

La incertidumbre estándar de los resultados de una medición cuando el resultado es obtenido a partir de los valores de un número de otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada positiva de términos, siendo éstos las

varianzas o covarianzas de estas otras cantidades ponderadas de acuerdo a como varían los resultados de la medición con estas cantidades.' [ISO GUM].

#### **A.15.3. Incertidumbre Expandida 'U.**

Magnitud que define un intervalo alrededor del resultado de una medición que puede esperarse para abarcar una fracción grande de la distribución de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.' [ISO GUM].

#### **A.15.4. Factor de Cobertura 'k.**

Factor numérico usado como multiplicador de la incertidumbre estándar para obtener una incertidumbre expandida. [ISO GUM].

## A.16. **Valor.**

### A.16.1. **Valor de Referencia Aceptado.**

‘Valor que sirve como referencia en concordancia para comparaciones y se deriva como:

- a) Un valor teórico o establecido basado en principios científicos;
- b) Un valor asignado o certificado, basado en trabajo experimental de algunas organizaciones nacionales o internacionales.
- c) Un valor de consenso o certificado basado en trabajo experimental en colaboración bajo el auspicio de un grupo científico o de ingeniería.

Cuando a), b), y c) no estén disponibles, la experimentación de la cantidad (mensurable), i.e. la media de una población específica de medidas.’ [ISO 3534-1].

### A.16.2. **Valor verdadero.**

‘Valor consistente con la definición de una determinada magnitud particular.’ [VIM 1993].

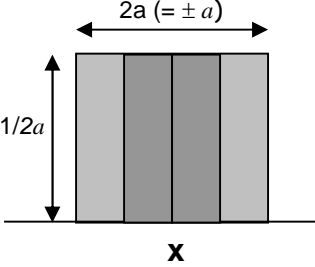
### A.16.3. **Valor verdadero convencional.**

‘Valor atribuido a una cantidad particular y aceptada, algunas veces por convención, como tener una incertidumbre apropiada para un propósito dado.’ [VIM 1993].

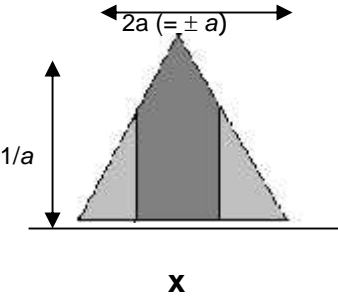
## A.17. **Funciones de distribución.**

A partir de sus parámetros se estima la incertidumbre estándar. En la tabla siguiente se presentan las clases de distribución más importantes y se da la indicación de las circunstancias en las cuales, la guía para la cuantificación de la Incertidumbre de EURACHEM/CITAC [54] recomienda que deben usarse.

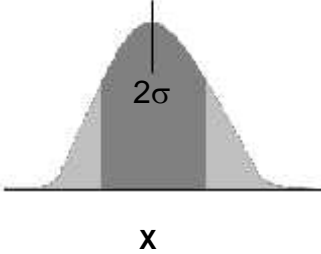
### A.17.1. Distribución Rectangular.

Forma	Usarse cuando:	Incertidumbre
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Un certificado u otras especificación da límites sin especificar el nivel de confianza (por ejemplo: 25 mL ± 0,05 mL)</li> <li>• Se realiza un estimado en la forma de un intervalo máximo (<math>\pm a</math>) sin conocimiento de la forma de la distribución.</li> </ul>	$u = \frac{a}{\sqrt{3}}$

### A.17.2. Distribución Triangular.

Forma	Usarse cuando:	Incertidumbre
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La información disponible, concierne a X es menos limitada que para una distribución rectangular. Los valores cercanos a X tienen más probabilidad que los que están en los extremos.</li> <li>• Un estimado se realiza en la forma de un intervalo máximo (<math>\pm a</math>) descritas por una distribución simétrica.</li> </ul>	$u = \frac{a}{\sqrt{6}}$

### A.17.3. Distribución Normal.

Forma	Usarse cuando:	Incertidumbre
 <p>The diagram shows a normal distribution curve. A vertical line from the peak to the horizontal axis is labeled <math>2\sigma</math>. The horizontal axis is labeled <math>x</math>. The area under the curve between two points on the axis is shaded.</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se realiza un estimado de observaciones repetidas de un proceso que varía aleatoriamente.</li> <li>• Una Incertidumbre está dada en la forma de una desviación estándar <math>s</math>, una desviación estándar relativa <math>s/x</math>, o un coeficiente de varianza <math>CV\%</math> sin especificar la distribución.</li> <li>• Una incertidumbre está dada en la forma de un intervalo de confianza del 95% (u otro) <math>x \pm c</math> sin especificar la distribución.</li> </ul>	$u(x) = s$ $u(x) = x \cdot (s/\bar{x})$ $u(x) = \frac{CV\%}{100} \cdot x$ $u(x) = c/2$ (Para $c$ a 95 %) $u(x) = c/3$ (para $c$ a 99,7 %)

## ANEXO B

### DESCRIPCIÓN DE LAS PARTES DEL SISTEMA

El propósito de este anexo es la descripción detallada de cada una de las partes más importantes que conforman el Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica.

#### B.1. ELECTRODOS.

-ELECTRODO DE PLATINO. Consiste en un alambre de platino de 0.5 mm de diámetro de 99,996 % de pureza marca Alfa Aesar.

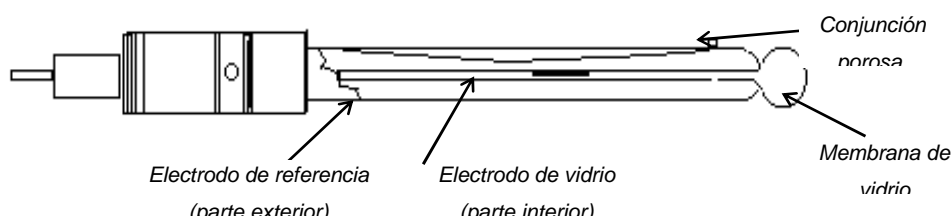
Su lavado consiste en sumergir el electrodo en una solución de  $\text{HNO}_3$  6 N y calentar hasta que hierva dejándose ahí unos minutos después se enjuaga con abundante agua.

-ELECTRODO DE PLATA. Consiste en un alambre de plata de 2 mm de diámetro y de 99,999 % de pureza marca Premion.

El electrodo de plata sufre la depositación del AgCl en su superficie lo que provoca un color oscuro en la plata. Para limpiar este electrodo se sumerge en una solución al 50 % de amoníaco hasta que se vea que el color oscuro haya desaparecido, después se enjuaga con abundante agua Tipo I.

-ELECTRODO COMBINADO de pH MARCA Radiometer.

Electrodo de pH combinado modelo REF201, marca Radiometer.





## B.2.FUENTE DE CORRIENTE PROGRAMABLE.

MARCA KEITHLEY MODELO 2400



Programable de alta precisión y de baja potencia (< 20 W)

Potencia máxima: 20 W, Alcance: 0 A a 1 A, Complianza: 20 V @ 100 mA

Resolución programable: Equivalente a 50 ppm, específicamente: 5  $\mu\text{A}$  @ 100 mA

500 nA @ 10 mA, 50 nA @ 1 mA.

Exactitud ( a 1 año, 23 °C  $\pm$  5 °C, modo *source*): 0.8  $\mu\text{A}$  @ 1 mA, 8.0  $\mu\text{A}$  @ 10 mA

100  $\mu\text{A}$  @ 100 mA.

Coefficientes de temperatura (0 – 18 °C y de 28 – 50 °C): 0.2  $\mu\text{A}/^\circ\text{C}$  @1 mA, 1.5  $\mu\text{A}/^\circ\text{C}$

@10 mA, 15  $\mu\text{A}/^\circ\text{C}$  @100 mA.

Interfaz IEEE 488.1 y completamente programable.

## B.3. CONTADOR UNIVERSAL, MEDIDOR DE INTERVALOS.

MARCA HEWLETT PACKARD MODELO 53131A.



Programable de 9 dígitos de resolución.

Base de tiempo: Oscilador de cristal de 10 MHz con compensación de temperatura (TCXO: *temperature compensated crystal oscillator*).

Medición de intervalo de tiempo: Resolución: 9 dígitos de resolución, equivalentes a 100 ns para una lectura única, sin calcular promedios (*single shot*), de 100 s, Exactitud:

1  $\mu\text{s}$  @ 100s o equivalente a 10 ppb.

Alcance: intervalo Mínimo: < 1 ms, intervalo Máximo: > 100 s

Interfaz IEEE 488.1 y completamente programable desde una PC.

## **B.4. RESISTENCIA PATRÓN.**

### **B.4.1. 100 OHMS.**

MARCA GUILDLINE.

(Para aplicar corrientes pequeñas, hasta 30 mA)

De altas exactitud y estabilidad, para usarse fuera de un baño de aceite, diseñada para funcionar fuera de un baño de temperatura controlada. Valor nominal : 100 ohms  $\pm$  5 ppm.

Estabilidad del valor nominal: 4 ppm durante seis meses y 6 ppm durante doce meses.

Incertidumbre de calibración : 1 ppm @ 23 °C.

Estabilidad del valor nominal respecto a la temperatura :  $\pm$  3 ppm @ 18-28 ° C.

Voltaje de máximo de operación : 2.0 volts, mínimo.

### **B.4.2. 1 OHMS.**

MARCA IET MODELO SRL-1.



(Para aplicar corrientes pequeñas, hasta 300 mA)

Diseñada para funcionar fuera de un baño de temperatura controlada

Valor nominal : 1 ohms  $\pm$  2 p.p.m. Exactitud de calibración 1 p.p.m.

Estabilidad a 12 meses a 2 p.p.m.

Coeficiente de temperatura de Resistencia  $\pm$  1 p.p.m. / °C, Disipación máxima 150 Mw, tensión máxima 0.5 V.

### **B.5. NANOVÓLMETRO.**

MARCA HEWLETT PACKARD MODELO 34420A.



Multímetro digital de 7 ½ dígitos con las siguientes funciones. Tensión, intensidad de corriente, resistencia y temperatura.

Función de medición de voltaje en corriente directa: resolución: 7 ½ dígitos en todos los intervalos.

Exactitud para una lectura de 100 mV: 20 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

Exactitud para una lectura de 1 V: 20 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

Exactitud para una lectura de 2V: 30 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

Función de medición de resistencia: resolución: 7 ½ dígitos en todos los intervalos.

Exactitud para una lectura de 100 ohms: 25 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

Exactitud para una lectura de 1 kohm: 20 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

Exactitud para una lectura de 10 kohm: 20 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

### **B.6. POTENCIÓMETRO (PH-METER).**

MARCA RADIOMETER MODELO PHM240



Medidor de pH de gran precisión, con métodos definidos por usuario para pH, mV. Con intervalos de medición: pH: -9.000 A + 23.00, mV: -1999.9 A + 1999.9, °C -9.9 a +99.9.

Resolución: pH: 0.001, mV: 0,1, °C : 0,1

Exactitud: pH:  $\pm 0.007$  pH después de calibración, mV:  $\pm 0,2$  mV  $\pm 0.1$  de la lectura, °C:  $\pm 0.5$  °C

Entrada de electrodos: Electrodo de vidrio/ combinado, electrodo de referencia (banana), sensor de temperatura.

Entradas/Salidas: Puerto aislado RS232C para conexión de impresora o conector de 9 pins para PC, RS232C para conexión de intercambiadores de muestra, salida para registrador analógico.

## **B.7. BALANZA ANALÍTICA.**

MARCA METTLER TOLEDO MODELO AT261 DELTA RANGE.



Con dos campos de medición  $60 \pm 5$  y  $200 \pm 10$  g con lectura en "display" digital, con sistema de calibración totalmente automático, basado en pesas incorporadas, con activación manual, con test para controlar la sensibilidad, linealización automática, corta aires de vidrio accionado por motor, interfase de datos CL/RS232 BIDIRECCIONAL, (incorporado de serie).

Con doble intervalo de resolución: de 0 a 62g: 0,01 mg, como máximo, de 0 a 205g: 0,1 mg, como máximo.

Linealidad dentro de  $10g \pm 0,03mg$ , como máximo, en el intervalo de 10 a 30 °C.

Para el intervalo de 0 a 62 g: repetibilidad (s) con carga total de 0 a 50 g: 0,02 mg como máximo, repetibilidad de 50 a 200g: 0,05 mg como máximo. Tiempo de estabilización 8 a 12 s, linealidad:  $\pm 0,08$  mg.

Para el intervalo de 200 g: repetibilidad (s) con carga total de 50 a 200 g: 0,05 mg

Tiempo de estabilización 5 a 10 s, linealidad:  $\pm 0,15$  mg, calibración con pesas externas: 200 g. 1ppm = 1/1 000,000 referido a la indicación de peso actual de  $\pm 1$ .

Platillo de: 80 x 80 mm, o 90 mm de diámetro. Sensibilidad: deriva de la temperatura: 10 a 30°C. Requiere 127 VAC  $\pm 5\%$  y 60 Hz. Consumo de energía 15,5 VA máx.

## ANEXO C

### CROMATOGRAFÍA DE GASES

En este anexo se mencionan con amplitud conceptos relacionados a la técnica de cromatografía de gases que fue empleada en el Capítulo IV de este trabajo.

El cromatógrafo de gases tiene un suministro de gas que actúa como fase móvil y tiene medios que controlen y midan la velocidad de flujo. Cuenta con una columna la que está en un termostato. El detector tiene equipo auxiliar asociado con los datos obtenidos del análisis y la manipulación de los mismos.

#### **C.1. El gas acarreador.**

La fase móvil generalmente llamada gas acarreador frecuentemente utilizada es el nitrógeno, pero para la medición de CO<sub>2</sub>, el gas acarreador usado es el helio. Las características físicas del gas tiene influencia sobre la calidad de la separación, este efecto es pequeño y la compatibilidad con el detector es el factor que generalmente controla la selección del gas. La impureza más común en el gas es el agua así como el oxígeno el cual debe evitarse para no causar oxidación en la fase estacionaria ya que las fases usualmente son orgánicos y los productos de oxidación generalmente son volátiles generando ruido en la línea base.

#### **C.2. El horno.**

La columna debe estar revestida de un termostato ya que la cromatografía es muy sensible al cambio de temperatura, esta cambia la velocidad de flujo modificando los tiempos de retención. La temperatura también incrementa la presión de vapor de un componente pudiéndose solubilizar en la fase estacionaria.

Los hornos son pequeños y tiene circulación de aire forzado, tiene termocoples que permite exactitud termostática con temperatura de  $\pm 0,05$  ° C son capaces de calentar a 200 ° C en menos de 10 minutos y enfriar a 50 ° C en 7 minutos

#### **C.3. La columna.**

La columna es empacada con un sólido fino absorbente el cual es cubierto con una capa fina de líquido no volátil (fase líquida estacionaria) 10 g de fase estacionaria y 1 g

de fase líquida estacionaria son requeridos en las aplicaciones más comunes.

La columna empleada en este trabajo fue de Porapak Q capilar de 30 m de longitud 0,530 mm de diámetro interno y 20  $\mu\text{m}$  de espesor.

#### **C.4. Introducción de la muestra.**

El tamaño de las muestras es de menos de 1 mg. La inyección se consigue por medio de insertar una jeringa a través de una goma o septum de silicon. En la inyección la muestra es vaporizada y diluida con gas acarreador y una fracción de mezcla es entregada a la columna.

#### **C.5. Detectores.**

Las características de un detector son las siguientes:

**Sensibilidad.** Es definida como la respuesta por unidad de concentración del analito. Esta determina la pendiente de la gráfica de calibración y la precisión del análisis. No debe confundirse con límite de detección aún cuando están muy relacionados, una alta sensibilidad determina un límite de detección pequeño lo que significa que se pueden medir pequeñas concentraciones de analito.

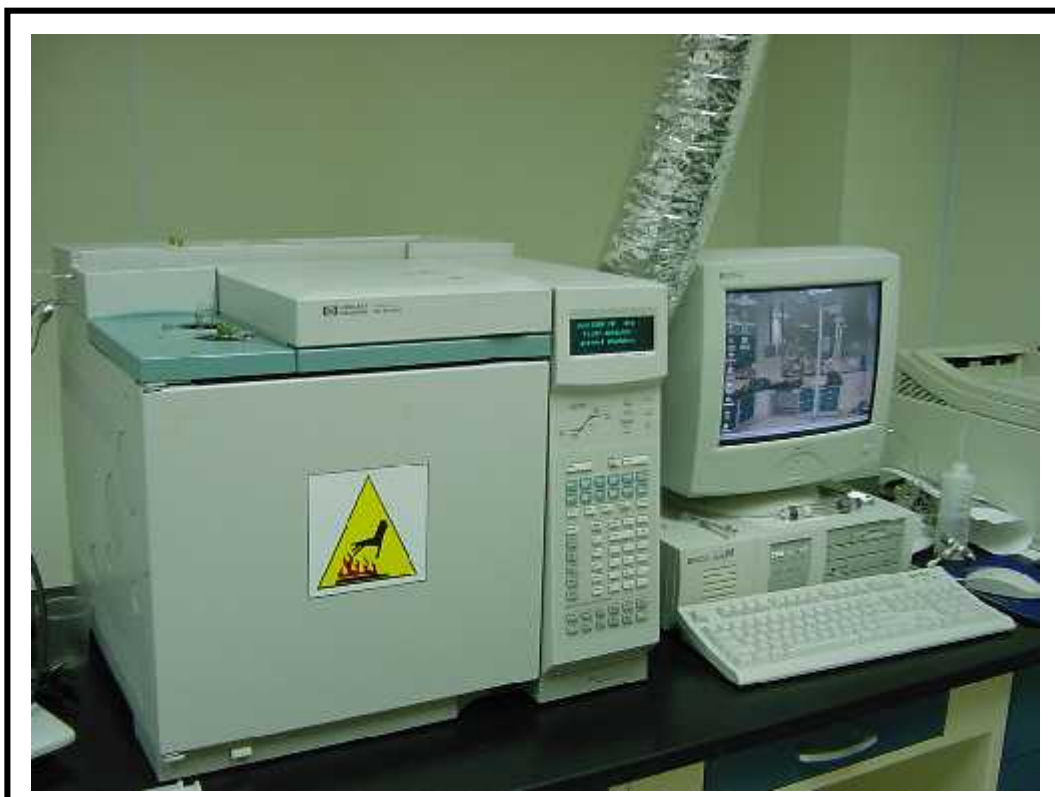
**Estabilidad.** La señal de salida permanece constante con el tiempo dando una señal de entrada constante también. La inestabilidad puede tomar dos formas el ruido y la desviación (drift), los que limitan la sensibilidad del detector.

**Linealidad.** Es el intervalo recto sobre el cual la señal verdaderamente es proporcional a la concentración de analito. Esto se referirá en la linealidad de la curva de calibración, la cual se desea que sea una línea recta.

**Universalidad.** Es la habilidad del detector para detectar todos los componentes de una mezcla.

Para la medición de  $\text{CO}_2$  se emplea el detector de ionización de flama. Este detector emplea un flujo de hidrógeno/flama de aire en el que los compuestos orgánicos eluyen con esta flama y se obtiene un gran número de iones los cuales son atraídos por un colector con un voltaje polarizado. Esto produce una corriente que es proporcional a la

cantidad de muestra en la flama. En la fotografía siguiente se muestra el cromatógrafo de gases empleado en este trabajo.



Fotografía del cromatógrafo de gases empleado en este trabajo. CENAM.



## **ANEXO D**

### **CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN**

En este anexo se muestran los certificados de calibración trazables a patrones nacionales (del CENAM) de los siguientes equipos de medición:

-Nanovoltmetro.

-Medidor de intervalos.

-Resistor patrón.

-Balanza analítica.





























## BIBLIOGRAFÍA

1. Crosby N., Day, J. *et. al.* "Quality in the Analytical Chemistry laboratory". (John Wiley & sons. Chichester, 1995).
2. De Bièvre P. *The key elements of traceability in chemical measurement: agreed or still under debate?*, *Accred Qual Assur*, **5**, (2000), pp. 423-428.
3. De Bièvre P. *Traceability of (values carried by) reference materials.* *Accred. Qual. Assur.* **5** (2000), pp. 224-230.
4. De Bièvre P., Kaarls R., Rasberry S y Reed W., "Metrology and the role of reference materials in Validation and Calibration for traceability of chemical measurements". (NCSL Workshop and Symposium,1995).
5. De Bièvre, P y Taylor, D.P. *Traceability to the SI of Amount of Substance Measurements: From Ignoring to Realizing a Chemist's View.* *Metrología*, **34**,1997, pp. 67-75.
6. De Bièvre, P. y Peiser, H.S. *The reliability of values of molar mass, the factor that relates measurements expressed in two SI base units (mass and amount of substance)*, **34**, *Metrología* (1997), pp.34-59
7. De Bièvre, P., Kaarls, R. Peiser, H.S. *et al.* *Measurement principles for traceability in chemical analysis.* *Accred Qual Assur* **1**(1996), pp. 3-13.
8. Gunzler H., "Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry". (Ed. Springer, Alemania, 1994).
9. Página de Internet de NIST <http://www.nist.gov/traceability/nist%20policy-external.htm>.
10. Richter W., Dube G. *Measurements Standards and the general problem of reference points in chemical analysis.* *Metrología*, **34**, 1997, pp.13-18.
11. Richter, W. *Primary Methods of Measurement in Chemical Analysis.* *Accred Qual Assur* **2**, (1997) 354-359.
12. BIPM. "Besoins Nationaux dans le domaine de la metrologie, Comité International des Poids et mesures". (1ra Sevres Cedex, France; 1998)
13. BIPM. "Comité Consultatif pour la quantité de matière CCQM: Rapport de la 1re session". ( 1ª ed. Sèvres Cedex, France; 1995), pp. 26-32.

14. Pérez A, Mitani, Y. Trazabilidad en las Mediciones Químicas. (Documento interno CENAM, 2001).
15. BIPM. "Vocabulario Internacional de metrología". (Bureau International des Poids et mesures, 1998).
16. Nava H., Pezet F., Hernández I. El Sistema Internacional de Unidades (SI), (Publicación Técnica CENAM CNM-MMM-PT-003. 2ª ed, 1998).
17. NIST. "Guide for the Use of International System of Units (SI)". (NIST publicación especial 811 Ed. 1995).
18. PTB. SI Base Units Definition Development Realization, (Documento Interno del Instituto Alemán de Metrología: Physikalisch Technische Bundesanstalt; 1994).
19. CENAM. 1994-2000, Laboratorios de Metrología en Química, Edificio Q "Establecimiento de la Trazabilidad en las mediciones Analíticas del país", (Libro Blanco, Informe de Transición Gubernamental, Octubre 2000).
20. CENAM. Política de trazabilidad de las mediciones Químicas al SI. (No. 600-AC-P017. 2001).
21. CENAM. Procedimiento Interno sobre de trazabilidad de las mediciones químicas al SI. (600-AP-06-2001).
22. EMA. Política de la entidad mexicana de acreditación, a.c. La trazabilidad de las mediciones (Folleto de la ema, noviembre 2001).
23. M. C., Walsh. Moving from official to traceable methods. Trends in analytical chemistry ,**18**, (1999) p. 616.
24. Taylor, J. Handbook for SRM users. (Publicación especial 260-100. NIST. 1993).
25. Pedrero M., "Métodos analíticos adecuados a su propósito: validación de métodos analíticos" Traducción Libre. (Publicación técnica CNM-600-30. CENAM. 2000).
26. R., Wood, *How to validate analytical methods*. Trends in analytical chemistry **18**, (1999) p. 624.
27. Marinenko, G. "Technical Note". (National Bureau of Standards. US Department of Commerce. Washington, D.C. **45** (1967), pp. 42-53).
28. Pan, X., Shen, y Y., Tang. "CCQM Working Document on Coulometry". NRCCRM. Feb. China, 22, (1998), pp.1-12.



29. Galen, E. "Titrare with electrons". International Laboratory. Green Farms, Sept. Conn. (1981), pp. 30,40,42 y 44.
30. IUPAC, Commission on Electroanalytical Chemistry: Pure Appl. Chem. **45**, (1976) p.127.
31. Koch, W.F., Diehl, H. *Additional Results on the value of Faraday*. Talanta **23**,(1976), pp. 509-512.
32. CENAM. Documento interno de declaración del patrón primario, 2001.
33. CENAM. Medición de ácidos mediante la Titulación Coulombimétrica a corriente constante. Procedimiento Interno 620-AC-P440-2001.
34. Dick, J.G. "Química Analítica". (Editorial Manual moderno S.A. 1979).
35. Jacobsen F., Tandberg, G. A simple coulometric method for the determination of chloride in natural water. Short communications, Analytica Chim Acta. **64**,(1973) pp. 280-283.
36. Koch, W.F., Poe, D.P., Diehl, H. *Location of end points in high precision coulometry*. Talanta, **22**, (1974) pp. 609-611.
37. Lindberg. *Diffusional Titration Errors in Coulometry*, J. Electroanal. Chem. **40** (1972), pp. 265-281.
38. Bishop, E. "Coulometric Analysis". (Vol. IID, Serie Comprehensive Analytical Chemistry. Ed. Elsevier Scientific Co. Holanda. 1975).
39. Pratt, K. Automated, High precision Coulometric Titrations Part I: Engineering and Implementation Analytical Chemica Acta, **289** (1994), pp. 125-134.
40. Pratt, K. Automated, High precision Coulometric Titrations Part II. Strong and weak acids and bases. Analytical Chemica Acta, **289** (1994), pp. 135-142.
41. Swim J., Earps, E. Et al. Constant current coulometric titration of hydrochloric acid. Journal of chemical education. 73, (1996) No.7, julio, pp. 679-682.
42. Taylor J. y Smith S. Precise Coulometric Titration of Acids and bases. Journal research of the national Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry. 63a, No. 2 September October (1959).
43. Página de Internet de PTB <http://www.ptb.de/english/org/3/32/321/321d12.htm>
44. Bockris, J., Conway B., "Yager E. Comprehensive Treatise of Electrochemistry", (Vol. 1. Ed. Plenum Press. Estados Unidos. 1980).

45. Mariassy, M., CCQM working paper on high precision coulometry., Documento Interno: Slovak Institute of Metrology 2000).
46. ASTM. "Standard test Method for On-lines Determination of anions and carbon dioxide in High Purity Water by Cation exchange and degassed cation conductivity". (ASTM D 4519-94, 1999).
47. Jenkins. "Química del Agua". (México, Ed. LIMUSA. 1999).
48. Kern D. The Hydration of Carbon Dioxide. J. of Chem. Ed. **37** (1965), pp. 14-22.
49. Koch, W.F., Poe, D.P., Diehl, H. *Location of end points in high precision coulometry*. Talanta, **22**, (1974) pp. 609-611.
50. Riley T., Tomlinson C., "Principles of Electroanalytical Methods" (ACOL, Jonh Wiley & Sons, Londres 1987).
51. Harris C. D., "Análisis Químico Cuantitativo". (Ed. Grupo Editorial Iberoamerica. 1992).
52. Castro, E. Mercader F. Cuantificación de la Incertidumbre en Mediciones Analíticas, Traducción libre (Publicación técnica CNM-600-33. CENAM. 2000).
53. ISO. International Organization for Standarization. Guide to the expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP, OIML, ISO, ISBN 92-67-10188-9, (1ª ed, ISO, Suiza, 1993).
54. Ellison, R., Rosslein, y Williams, A. EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. (2a ed. EURACHEM/CITAC, Reino Unido, 2000).
55. Maroto A., Boque, J., Riu, F., Rius X., *Evaluating uncertainty in routine analysis*. Trends in analytical chemistry, **18**, (1999) p. 577.
56. Lazos, R, Schmidt W. "Guía para la estimación de la Incertidumbre" (CENAM, 2000).
57. NIST. "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement result". (NIST publicación especial 1997 Ed. 1994).
58. May, W, Parris, R, Beck, C. Et al. Definitions of terms and Modes Used at NIST for Value-Assigments of reference Materials for Chemical Measurements. (Publicación especial 260-136. NIST. 1998).

59. NCSL, "Determining and reporting Measurement Uncertainties". (NCSL, Information Manual, 1994).
60. Radiometer Copenhagen "Coulometric Titration System description" (Documento Interno 1998).
61. Finoly, G. et al: A constant current coulometer for the high precision analysis of uranium. *Fresenius J. Anal. Chem.* **358** (1997), pp. 728-735.
62. Galen, Ewing w., *Coulometric titrimetry. Electrochemistry, past, present.* New Mexico High lands University, Las Vegas, N.M., 87701, USA, Journal General Review ACS Symp. Ser. **390** (1989), pp. 402-16.
63. Harris C. D., "Análisis Químico Cuantitativo". (Ed. Grupo Editorial Iberoamerica. 1992).
64. Hoyle, C.W., Koch, F.W. *An electrode for the Coulometric Generation of hydrogen ion.* *Talanta*, **22**, (1975), pp. 640-653.
65. Hulanicki A, Glab Stanislaw y Jedral W., *Determination of silver error in the coulometric titration of acids in various media.* *Analyst*, **111**, (1986) marzo, pp. 355-358.
66. Marinenko, G, Foley, R. *Absolute determination of the electrochemical equivalent and the atomic weight of zinc I. Method, apparatus and preliminary Experiments.* *Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry.* **79a** (1975), No. 6, Noviembre - Diciembre. pp. 737-745.
67. Marinenko, G, Foley, R. *Absolute determination of the electrochemical equivalent and the atomic weight of zinc II. Final Determination.* *Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry.* **79** (1975), No. 6, Noviembre- Diciembre. pp. 747-758.
68. Pawlowski, W., Jedral, W. y Gierulska, D. *An universal cell for external generation of agents in a coulometric Titration.* *Chem Anal (Warsaw)*, **42** (1997), pp. 101-105.
69. Sawyer D. Y Roberts Julian, "Experimental Electrochemistry for chemists". (Ed. John Wiley & sons. 1974).
70. Koch, W.F, Hoyle, W.C., Diehl, H.: *A high-precision titration of 4-aminopyridine. A value of the Faraday.* *Talanta*, **22** (1975), pp. 717-727.

71. Margolis, S., Sources of systematic bias in the measurement of water by the coulometric and volumetric Karl Fisher methods. *Anal. Chem.* **69** (1997), pp. 4864-4871.
72. NIST. "Use of NIST Standard Reference Materials for decisions on Performance of Analytical Chemical Methods and Laboratories". (Publicación especial del NIST. Enero 1002).
73. Takayoshi Yoshimori, "precise Coulometric Titration, an approach to the highest accuracy". *Reviews in Analytical chemistry. Tel Aviv.* 6,(1982) No.1, pp. 13-48.
74. Taylor R.H., Růzicka J. y Christian G.D. Flow Injection coulometric titrations. *Talanta* 39,(1992) No.3. pp. 285-292.
75. Vassos B., Ewing, G., "Electroquímica Anlítica".( Ed. Limusa. México 1987).
76. Bates, R. Satples B., Robinson R. Ionic Hydration and Single Ion Activities in Unassociated Chlorides at High Ionic Strengths. *Analytical Chemistry*, **42**, (Julio 1970) No. 8, pp. 867-871.
77. Bishop E., Riley, M. Precise coulometric determination of Acids in cells without liquid junction. Part I, II, III y IV. *Analyst*, **98** (Mayo 1973), pp. 305-431.
78. Commission on Electroanalytical Chemistry: *Status of the Faraday Constant as an Analytical Standard*. *Pure Appl. Chem.* **45**, (1976), pp.127-130.
79. Curso CENAM. Buenas prácticas de laboratorio en cromatografía de gases. Área de Metrología de Materiales. CENAM, 2000.
80. Champion Ch, Marinenko G. *Errors in Coulometric Chloride Titrations Due to Photodecomposition of Silver Chloride*. *Anal. Chem.*, **41**, (Enero 1969) p.205.
81. Davis, D. *Electrochemistry and Coulmetric Analysis*. *Anal. Chem.* **46** No. 5 (April 1974), pp.21-27.
82. Kolev, S.D. Van der Linen W. E. *Mathematical modeling and optimization of a coulometric sensor-actuator system based on three dimensional diffusion*. *Anal. Chim. Acta*, **285**,(1994), pp. 247-263.
83. Harrar, J.E. y Pomernacku C.L. Linear and nonlinear system characteristic of controlled-Potential Electrolysis Cells. *Analytical Chemistry*, **45** (1973) No.1 January, pp. 57-79.

84. Hulanicki, W., Jedral, et. Al. Coulometric Titration of small amount of chloride. *Mikrochimica Acta* **1**, (1982), pp. 203-212.
85. Ives, D. Y Janz, G. "Reference Electrodes, Theory and Practice".(Academic Press, Nueva York, 1961).
86. Jennigs, V., Dodson, A., Tedds, G. Use of vitrous carbon as a working electrode in coulometric Titration of potassium hydrogen phtalate. *Talanta* **22**,(1973), pp. 681-684.
87. Lapkowski, M., Strojek, J.W et al. *Minicomputer control of measurements of spectrochemical processes.* *Anal. Chim.* **171**, (1985), pp. 77-87.
88. Koryta, J., Dvorak, J, Kavan, L. "Principles of Electrochemistry".(2a ed. John Wiley & sons. Gran Bretaña. 1987).
89. Liu S., Shen H., Feng, J., Tubino, M. *Gas permeation continuous flow coulometric analysis determination of sulphur dioxide.* *Fresenius J. Anal Chem* **357**, (1997), pp.1045-1049.
90. Luo, J., Olthuis W, y Bergveld, P., Bos, M. Y Van der Linden, W.E. Modelling of coulometric sensor- actuator system based on ISFETs with a porous actuator covering the gate. *Anal. Chim. Acta*, **274**,(1993), pp. 7-23.
91. M., Máriássy Etalón Látkového množstva. (Publicación Interna Slovensky Metrologicický Ústav.1998).
92. Manual de operación: Electronic calibration of the UIC Model 5011 Coulometer. (1996).
93. Manual de RADIOMETER Potenciometro.
94. Manual Mettler Toledo. Practice and Theory of pH measurement. (2000).
95. Marinenko G. Champion, E. Y. "Coulometry" (Technical Note NIST. Vol. 425 1967 pp42-53 Volumen 505, 1969).
96. Marinenko, G. Champion, Ch. Difference between the Inflection point and the equivalence Point in Coulometric Titration of weak Acids.
97. Marinenko, G. On the atomic weight of Gallium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry.* **81A**,(1977) Enero-febrero. pp.1-4.

98. Marinenko, G. Y Champion Ch. High Precision Coulometric Titrations of Boric Acid. Journal research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry. **75 a**, (1971) No. 5, September-October pp. 421-428.
99. Marinenko, G. Y Taylor J. High Precise Coulometric Iodometry. Analytical Chemistry . **39** (Nov.1967), pp. 1968-1971.
100. Marinenko, G. Y Taylor J. Precise Coulometric Titration of Potassium Dichromate. Journal research of the national Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry. **67a**, (No. 5, September-October 1963), pp. 453-459.
101. Mettler Toledo. Guide to pH measurement.(Manual del operario, 2000).
102. Mitchell G.D.,Bell A.A., *Accurate and precise coulometric determination of sulfur dioxide in compressed gas mixtures*. J.Res. Natl Stand. Technol **96**,(1991), pp. 541-546.
103. Mitchell G.D.,Bell A.A., *Development of a Coulometric method for assessing the concentration of ambient levels of CO<sub>2</sub>/air in compressed gas mixtures*. J.Res. Natl Stand. Technol, **96** (1991), pp. 547-550.
104. Navarro, Al. Gutierrez C. *Elimination of oxygen from electrolytes by gas bubbling*. J. Electroanal. Chem., **109** (1980), pp.361-364.
105. Olthuis W., Van der Schoot, B.H., Chavez F. Y Bergveld, P. *A dipstick sensor for coulometric acid-base titrations*. *Sensors and Actuators*,**17** (1989) pp 279-283.
106. Princeton Applied Research, analytical instruments. "Application of Polarography to the Plating Industry" (Nota de aplicación PLAT-2.. (1998), pp. 1-7 ).
107. Tanaka, T. Hotta, K., Yoshimori T. Precise complexometric coulometric titration of Disoudiom Dihydrogen Etylendiamintetraacetate dihydrate and Aluminium. Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (1980), pp. 661-663.
108. Tanaka, T., Marinenko, G.M Koch, W.F., Further developments in the High - Precision Coulometric Titration of Uranium. Talanta. 32, (1985) No. 7. pp. 525-530.
109. Taylor J. Marinenko G. Electrochemical Equivalents of benzoic acid and oxalic acid. NIST. Analytical Chemistry, 40, (1968),No. 11 sep pp. 1645-1651.

110. Stock J. "Amperometric Titrations". (Robert E. Krieger Publishing Company, Huntington, New York, 1975).
111. Yoshimori, T., Tanaka, T., Ogawa, M. Y Horikoshi T. Purification of potassium dicromate and its assay by precise coulometric titration. *Analytica Chimica Acta*, 63, (1973), pp. 351-357.
112. Procedimiento Interno. Operación cromatógrafo de gases. Recomendaciones Generales. 630-AC-P.010. CENAM.1995.
113. Procedimiento Interno. Operación de encendido de un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama. 630-AC-P.009. CENAM. 1995.
114. Procedimiento Interno. Preparación, Instalación y Operación de columnas para cromatografía de gases en puertos de inyección para columnas empacadas en los cromatógrafos de gases HP6890. 630-AC-P.075. CENAM. 1999.
115. Procedimiento Interno. Programa de Entrenamiento del Nuevo Personal asignado a cromatografía de Gases. 630-AC-P.017. CENAM. 1999.
116. Ramette, R.W., harris, R.Z., Bengali, A.A. y Noll, R.J. *Redox reaction rates using potentiostatic coulometry*. *Anal. Chem.*, **59**, (1989), pp. 154-156.
117. Spohn, U., Nagy G., y Pungor, E., Gas diffusion membrane separation in triangle-programmed coulometric titrations. *Anal. Sciences*, 2, (1986), pp. 431-437.
118. Trejo, G. Rojas, A., Ramírez Ma. T. Diagramas de zonas de predominio aplicados al Análisis Químico. UAM. (1995).
119. Jennings. "Analytical Gas Chromatography". (Academic Press, 1998).
120. Gaspar, G. " Gas Chormatography Courses" J&W Technical Support Office, 1994.





---

# I. GENERALIDADES.

---

## **I.1. Trazabilidad hacia el Sistema Internacional en las mediciones químicas: trazabilidad en las mediciones de la cantidad de sustancia.**

Con el aumento de la globalización de las actividades humanas, la comparabilidad de los resultados de las mediciones se ha convertido en un tema de discusión importante debido a que ésta requiere de trazabilidad a referencias comunes [1-4].

El tema de trazabilidad es un tema reciente en el que se ha puesto gran atención por diversas instituciones a nivel internacional y la trazabilidad en química analítica no es la excepción [5-7]. Ejemplo de ello es la fundación de organizaciones como EURACHEM (A Focus for Analytical Chemistry in Europe) y CITAC (Cooperation on International

Traceability in Analytical Chemistry) que tienen el objetivo común de apoyar la trazabilidad en el área de química, en particular en la comparabilidad de las mediciones analíticas para la medición de la cantidad de sustancia [1,5,9-10].

La trazabilidad de los resultados de medición requiere de comparabilidad a referencias comunes y mundialmente aceptadas. En consecuencia, la comparabilidad en todo el mundo requiere de la trazabilidad de los resultados de las mediciones al Sistema Internacional de Unidades, abreviado por las siglas SI, que es el marco de referencia internacional más importante [11-13].

El SI contiene las cantidades físicas que se organizan en siete magnitudes base que se presentan en la Tabla I.1, de ellas la última magnitud establecida (en 1971) fue la cantidad de sustancia con el mol como su unidad base [6,14-18].

**Tabla I.1. Magnitudes base y unidades de medición del SI.**

<b>Cantidad física</b>	<b>Símbolo para la magnitud</b>	<b>Nombre en el SI</b>	<b>Símbolo en el SI</b>
Longitud	L	metro	m
Masa	M	kilogramo	kg
Tiempo	T	segundo	s
Corriente eléctrica	I	ampere	A
Temperatura	T	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	n	mol	mol
Intensidad luminosa	I <sub>v</sub>	candela	cd

La materialización de las unidades del SI son los patrones de medición y están resguardados como los patrones nacionales de medición de cada país en los institutos nacionales de metrología respectivos. El enlace entre el establecimiento del patrón y el

SI se establece generalmente por medio de métodos primarios de medición, es decir, métodos únicos que no necesitan ninguna referencia a otro patrón de la misma magnitud [10-11].

Según el Vocabulario Internacional de los Términos Básicos y Generales en Metrología (VIM) [15], la trazabilidad se define como:

*“Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, tal que éste puede ser relacionado a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas ellas incertidumbres determinadas.”*

Un ejemplo es la trazabilidad de las mediciones de masa en donde existe un proceso de comparaciones empleando masas que son trazables al prototipo Internacional en Sèvres, Francia. Es decir, la trazabilidad se logra al comparar ininterrumpidamente “artefactos” [5], cuyo origen fue un patrón primario [1-5,10].

A diferencia del ejemplo anterior, la trazabilidad en química no es tan simple, ya que no se puede comparar “artefactos”. Este tema ha sido motivo de discusión en los organismos internacionales por varios años [2-8].

Así mismo la medición de la cantidad de sustancia abarca un campo extremadamente amplio que va desde la determinación de las sustancias simples hasta los materiales de matriz compleja, razón por la cual la disponibilidad de patrones de medición para todas las clases de mediciones no es suficiente [4,10-11].

Por lo tanto para lograr la trazabilidad al SI, en la amplia gama de mediciones relacionadas al campo de la química, el Área de Metrología de Materiales del Centro Nacional de Metrología (CENAM), basándose en la propuesta de Richter y Dube [10], ha adoptado una política de trazabilidad que consta de cuatro mecanismos, los cuales

se muestran de forma gráfica en la Figura I.1 [14,19-23] y son explicados en los párrafos subsecuentes.

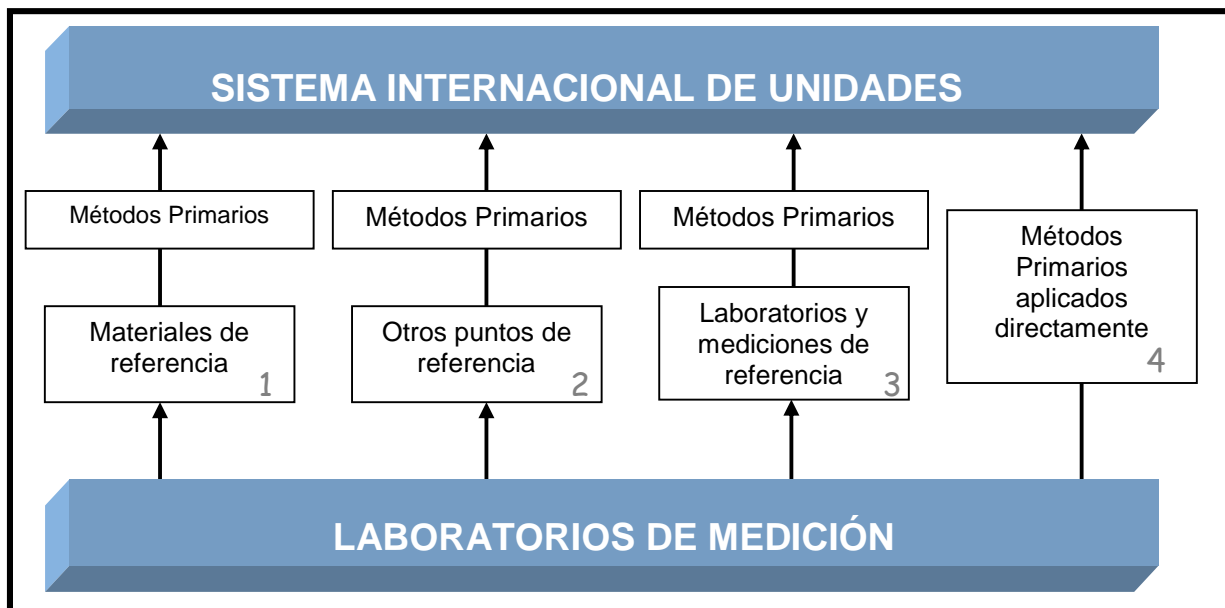


Figura I.1. Formas prácticas de trazabilidad en las mediciones químicas.

De ellas, la ruta de trazabilidad más frecuentemente usada es la de los materiales de referencia (1). Algunos materiales de referencia pueden tener valores trazables al SI; esto abre la posibilidad de establecer una cadena de trazabilidad completa desde el laboratorio de campo hasta los valores de las unidades del SI. Un ejemplo de ello, son los materiales de referencia primarios que juegan un papel clave en el análisis químico como las mezclas de gases y las sustancias de alta pureza, entre otros [10,14].

En la mayoría de las mediciones químicas, los materiales de referencia certificados trazables al SI son los mejores puntos de referencia disponibles hasta el momento. Estos materiales han sido el medio de lograr mediciones confiables a costos razonables y al mismo tiempo se encuentran disponibles para una gran población de usuarios [3,4,9].

La segunda ruta de trazabilidad hace uso de nuevos desarrollos para crear puntos de referencia confiables para las mediciones químicas cuando el problema no puede resolverse con los materiales de referencia (2). Un ejemplo de esta ruta es un

espectrómetro de ultravioleta (UV) patrón que sirve como referencia para la medición de ozono en el aire a nivel superficial [10,14].

La tercera ruta de trazabilidad es necesaria en todos los casos donde las dos primeras no son aplicables (3). Los laboratorios de referencia, los cuales poseen competencia y trazabilidad demostrada al SI emplean métodos de medición validados. Así mismo, poseen una amplia experiencia que permite desarrollar mediciones específicas que juegan un importante papel para el establecimiento de la trazabilidad en las mediciones químicas [10,23-26].

La cuarta ruta, ejemplifica los casos en los cuales un laboratorio químico es capaz de establecer un vínculo directo entre un problema de medición química y el SI por medio de un método primario (4). El establecimiento de un método primario no es una tarea sencilla toda vez que se requiere un estricto cumplimiento de la definición del método primario así como la demostración de las capacidades de medición mediante la participación en intercomparaciones nacionales e internacionales [8,10-15].

El análisis del esquema presentado, muestra, que para la mayoría de las mediciones químicas, la trazabilidad se obtiene a partir de dos elementos: los métodos primarios de medición química y los materiales de referencia.

De esta manera, el siguiente esquema (Figura I.2) muestra el mecanismo de trazabilidad en las mediciones químicas por medio de los métodos primarios y de los materiales de referencia certificados [14,19-20].

En la parte superior de la Figura I.2, se encuentran los métodos primarios (1) que los laboratorios nacionales de metrología establecen. A partir de ellos se obtienen los materiales de referencia primarios que pueden ser empleados en métodos de transferencia (2) para producir materiales de referencia ya sea de matriz simple o compleja. Los métodos de transferencia para este esquema ejemplifican todos los métodos que requieran de una comparación a un material de referencia primario. La

parte final del eslabón está constituida por los laboratorios que analizarán muestras problema (3). El valor de la incertidumbre va en aumento conforme se avanza hacia abajo en el esquema presentado en la Figura I.2. Cabe mencionar que debido al elevado número de análisis que se realizan diariamente en los laboratorios (3) resultaría incosteable el uso de materiales de referencia certificados para todos y cada uno de estos análisis. Sin embargo, en algunos casos, estos laboratorios llegan a preparar materiales de referencia de trabajo [8] a partir los materiales de referencia certificados.

Este procedimiento asegura la trazabilidad de las mediciones químicas que realice el laboratorio siempre y cuando se sigan las recomendaciones establecidas por el productor del material de referencia certificado empleado y las buenas practicas de medición y de laboratorio [6,8,10].

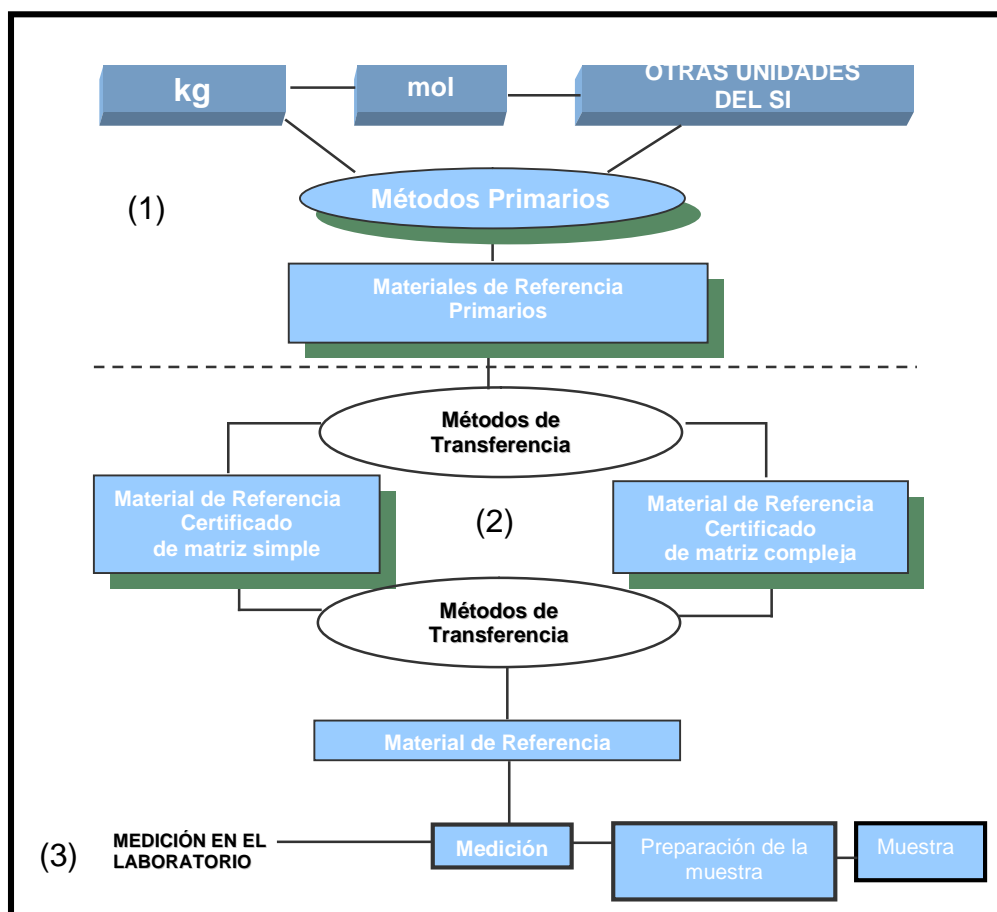


Figura I.2. Trazabilidad en las mediciones químicas por medio de Materiales de Referencia.

## **I.2. Métodos primarios para cantidad de sustancia.**

Como se ha discutido brevemente, los métodos primarios se encuentran a la cabeza de la cadena de trazabilidad y son empleados para la determinar el valor de la magnitud física correspondiente a un patrón primario de medición.

En 1993, el Comité Consultivo para la Cantidad de la Materia (CCQM) fue establecido por el Comité Internacional de Pesas y Medidas (CIPM) como un organismo responsable por todos los aspectos relacionados a la exactitud de una medición química y su trazabilidad al SI. Este comité también coordina las actividades realizadas en el campo de la metrología en química y proporciona recomendaciones relacionadas a la unidad de magnitud del sistema internacional correspondiente [8,10-15].

En la primera reunión del CCQM, en el año de 1995, fueron propuestas las definiciones de método primario de medición y material de referencia primario. Estas definiciones proporcionan lineamientos claros para establecer esquemas de trazabilidad en mediciones químicas de una manera similar a la de las demás magnitudes del SI [13].

A continuación se presenta la definición de método primario de medición de acuerdo al CCQM [13]:

*“Es aquel método que tiene la más alta calidad metrológica, cuya operación puede ser completamente descrita y comprendida y para el cual, sus fuentes de incertidumbre han sido rigurosamente analizadas y valoradas; los resultados del método deben poder ser expresadas en términos del SI sin necesidad de hacerse referencia a algún patrón de medida de la misma propiedad”.*

Los términos “definitivos” y “absolutos” generalmente se emplean para caracterizar métodos en análisis químico que reúnen los requisitos básicos de un método primario de acuerdo con la definición de CCQM. Lo que esta definición agrega es el requisito de que el método posea la más alta calidad metrológica, esto significa que debe dar

resultados con la menor incertidumbre en el campo de medición dado y con una validez a largo plazo del resultado [2-3,8].

De acuerdo a la definición de CCQM hay pocos métodos analíticos que tienen el potencial para ser usados como métodos primarios, éstos son: Gravimetría, Titulación, Dilución Isotópica con espectrometría de masas (IDMS), Depresión del punto de congelación y Coulombimetría [10-13].

### **I.2.1. Titulación Coulombimétrica.**

La titulación coulombimétrica es un método primario de particular importancia ya que la cantidad de sustancia es directamente determinada por una corriente eléctrica y mediciones de tiempo de una reacción electroquímica. No se requieren referencias a sustancias puras específicas, en lugar de ello, la referencia es hecha a la cantidad de sustancia de electrones empleando la constante de Faraday. El valor actual de la constante de Faraday ( $96485,3 \pm 0,3 \text{ C eq}^{-1}$ ), es lo suficientemente exacto como para que cualquier determinación coulombimétrica lo sea también. La ecuación general de medición es la siguiente [27-29].

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

En esta ecuación  $n_{\text{Analito}}$  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 ( $\text{eq mol}^{-1}$ ) y  $F$  la constante de Faraday ( $96485,306 \text{ C eq}^{-1}$ ) [27-31].

El método, entonces, está completamente establecido y entendido. Se requieren patrones de corriente eléctrica, de masa y de tiempo pero, no es necesario un patrón de la cantidad de sustancia a ser determinada [10-13], ésta se obtiene de forma indirecta a través del empleo de la Ecuación I.1.



La Figura I.3 muestra un diagrama que relaciona los patrones mencionados anteriormente. En ella podemos observar que la carga eléctrica se relaciona a dos magnitudes fundamentales: el tiempo y la intensidad de corriente y que al relacionarla con la constante de Faraday se obtiene directamente la cantidad de sustancia [32-34].

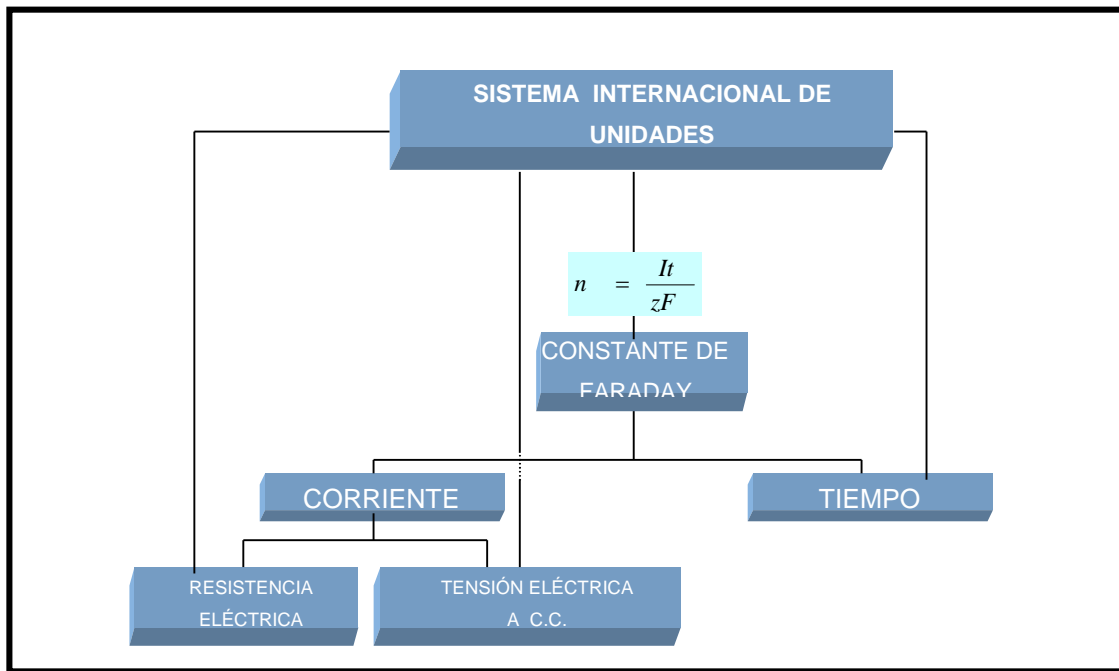


Figura I.3. Relación de Coulombimetría con el SI.

Un requisito importante es que la corriente medida esté únicamente relacionada con la reacción considerada. De este modo los procesos de contribución de corrientes parásitas deben evitarse, lo que restringe severamente la aplicación del método a sistemas simples, por ejemplo a la medición de pureza de sustancias [28,32-37].

La coulombimetría en el análisis químico para fines metrológicos de certificación de materiales de referencia primarios, se lleva a cabo en dos variantes: la coulombimetría a *potencial controlado* y la coulombimetría a *corriente controlada* [27,34].

En la Coulombimetría a potencial controlado, como su nombre lo indica, se mantiene el potencial del electrodo constante y se mide la corriente, que disminuye exponencialmente. Este método ha sido desarrollado para establecer la pureza

estequiométrica del oro, la plata, los elementos de la familia del platino, los elementos de la familia del actinio y algunos elementos en disolución [38].

Por otro lado, en la Coulombimetría a corriente constante, también llamada titulación coulombimétrica, se mantiene una corriente constante mediante la cual una sustancia es reducida u oxidada [27-29].

La coulombimetría a corriente constante es llamada titulación coulombimétrica ya que, al igual que cualquier titulación, se requiere de un titulante que reaccione con la muestra hasta alcanzar el punto de equivalencia. En las titulaciones coulombimétricas el titulante no es agregado sino que se genera electrolíticamente [27,39-42].

Algunos autores definen a la titulación coulombimétrica como una titulación con electrones, que constituyen un titulante universal [29]. Con este concepto la titulación coulombimétrica puede ser representada gráficamente con una bureta en la que el titulante (electrones) se genera al aplicar una corriente eléctrica en un tiempo determinado mediante equipos de alta precisión y exactitud. En lugar de un matraz en donde se lleva a cabo la reacción se tiene una celda electroquímica [32-33]. Este símil se representa de forma gráfica en la Figura I.4.

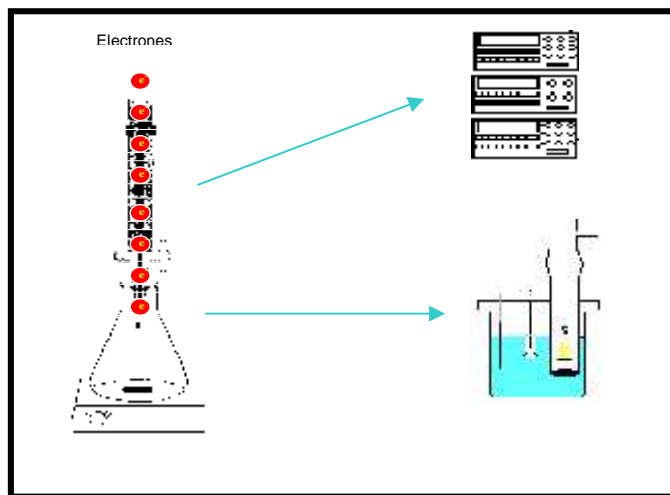


Figura I.4. Semejanza de las titulaciones volumétricas con las titulaciones coulombimétricas.

### I.3. Impacto económico.

Hasta el momento una gran cantidad de materiales de referencia primarios sólo pueden conseguirse mediante su importación a un costo elevado, por este motivo, la implantación del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica ayudará a la economía del país evitando la importación de algunos materiales de referencia, coadyuvando a la competitividad industrial y al hacer confiable cada medición química [19,32,33].

El Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica se utilizará para la certificación de pureza de 13 Materiales de Referencia Primarios que sirven de base para mediciones de titulación. Estos materiales se presentan en la Tabla I.2 y están clasificadas según el tipo de titulación en el que participan [32,33].

Tabla I.2. Disoluciones de referencia y sustancias químicas que son posibles certificar mediante la Titulación Coulombimétrica.

Material de Referencia Primario	Presentación	Referencia a
Tri-hidroximetil-amino metano $((HOCH_2)_3CNH_2)$	Sal	Acidimetría
Bicarbonato de Sodio $(Na_2CO_3)$	Sal	"
Carbonato de Calcio $(CaCO_3)$	Sal	"
Biftalato de Potasio $(KHC_8H_4O_4)$	Sal	Alcalimetría
Ácido Clorhídrico $(HCl)$	Solución	"
Ácido Sulfúrico $(H_2SO_4)$	Solución	"
Ácido Oxálico $(C_2H_2O_4)$	Sal	"
Ácido Benzoico $(C_7H_6O_2)$	Sal	"
Cloruro de Potasio $(KCl)$	Sal	Argentometría
Cloruro de Sodio $(NaCl)$	Sal	"
Dicromato de Potasio $(KCr_2O_7)$	Sal	Reductometría
Trióxido de Arsénico $(As_2O_3)$	Sal	Oxidimetría
Ácido disódico (etilenodinitrilo)		
tetraacético $(C_{10}H_{14}N_2 Na_2O_8)$	Sal	Complexometría

Es importante mencionar que estos compuestos han sido seleccionados por las siguientes razones: por ser las sustancias que tienen una eficiencia de corriente en la reacción del 100% [32,33], por establecer la trazabilidad a una amplia variedad de mediciones analíticas y asegurar la calidad, por que son identificadas en la bibliografía y en las Normas Oficiales Mexicanas como los materiales de referencia requeridos para llevar a cabo dichas mediciones y por ser aquellos materiales de referencia que otros institutos metrológicos internacionales han identificado como primarios [19,32,33].

#### **I.4. Carta de trazabilidad.**

Los materiales de referencia primarios que se han mencionado en la Tabla I.2 se relacionan a una gran cantidad de mediciones químicas. Esta relación puede representarse con el empleo de una carta de trazabilidad. Esta carta se presenta en la Figura I.5 y ha sido ideada en el CENAM basándose en las políticas de trazabilidad del área de Materiales y en los documentos internacionales sobre trazabilidad [2-8].

La carta está constituida por valores unidos por operaciones llamadas mediciones, en donde se establece una secuencia valor-medición-valor-medición-valor, etc, hacia un valor conocido. La representación de los valores se hace empleando rectángulos y las mediciones se representan mediante óvalos, unidos ambos con flechas.

La carta representa una secuencia de comparaciones que inicia con el contenido de cantidad de sustancia (mol) de un material de referencia certificado por titulación coulombimétrica. A partir de estos materiales se pueden realizar diversas titulaciones que se han clasificado en seis tipos de acuerdo a las clasificaciones convencionales en química analítica, estos tipos de titulaciones se encuentran indicados en los seis rectángulos de la parte superior de la tabla. Los rectángulos que preceden a estos seis tipos de titulación se refieren a diversas sustancias que pueden ser medidas mediante titulación (representadas por óvalos) que como consecuencia de las diferentes comparaciones, son trazables al SI.

**Figura I.5. Carta de trazabilidad de las sales de coulombimetría**

## **I.5. Objetivo e hipótesis del trabajo.**

El objetivo general de este trabajo es: el establecimiento y la optimización del Sistema primario de Titulación Coulombimétrica en el CENAM.

El presente trabajo se enfoca a la optimización del sistema con la consecuente caracterización de las fuentes de incertidumbre para el HCl 0,01N.

Las hipótesis que para este trabajo se han sugerido, son las siguientes:

1. Las fuentes de incertidumbre para la titulación del HCl que presentan mayor influencia son las fuentes denominadas fisicoquímicas, tales como la influencia del dióxido de carbono disuelto, la difusión y las pérdidas mecánicas.
2. De estas fuentes, la mayor contribución a la incertidumbre se debe a la presencia de dióxido de carbono disuelto.

Es relevante destacar que esta información no existe en la literatura por lo que el estudio de las fuentes de incertidumbre es producto de un análisis de cada fenómeno en particular.

---

# II. IMPLEMENTACIÓN.

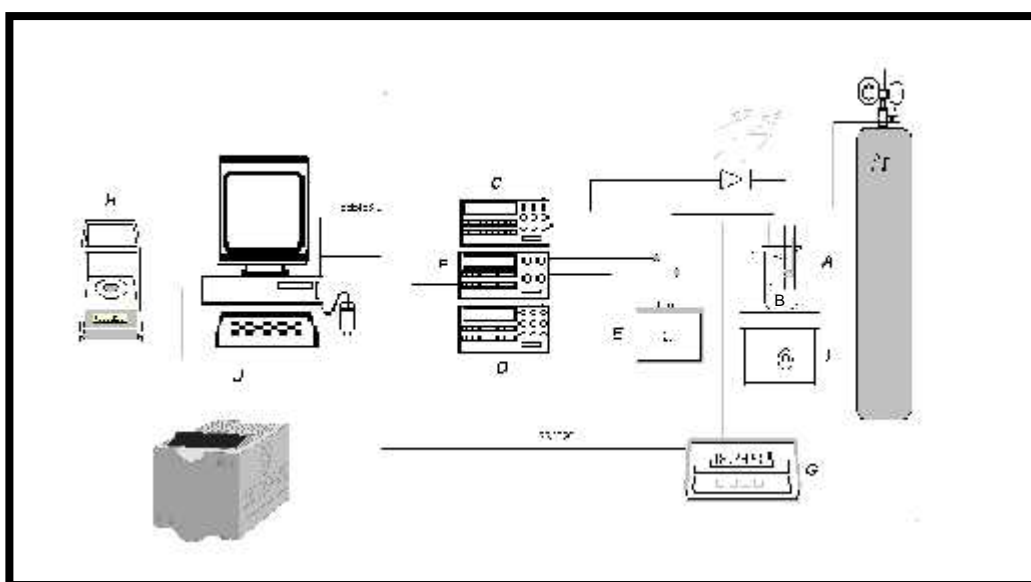
---

## **II.1. Implementación del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica en el CENAM.**

El trabajo desarrollado en el CENAM sobre metrología en química está estrechamente relacionado a la creación del CCQM y desde hace algunos años se comenzaron las acciones para establecer métodos primarios [19-21]. Uno de los primeros sistemas en ser establecidos es el Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica [32]. Este sistema, al igual que la mayoría de los sistemas primarios en CENAM, se desarrolló en dos etapas: la primera etapa (1998-1999) consistió en el desarrollo de la infraestructura, adquisición de equipos de medición y formación de recursos humanos y la segunda etapa (2000-2001) que consistió en el establecimiento del método y su optimización.

La formación del personal encargado de las titulaciones Coulombimétricas se realizó mediante la estancia de tres meses en el instituto alemán de metrología: Physicalisch Technische Bundesanstalt (PTB) [43]. A pesar de que el sistema de coulombimetría de este instituto era reciente y estaba enfocado a medir la concentración del HCl empleado en el Sistema Primario de pH, el entrenamiento permitió observar el procedimiento de medición, así como definir los equipos y los accesorios indispensables para establecer el sistema en nuestro país.

Con base en el entrenamiento, la experiencia de otros metrologos entrenados en el Instituto de Estándares y Tecnología de Estados Unidos (NIST) y en los artículos del tema, se diseñó el Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica, el cual se representa en el diagrama siguiente (ver Figura II.1) [32-33].



**Figura II.1. Componentes del SPTC.**  
 A) CELDA ELECTROQUÍMICA, B) ELECTRODOS, C) FUENTE DE CORRIENTE PROGRAMABLE , D) RESISTOR PATRÓN,  
 E) NANOVÓLTMETRO, F) CONTADOR UNIVERSAL, MEDIDOR DE INTERVALOS, G)POTENCIÓMETRO,  
 H) BALANZA ANALÍTICA, I) PARRILLA DE AGITACIÓN MAGNÉTICA, J) COMPUTADORA

La descripción de la celda electroquímica se presentan a continuación y las características de los equipos eléctricos se presentan en el Anexo B y los certificados de calibración en el Anexo D de este trabajo.



### **II.1.1. Celda del sistema.**

La definición de la celda del sistema fue una parte muy importante. Debido a que la adaptación de una celda comercial presentó dificultades, como por ejemplo la contaminación de las tapas plásticas. Se decidió, entonces, solicitar la construcción de diferentes celdas de vidrio de borosilicato, con sus respectivas tapas fabricadas de teflón.

Inicialmente se tenía referencia de varias clases de celdas electroquímicas con un principio similar: la separación del compartimiento anódico del catódico mediante filtros de vidrio poroso. CENAM decidió probar varios tipos de celdas para establecer la más adecuada para el sistema primario de México.

La prueba de cada una de las celdas consistió en un análisis cualitativo de sus características, las cuales consistían principalmente en los siguientes requisitos:

- Volumen adecuado.
- Aislamiento del cátodo y el ánodo para evitar contaminación de los productos de reacción en el ánodo.
- Hermeticidad para evitar la pérdida de muestra.
- Facilidad de ensamble.
- No frágil.

A continuación se muestra un resumen de las celdas probadas y las desventajas y ventajas que se encontraron en cada una de ellas.

#### **II.1.1.1. Celda con unión hembra-macho.**

Inicialmente se probó con una celda horizontal de vidrio, que en lugar de tener una unión roscada intermedia tenía una unión con una junta esmerilada hembra-macho. En

el tubo intermedio de la celda existían tres discos porosos tal y como lo muestra la Figura II.2.



**Figura II.2. Fotografía de la celda horizontal con unión hembra-macho (CENAM).**

Esta celda presentaba algunas desventajas como la dificultad de llenar los compartimientos intermedios y la presencia de fugas, lo que hizo que se buscaran otros tipos de celda.

#### **II.1.1.2. Celda con unión roscada.**

A fin de mejorar la unión intermedia y de hacer más sencillo el llenado de los compartimientos internos se optó por un nuevo sistema en el que una unión roscada estaba al inicio del compartimiento catódico tal y como se muestra en la fotografía de la Figura II.3.



**Figura II.3. Fotografía de la celda horizontal con unión roscada (CENAM).**

Este tipo de celda es muy sencilla de ensamblar pero tiene la gran desventaja de no ser hermética, por lo que una gran cantidad de disolución y de muestra se pierde en dicha unión intermedia.

### **II.1.1.3. Celda horizontal.**

Una celda que no presentaba fugas fue la celda horizontal tipo NIST [39-40], esta celda a pesar de tener respaldada en literatura su funcionalidad, no resultó práctica en CENAM debido a su fragilidad y su difícil manipulación. Así mismo el diseño requería de líneas de vacío y de presión de gas inerte para llenarse y limpiarse con sistemas automáticos que requerían de una inversión mayor a la presupuestada. La celda construida de este tipo se presenta a continuación en la Figura II.4.



**Figura II.4. Fotografía de la celda horizontal.**

### **II.1.1.4. Celda vertical.**

La literatura informa de una celda de forma horizontal que produce resultados confiables [39]. Esta celda fue construida y probada en nuestro laboratorio y desde un inicio este diseño de celda mostró diversas ventajas tales como las siguientes:

- Fácil lavado y ensamblado.
- Poca ocupación de espacio.
- No frágil.
- De volumen adecuado.

La celda vertical y las partes de las que la componen se muestran en la Figura II.5. La celda coulombimétrica (E) incluye una celda de vidrio que consiste de dos medias celdas: una media celda catódica y una media celda anódica.

En la media celda catódica (D) se encuentra la media celda anódica (C), la media celda anódica se compone a su vez de dos tubos de vidrio, el de menor diámetro (A) insertado en el otro (B), los cuales tienen en la parte terminal un disco de vidrio sinterizado de abertura de poro fina que sirven de membranas permeables entre el electrolito del ánodo y del cátodo.

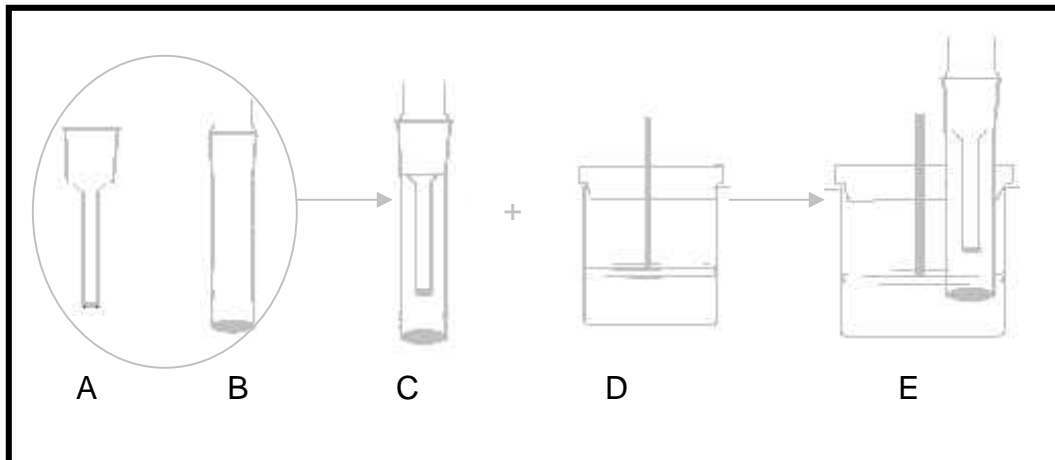


Figura II.5. Celda del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica.

La separación de los compartimientos es necesaria para asegurar que la eficiencia de las reacciones sea total, ya que se evita que los productos de la reacción electroquímica compitan con la muestra. Un ejemplo es la formación del cloruro de plata en el ánodo que se produce en la neutralización del HCl. A pesar de que el cloruro de plata es muy poco soluble, existe un pequeño coeficiente de solubilidad que justifica que si los dos electrodos no estuvieran aislados uno de otro, existiría un consumo parásito de la carga que ha sido aplicada para el ácido en medición.

En la figura siguiente (Figura II.6), se presenta una fotografía de las celdas del SPTC, ambas tienen el mismo principio de construcción y sólo difieren en el volumen.

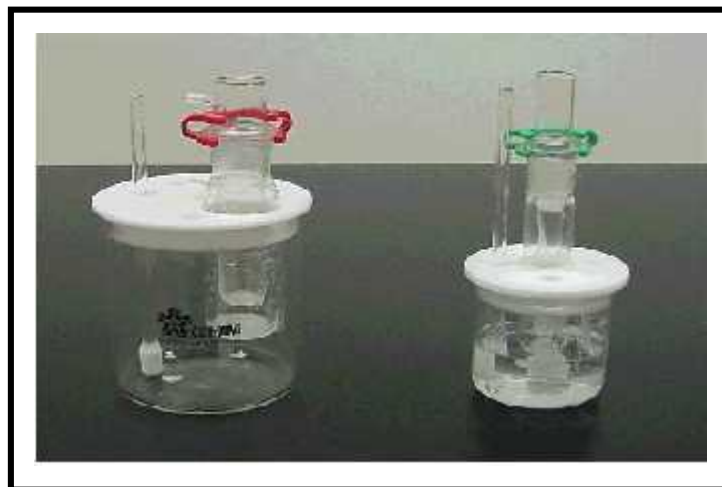


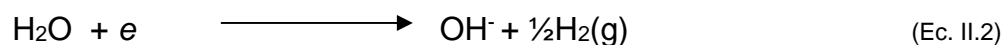
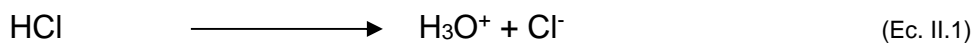
Figura II.6. Fotografía de la Celda del SPTC.

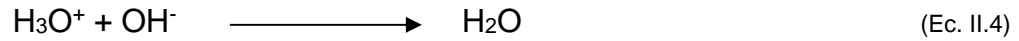
## II.2. Medición con el SPTC.

### II.2.1. Titulación de ácido clorhídrico.

Existen diferentes sustancias lo suficientemente puras para emplearse como referencia en la optimización del sistema. El CENAM contaba con un material de referencia secundario de HCl que había sido certificado por titulación gravimétrica- potenciometría y debido a la similitudes con las titulaciones coulombimétricas fue elegido para optimizar el sistema.

El HCl es un ácido fuerte que está completamente dissociado como lo muestra la Ecuación II.1; durante la titulación coulombimétrica se verifica la reacción mostrada en la Ecuación II.4, que es la neutralización del ácido para formar una nueva molécula. Las Ecuaciones II.2 y II.3 son las reacciones que se verifican en el cátodo y en el ánodo respectivamente [40,42].





El HCl es un ácido fuerte, totalmente dissociado y reacciona con el ion oxhidrilo que se ha formado por el paso de corriente a través de los dos electrodos [44]. Este proceso está representado en la Figura II.7.

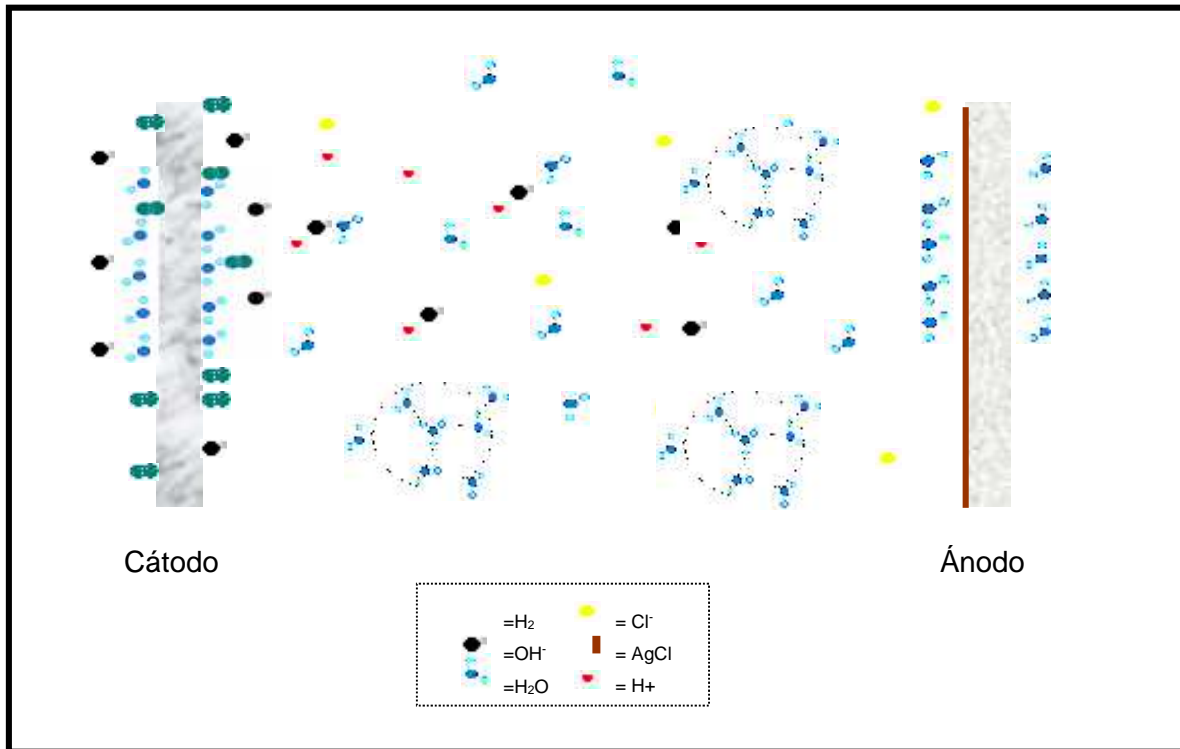


Figura II.7. Esquematación de la neutralización del HCl.

## II.2.2. Procedimiento de medición.

Desde el establecimiento del sistema se ha desarrollado una metodología para la medición de sustancias con el SPTC, misma que ha ido mejorando con base en la experiencia adquirida [33]. Los pasos involucrados en esta metodología se resumen en el diagrama de flujo que presenta la Figura II.8 y que se describen en los párrafos siguientes.

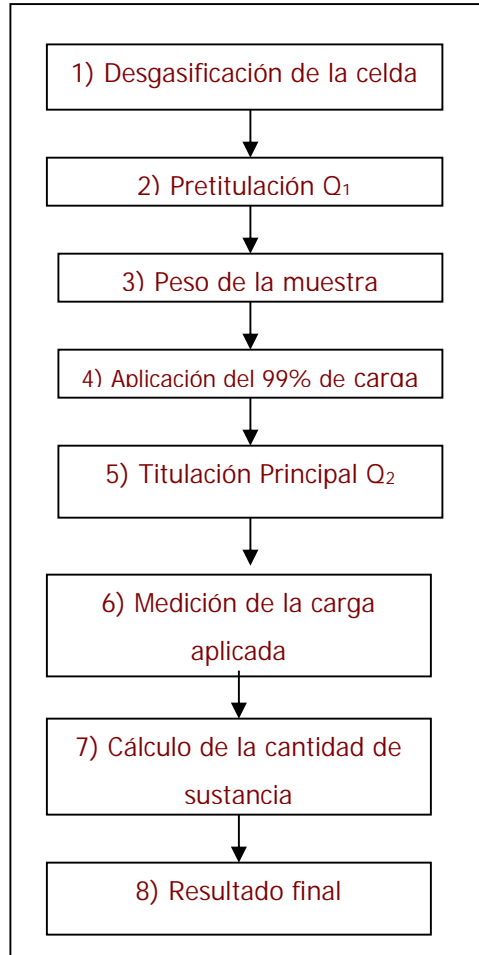


Figura II.8. Pasos de la medición con el SPTC.

### II.2.2.1. Desgasificación del electrolito soporte.

Es necesario desgasificar el electrolito soporte empleando algún gas inerte de alta pureza como puede ser el argón o el nitrógeno con el fin de eliminar gases disueltos en él. Estos gases principalmente el oxígeno y el dióxido de carbono afectan las titulaciones coulombimétricas al participar en reacciones electroquímicas y consecuentemente al emplear carga que estaba destinada únicamente para la muestra [40,42,45].

En las titulaciones coulombimétricas de ácido-base la existencia del  $\text{CO}_2$  en la disolución ocasiona resultados erróneos; esto se debe a que el  $\text{CO}_2$  al disolverse se transforma en el ácido carbónico que interviene en la reacción de neutralización que se

está llevando a cabo [46-48]. Por ello, diversos documentos referentes a la coulombimetría establecen la desgasificación con gases inertes como el nitrógeno o el argón previo a iniciar el trabajo y un flujo constante del gas durante todo el tiempo de titulación con el fin de evitar que el CO<sub>2</sub> o el oxígeno del ambiente influyan en la reacción [40,42,45]. El flujo del gas inerte se mantiene constante a fin de evitar la contaminación posterior con los gases del medio.

En sistemas automatizados el gas inerte cumple una doble función, la desgasificación y para llevar a cabo el proceso de evacuación y llenado de la celda necesarios para la titulación. La inyección del gas se realiza con válvulas controladas por un sistema de cómputo [40-41]. Sin embargo, cuando se tiene un sistema semiautomático es suficiente tener una línea de gas conectada a la celda del sistema y burbujear la celda. El tiempo ideal de desgasificación debe ser establecido para cada sistema llevando a cabo algunas pruebas preliminares.

La desgasificación con el gas inerte se ve complementada con el uso de una agitación eficiente empleando un agitador magnético.

En el SPTC del CENAM la desgasificación del electrolito soporte se realiza con gas argón ultra puro.

### **II.2.2.2. Pretitulación.**

La titulación es la etapa previa a la titulación de la muestra y es similar a la titulación del blanco en las titulaciones volumétricas. El objetivo de esta titulación consiste en obtener un valor de carga correspondiente a las impurezas del electrolito para substraerla de la titulación principal.

En las titulaciones coulombimétricas del HCl, el procedimiento consiste en agregar algunas gotas de la disolución del HCl, aplicando alícuotas de carga a una corriente



baja. Para las titulaciones ácido-base está reportado que se añaden 2,5  $\mu\text{mol}$  [40] que permite eliminar el  $\text{CO}_2$  disuelto y facilita la determinación del punto final. El punto final se realiza con un electrodo combinado de pH.

### **II.2.2.3. Pesado de la muestra.**

Como se describió en la sección I.2.1, la Titulación Coulombimétrica mide la cantidad de sustancia en unidad de mol en una muestra determinada. Si dicha muestra es pesada, entonces es posible relacionar la cantidad de sustancia a una masa total de muestra, por ejemplo en kg. Esta concentración tiene unidades de mol/kg y es llamada contenido de cantidad [1,5].

El pesado de la muestra se realiza empleando una balanza analítica o una microbalanza calibradas y colocadas en lugares adecuados, en donde las condiciones del laboratorio son perfectamente controladas (como son: la humedad y la temperatura) para poder realizar las correcciones pertinentes ocasionadas por el empuje del aire del objeto a pesar.

El peso de la muestra puede ser medido de dos formas: una por diferencia de peso en el que el valor buscado se obtiene mediante la substracción del peso del contenedor lleno menos el peso del contenedor vacío; o la otra, mediante la tara de la balanza con el contenedor lleno y el peso (valor negativo) del contenedor después de adicionar la muestra [33].

### **II.2.2.4. Titulación principal.**

La titulación principal se refiere a la medición de la muestra que se realiza en dos etapas. La primera de ellas comprende la titulación de la mayor parte de la muestra mediante la aplicación de una carga correspondiente al 99% del total de carga teórica

requerida. La segunda etapa comprende en la titulación del 1% restante de la muestra aplicando alícuotas de carga pequeñas.

El objetivo principal de la titulación del 99% de la muestra es el evitar las pérdidas de la muestra que pudieran suscitarse en un periodo prolongado de tiempo [40,42,45].

Durante el tiempo de la titulación del 99% de la muestra, la agitación y el flujo de argón se suspenden con el fin de evitar pérdidas por salpicaduras.

Una vez que la mayor parte de carga ha transformado al analito, el porcentaje restante se completa mediante la adición de pequeños incrementos de carga de forma similar a la pretitulación [40,45].

#### **II.2.2.5. Punto final.**

Para el caso de las titulaciones ácido-base el sistema indicador del punto final es un potenciómetro con el que se mide la disminución de la concentración del ión hidronio y el cambio en el sentido de la pendiente de la curva de pH vs Q permite determinar el punto final [50].

El CENAM ha desarrollado un programa en lenguaje Lab windows para el SPTC que permite el manejo del sistema y la adquisición de datos mediante una tarjeta interfase de adquisición de datos [32].

Este programa permite la identificación visual del punto final, que se evalúa matemáticamente mediante el cálculo de una segunda derivada [33].

El SPTC determina el punto final mediante la distinción de la diferencia discreta de un arreglo de datos. El iésimo elemento del arreglo resultante se obtiene basado en la siguiente ecuación (Ecuación II.5).

$$y_i = [x_{i+1} - x_{i-1}] / (2 \cdot dt) \quad (\text{Ec. II.5})$$

Las ordenadas corresponden a la carga añadida, las abscisas a los valores de pH más próximos a 7 y donde  $x_i = x$  inicial y  $x_n = x$  final.

A continuación, en la Figura II.9, se muestra una interfase de la titulación que el usuario observa en las titulaciones. Un dato importante es que la curva se ajusta a un polinomio de tercer grado.

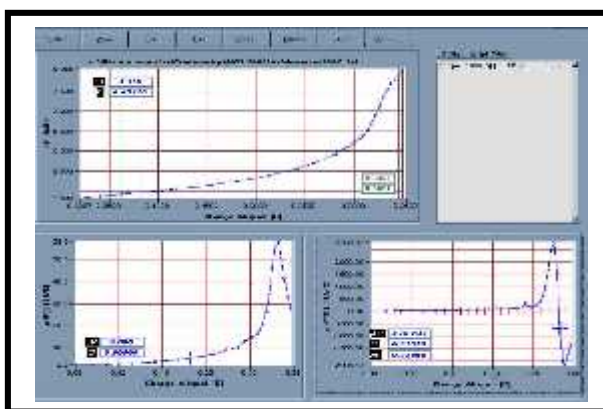


Figura II.9. Pantalla del programa del SPTC.

### II.2.2.6. Cálculo de la cantidad de sustancia.

A partir de los puntos finales se determina la carga total necesaria para titular la muestra adicionada. Empleando la Ecuación I.1 se obtiene la cantidad de sustancia en unidad de mol [45,51]. Si este resultado se relaciona al peso de la muestra adicionado se obtiene la concentración o la cantidad de contenido del ácido en unidades de mol/kg.



---

# III. CARACTERIZACIÓN:

## EVALUACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE.

---

### III.1. Estimación de la incertidumbre\*.

En el Capítulo I se estableció la importancia de la trazabilidad de los resultados de las mediciones hacia una misma referencia preestablecida por medio de una cadena no interrumpida de comparaciones cuyo origen es el SI.

Para realizar esta serie de comparaciones es necesario expresar el resultado junto con su incertidumbre puesto que cada valor comparado tiene asociada una incertidumbre, y como lo señala P. Bièvre, et al [2-7] "...la Trazabilidad y la Incertidumbre son dos conceptos que están acoplados inherentemente en cualquier sistema de trazabilidad ..."

---

\*En el anexo A de este trabajo se encuentran algunas definiciones relacionadas a este tema.

La palabra incertidumbre se refiere a un concepto general de duda. Sin embargo, la incertidumbre de la medición no implica una duda, sino que establece un nivel de confianza del resultado de una medición [52-54].

La incertidumbre de medición se puede definir como el parámetro que caracteriza la dispersión de los valores que resultan de la medición de una magnitud dada bajo condiciones establecidas [55].

La guía para la estimación de incertidumbre [53] define la incertidumbre de la siguiente forma:

*“Parámetro asociado con el resultado de una medición que caracteriza la dispersión de los valores que pudieran ser atribuidos razonablemente al mensurando”.*

### **III.2. Pasos a seguir para estimar la incertidumbre.**

Las guías existentes para la estimación de la incertidumbre sugieren varios pasos con el fin de obtener una estimación de la incertidumbre asociada con una medición [52-54, 56-57] . Basándose en las guías mencionadas, a continuación se describen los pasos que fueron empleados para la estimación de la incertidumbre del SPTC.

#### **III.2.1. Especificación y establecimiento del modelo matemático.**

Escribir una explicación clara de que es lo que está siendo medido, incluyendo la relación entre el mensurando y los parámetros (por ejemplo: cantidades medidas, constantes, patrones de calibración etc.) de los cuales depende. Donde sea posible, incluir correcciones para efectos sistemáticos conocidos. La información de las especificaciones, si ésta existe, normalmente se da en el Procedimiento Estándar de Operación (PEO) o en otra descripción del método. El modelo matemático, por otro lado, es la relación de variables con las que se establece el resultado de las mediciones [52,54].

### **III.2.2 Identificación de las fuentes de incertidumbre.**

Inicialmente es necesario realizar un listado de las fuentes de incertidumbre para analizarlo y determinar cuales de ellas pueden ser obtenidas a partir de los datos obtenidos, en cuales debe hacerse un estudio explícito de la contribución en particular o cuales estarán implícitos dentro del total de experimentos realizados. Es importante reconocer que no todos, sino quizá un número pequeño de los componentes harán una contribución significativa.

### **III.2.3 Cuantificación de la variabilidad de cada fuente y asociación de una distribución.**

Medir o estimar el valor de la incertidumbre asociada con cada fuente potencial de incertidumbre identificada. En la literatura se distinguen dos métodos principales para cuantificar las fuentes de incertidumbre: el *Método de Evaluación Tipo A*, está basado en un análisis estadístico de una serie de mediciones; mientras que el *Método de Evaluación Tipo B* comprende todas las demás maneras para estimar la incertidumbre [52-54,56]. Ver anexo A, punto A.17.

### **III.2.4. Obtención de la incertidumbre estándar**

En la estimación de la incertidumbre total puede ser necesario tomar cada fuente y tratarla en forma separada para obtener su contribución. Es posible referirse a cada una de las contribuciones individuales, como un componente de la incertidumbre. Cuando este componente se expresa como una desviación estándar se conoce como incertidumbre estándar y se indica como  $u(y)$  [56-57].

### III.2.5. Estimación de la incertidumbre combinada y cálculo de los coeficientes de sensibilidad.

Después de la estimación de las fuentes de incertidumbre de forma individual o en grupo, y expresarlos como incertidumbres estándar, la siguiente etapa es el cálculo de la incertidumbre estándar combinada.

La relación general entre la incertidumbre estándar combinada  $u_c(y)$  de un valor  $y$  y la incertidumbre de los parámetros independientes  $x_1, x_2, \dots, x_n$  de la cual depende se describe en la Ecuación III.1:

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2} \quad (\text{Ec. III.1})$$

Donde  $y(x_1, x_2, \dots)$  es una función de varios parámetros  $x_1, x_2, \dots$ ,  $c_i$  es el coeficiente de sensibilidad evaluado como  $c_i = \partial y / \partial x_i$  la diferencial parcial de  $y$  con respecto a  $x_i$  y  $u(y, x_i)$  denota la incertidumbre en  $y$  que surge en  $x_i$ . Cada contribución de las variables  $u(y, x_i)$  es sólo el cuadrado de la incertidumbre asociada expresada como la desviación estándar multiplicado por el cuadrado del coeficiente de sensibilidad [52-59].

El coeficiente de sensibilidad describe que tan sensible es el mensurando con respecto a variaciones de magnitud de entrada correspondiente. Para su determinación existen dos métodos: a) Determinación a partir de una relación funcional o descripción matemática y b) Por evaluación directa mediante experimentación cuando no exista una descripción matemática confiable [57].

A continuación, se dan dos reglas sencillas para obtener una incertidumbre combinada [57].

Regla 1. Para modelos que involucran solo una suma o diferencia de cantidades, ejemplo:  $y = k(p+q+r+\dots)$  donde  $k$  es una constante, la incertidumbre estándar combinada  $u_c(y)$  es dada por la Ecuación III.2.

$$u_c(y(p, q, \dots)) = k \cdot \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots} \quad (\text{Ec. III.2})$$



Regla 2. Para modelos que involucran solo un producto o cociente, ejemplo:  $y = k$  ( $pqr\dots$ ), donde  $k$  es una constante, la incertidumbre estándar combinada  $u_c(y)$  es dado por la Ecuación III.3.

$$u_c(y) = y \cdot k \cdot \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots} \quad (\text{Ec. III.3})$$

Donde  $(u(p)/p)$  etc, son las incertidumbres de los parámetros, expresadas como desviaciones estándar relativas.

La substracción es tratada de la misma forma que la adición, y la división igual que la multiplicación.

### III.2.6. Cálculo de la Incertidumbre expandida con el factor de cobertura.

Para la mayoría de los propósitos en química analítica puede emplearse la incertidumbre expandida  $U$ . La incertidumbre expandida proporciona un intervalo en el cual se cree que cae el valor del mensurando, con un nivel de confianza particular.  $U$  es obtenida multiplicando  $u_c(y)$ , la incertidumbre estándar combinada, por un factor de cobertura  $k$ . La selección del factor  $k$  se basa en el nivel de confianza deseado. Para un nivel de confianza aproximadamente del 95 % y suponiendo una distribución normal,  $k$  es igual a 2. [52-59].

Los pasos anteriormente escritos se muestran de forma esquemática en la Figura III.1.

### III.3. Estimación inicial de la incertidumbre en el SPTC.

Hasta el momento los documentos y guías relativas a la incertidumbre dan lineamientos generales para la estimación de las incertidumbres asociadas a los valores que resultan de mediciones químicas y no es posible dar ejemplos en todas las mediciones puesto que cada una de ellas varía de laboratorio a laboratorio. Si bien es cierto que existen algunos lineamientos básicos para calcularla, aún no están establecidos todos por lo

que es necesario detectar y estimar las fuentes más importantes en cualquier proceso de medición.

La estimación de la incertidumbre para las titulaciones coulombimétricas no se encuentra reportada en la bibliografía relativa, sólo en algunos artículos se reportan valores totales del sistema pero sin mostrar la contribución de cada una de las fuentes. Bajo estos antecedentes no es necesario resaltar la importancia de establecer la incertidumbre en el SPTC toda vez que los materiales de referencia producidos con él participarán dentro de las cadenas de trazabilidad. De acuerdo con los pasos explicados con anterioridad se estimó la incertidumbre del sistema.

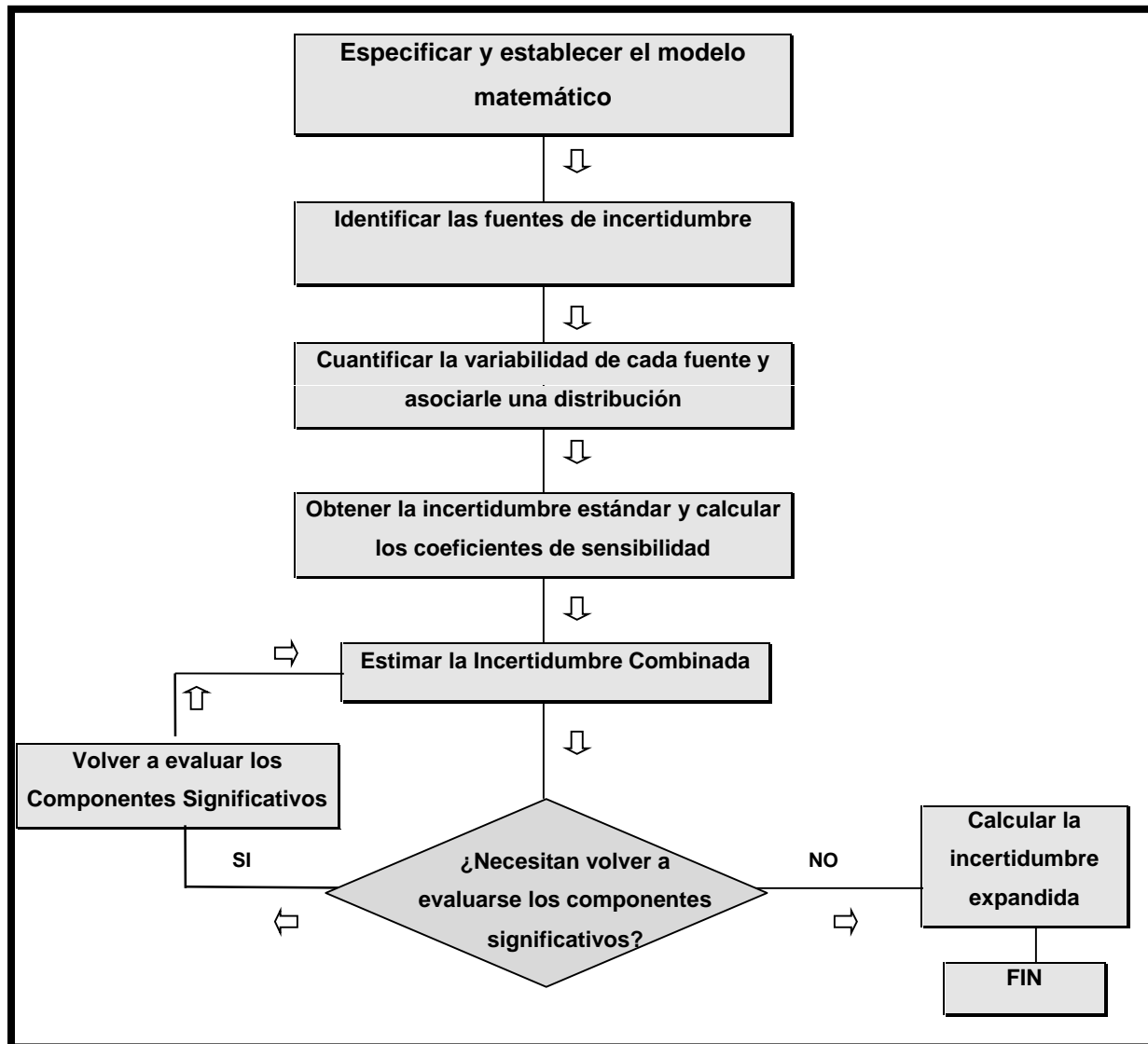


Figura III.1. Pasos para obtener la Incertidumbre.

### III.3.1. Especificación y establecimiento del modelo matemático en el SPTC.

El modelo matemático para determinar la cantidad de sustancia, según las leyes de la electrólisis de Faraday, se presenta en la Ecuación III.3 [27-28,60-69].

$$n_{\text{Analito}} = \frac{It}{zF} \quad (\text{Ec. III.3})$$

En el sistema de coulombimetría la corriente es aplicada con una fuente de corriente, pero en realidad la medición de la corriente ( $I$ ) se obtiene al medir la caída de tensión eléctrica ( $V$ ) que pasa por una resistencia patrón ( $R$ ) empleando la Ley de Ohm [39,45,60] que se muestra en la Ecuación III.4.

$$I = \frac{V}{R} \quad (\text{Ec. III.4})$$

Empleando esta ecuación y sustituyendo en III.3 se obtiene III.5 que se muestra enseguida:

$$n = \frac{Vt}{zRF} \quad (\text{Ec. III. 5})$$

A partir de esta ecuación es posible obtener el resultado en cantidad de sustancia (moles), sin embargo, si se emplea una balanza analítica para medir la cantidad de muestra agregada, es posible obtener la cantidad de sustancia en la muestra, es decir se obtiene la concentración o la cantidad de contenido, simbolizada por la letra  $d$ , en unidades de mol/kg [45]. Entonces la Ecuación III.3 queda finalmente en la Ecuación III.6.

$$d = \frac{n}{m} = \frac{Vt}{zRFm} \quad (\text{Ec. III.6})$$

La cual es la expresión a partir de la cual se obtienen los coeficientes de sensibilidad.

### III.3.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre del SPTC.

La estimación de la incertidumbre del SPTC en la medición de la cantidad de contenido en unidades de mol/kg se presenta como la combinación de las incertidumbres provenientes de las lecturas de los instrumentos, que son contribuciones permanentes del sistema, además de las contribuciones químicas de la disolución de ácido clorhídrico empleada [70-73].

Con los primeros experimentos se estimó la incertidumbre del sistema considerando dos tipos de fuente, el primer tipo es el que se refiere a la incertidumbre proveniente de la medición de los equipos eléctricos, que en este trabajo arbitrariamente se les denominará fuentes fijas, nombradas así por ser aquellas que siempre están presentes en cualquier titulación coulombimétrica [40,45,66-73]. Dichas fuentes son:

- 1) Proveniente de la medición de la resistencia eléctrica empleando la resistencia patrón.
- 2) Proveniente de la medición de la tensión eléctrica empleando un nanovóltmetro calibrado.
- 3) Proveniente de la medición del tiempo empleando un contador universal.
- 4) Proveniente de la medición de la masa empleando una balanza analítica.
- 5) Proveniente del valor de la Constante de Faraday empleada para transformar la carga en cantidad de sustancia.

El otro tipo de fuente de incertidumbre, está relacionado al proceso fisicoquímico, que a su vez, está relacionado al diseño de la celda y a la naturaleza de las titulaciones y de la muestra a analizar. Al inicio del establecimiento del sistema no se conocía la naturaleza ni el efecto de cada una de estas fuentes por lo que se consideró la variación de varios resultados que engloban todos los fenómenos químicos que suceden en el proceso de medición y que estadísticamente es posible cuantificar empleando la desviación estándar de los resultados. Esta es la sexta fuente:

- 6) Proveniente de la reproducibilidad de los resultados.

### III.3.3. Estimación de los coeficientes de sensibilidad del SPTC.

Los coeficientes de sensibilidad empleados en la estimación de la incertidumbre en coulombimetría se obtienen mediante derivaciones parciales de cada una de las variables descritas en el modelo matemático inicial para la concentración (d), Ecuación III.6 y son los que se presentan a continuación en las Ecuaciones III.7-III.11.

$$\frac{\partial d}{\partial t} = \frac{V}{zRFm} \quad \text{Coeficiente de sensibilidad para el tiempo (t)} \quad (\text{Ec. III.7})$$

$$\frac{\partial d}{\partial V} = \frac{t}{zRFm} \quad \text{Coeficiente de sensibilidad para la tensión (V)} \quad (\text{Ec. III.8})$$

$$\frac{\partial d}{\partial m} = -\frac{Vt}{zRFm^2} \quad \text{Coeficiente de sensibilidad para la masa (m)} \quad (\text{Ec. III.9})$$

$$\frac{\partial d}{\partial F} = -\frac{Vt}{zF^2Rm} \quad \text{Coeficiente de sensibilidad para la constante de Faraday (F)} \quad (\text{Ec. III.10})$$

$$\frac{\partial d}{\partial R} = -\frac{Vt}{zR^2Fm} \quad \text{Coeficiente de sensibilidad para la resistencia (R)} \quad (\text{Ec. III.11})$$

Los valores de los coeficientes de sensibilidad se obtienen al sustituir los valores típicos de cada magnitud en cuestión, tal y como se muestra en la tabla siguiente (Tabla III.1).

**Tabla III.1. Valores coeficientes de sensibilidad para el modelo matemático del SPTC.**

Fuente	Valor	Unidades	Coeficiente de sensibilidad	Unidades
Resistencia	100	Ω	-6,219E-06	mol/(Ω kg)
Tensión	0,1	V	6,219E-04	mol/(V kg)
Tiempo	30	s	2,073E-05	mol/(s kg)
Cte. de Faraday	96485,309	C/mol	-6,445E-09	mol <sup>2</sup> /(C kg)
Masa	5	g	-1,244E-01	mol/kg <sup>2</sup>

### III.3.4. Cuantificación de los componentes de la incertidumbre del SPTC.

Para la cuantificación de la incertidumbre del SPTC fue necesario emplear los certificados de calibración que demuestran la trazabilidad de las mediciones hacia las unidades del SI. Estos certificados se encuentran en el anexo D de este documento.

#### III.3.4.1. Medición de la resistencia eléctrica.

La resistencia empleada fue un resistor patrón de un valor nominal de 100 ohms. De la medición de la resistencia se obtuvo la incertidumbre debida a dos subfuentes: la que esta relacionada al valor de la resistencia y la debida a la variación de la temperatura puesto que la resistencia se ve afectada por este parámetro.

La incertidumbre de la primer fuente, denominada  $u(R_c)$ , se obtuvo del certificado de calibración. Esta resistencia fue calibrada por la División de Mediciones Electromecánicas del CENAM hacia el patrón nacional de resistencia eléctrica en corriente continua y en el certificado se dieron los siguientes valores:

$$99,9995 \Omega \pm 6 \mu\Omega/\Omega$$

La incertidumbre que se reportó está establecida en valores relativos por lo que inicialmente hay que multiplicar el valor de la incertidumbre por el valor de la resistencia para obtener la incertidumbre expandida. De esta forma tenemos:

$$U = 0,6 \text{ m}\Omega$$

Según el certificado el factor de cobertura empleado es 2 por lo que la incertidumbre estándar de la resistencia es:

$$u(R_c) = 0,3 \text{ m}\Omega$$

A este valor se le debe incluir el coeficiente de variación debida al cambio de temperatura para la resistencia patrón de 100 ohms, denominada  $u(R_T)$ , la cual es:

$$u(R_T) = 0,3 \text{ m}\Omega$$

El valor de contribución de la incertidumbre debida a la medición de la resistencia eléctrica en el SPTC se obtiene mediante la combinación de las dos fuentes de incertidumbre relacionadas a la resistencia según la ley de propagación de incertidumbres tal y como se muestra a continuación:

$$u(R_{\text{Total}}) = ( u(R_c)^2 + u(R_T)^2 )^{1/2} = 0,42 \text{ m}\Omega$$

#### III.3.4.2. Medición de la tensión eléctrica.

Para establecer la incertidumbre de la medición de la tensión eléctrica se consideraron tres subfuentes, la primera de ellas, proveniente de la medición misma de la tensión por el instrumento que se informa en el certificado de calibración,  $u(V_c)$ ; la segunda se refiere a la estabilidad del equipo, ya que después de cierto número de horas el calentamiento del equipo puede inducir a una leve variación,  $u(V_T)$  y finalmente, se tiene la tercer subfuente proveniente de la variación de los resultados,  $u(V_R)$ .

El equipo que mide la tensión eléctrica es un nanovóltmetro trazable al patrón de tensión eléctrica en corriente continua del CENAM cuya incertidumbre reportada en el certificado de calibración del equipo para 0,1 V es la siguiente:

$$0,09999677 \text{ V} \pm 2 \text{ }\mu\text{V/V}$$

La incertidumbre que se reportó está establecida en valores relativos por lo que inicialmente hay que multiplicar el valor de la incertidumbre por el valor de la tensión eléctrica para obtener la incertidumbre expandida. De esta forma tenemos:

$$U = 0,2 \mu\text{V}$$

Según el certificado el factor de cobertura empleado es 2 por lo que la incertidumbre estándar de la tensión eléctrica es:

$$u(V_c) = 0,01 \text{ mV}$$

Así mismo se debe considerar la estabilidad de equipo en 24 horas que reporta el manual del instrumento y ésta se calcula:

$$U(V_E) = 0,0002\% (\text{valor de la lectura}) + 0,0001\% \text{ del intervalo de medición}$$

En nuestro caso el valor de medición es 0,1 V que se encuentra en el intervalo de 1 V, así la incertidumbre es:

$$u(V_T) = 0,00012 \%$$

Finalmente es posible obtener una incertidumbre de la desviación estándar de 14 lecturas consecutivas del equipo,  $u(V_R)$ .

$$u(V_R) = 9,90\text{E-}8 / (14)^{1/2} = 2,65 \text{ E-}2 \mu\text{V}$$

El valor de contribución de la incertidumbre debida a la medición de la tensión eléctrica en el SPTC se obtiene mediante la combinación de las dos fuentes de incertidumbre relacionadas de la misma forma que en la resistencia como enseguida se muestra:

$$u(V_{\text{Total}}) = (u(V_c)^2 + u(V_T)^2 + u(V_R)^2)^{1/2} = 0,01 \text{ mV}$$

### III.3.4.3. Medición del tiempo.

Al igual que los dos instrumentos anteriores la contribución total de la incertidumbre de la medición de esta magnitud se obtiene al combinar las tres fuentes. La primera de ellas se debe a la medición de frecuencia  $u(T_c)$ , la segunda se debe al tiempo de retraso,  $u(T_r)$ , y la tercera se obtiene por los datos del manual sobre la incertidumbre del equipo por el tiempo de disparo y el tiempo base  $u(T_M)$ . La primera de ellas se refiere a la incertidumbre reportada en el certificado de calibración del contador universal al haber sido calibrado y trazado hacia el Patrón Nacional de Tiempo del CENAM.



A partir de los datos proporcionados por el certificado se obtiene la incertidumbre debida a la medición del tiempo en un intervalo de 1 a 10 segundos:

$$u(T_c) = 9,8E-14 \text{ s}$$

La segunda fuente es la principal contribución de la incertidumbre y surge por el retraso que sufre la fuente de corriente cuando aplica una cierta cantidad de corriente. Esto se debe a que la aplicación no se da en pulsos sino que se da en un incremento de corriente. A este retraso también se le llama velocidad sistemática. Según el manual este tiempo de retraso o tiempo de respuesta transitorio es de 30  $\mu\text{s}$ .

$$u(T_r) = 3E-5 \text{ s}$$

Con las especificaciones del manual también se obtiene la contribución del medidor de tiempo que se calcula de la siguiente manera:

$u(T_M) = \text{Error tiempo base (int. de tiempo)} \pm \text{error tiempo por nivel de disparo} \pm 1,5 \text{ ns}$ .

$$u(T_M) = 1 \text{ E-9 s}$$

El valor de contribución de la incertidumbre debida a la medición del tiempo en el SPTC se obtiene mediante la combinación de las tres fuentes de incertidumbre relacionadas.

$$u(T_{\text{Total}}) = ( u(T_c)^2 + u(T_r)^2 + u(T_M)^2 )^{1/2} = 30 \mu\text{s}$$

#### **III.3.4.4. Incertidumbre asociada a la Constante de Faraday.**

La constante de Faraday se considera como una constante básica que relaciona la carga eléctrica con la cantidad de sustancia. El valor de esta constante está publicado por IUPAC [30] y establece una incertidumbre expandida asociada a este valor que se puede expresar de la forma siguiente:

$$96485,306 \pm 0,0078 \text{ C/eq}$$

### III.3.4.5. Reproducibilidad.

La última fuente considerada fue la precisión  $u(r)$  (reproducibilidad) de los resultados que se obtiene al dividir la desviación estándar ( $s$ ) de los resultados obtenidos de diferentes días sobre la raíz del número de mediciones ( $n$ ) que contribuyeron para obtener dicha incertidumbre [52-54,57]. Los primeros resultados obtenidos se muestran a continuación en la Tabla III.2.

Tabla III.2 Réplicas de titulación de HCl 0,01 N.

Réplicas	Concentración mol/kg
1	0,0965
2	0,0997
3	0,0981
4	0,0972
5	0,0974
6	0,0995
Media	<b>0,0980</b>
s	<b>0,0013</b>
n	<b>6</b>

A partir de ellos fue posible obtener el valor de la incertidumbre proveniente de la reproducibilidad de los resultados como se muestra a continuación:

$$u(r) = 0,0013/(6)^{1/2}$$

$$u(r) = 0,00053 \text{ mol/kg}$$

### III.4. Tabla de incertidumbre [56].

El valor de la incertidumbre debido a todos los componentes considerados, se muestra en la tabla siguiente (Tabla III.3).

**Tabla III.3. Tabla de las incertidumbres de la medición empleando el SPTC.**

Magnitud	Componentes	Valor	Unidades	Incertidumbre Original	Evaluación tipo	Incertidumbre estándar u	Factor de sensibilidad (Fs)	Unidades	U x Fs	Unidades
Aporte por RESISTENCIA	Certificado de calibración	99,9995	$\Omega$	6,00E-04	B	3,00E-04	1			
	Coefficiente de variación por Temperatura	99,9995	$\Omega$	6,00E-04	B	3,00E-04	1			
		99,9995	$\Omega$			4,24E-04	6,2E-06	mol/( $\Omega$ kg)	1,9E-09	mol/kg
Aporte por TENSIÓN	Certificado de calibración	0,1000	V	2,00E-05	B	1,00E-05	1	V		
	Estabilidad del equipo	0,1	V	1,2E-06	B	1,2E-06	1	V		
	Sd de lecturas	1	V	9,90E-08	A, n=14	2,65E-08	1	V		
	Componentes anteriores	1	V		A,B	1E-05	0,00062	mol/(V kg)	6,3E-09	mol/kg
Aporte por TIEMPO	Certificado de calibración	30	s	9,8E-14	B	9,8E-14	1	s		
	U por retraso	30	s	3,00E-05	B	3,00E-05	1	s		
	U por manual (tiempos de disparo y base)	30	s	1,00E-09	B	1,00E-09	1	s		
		30	s		B	3,00E-05	2,1E-05	mol/(s kg)	6,2E-10	mol/kg
Aporte por CONSTANTE DE FARADAY	U reportada	96485,3	C/mol	0,0078	B	3,90E-03	6,4E-09	mol <sup>2</sup> /(C kg)	2,5E-11	mol/kg
Aporte por MASA	Linealidad de la balanza	5,00E-03	kg	0,00006	B	0,00003	1	kg		
	Reproducibilidad	5,00E-03	kg	4,45E-06	A, n = 7	1,68E-06	1	kg		
		5,00E-03	kg		A,B	4,3E-05	0,12437	mol/kg <sup>2</sup>	5,3E-06	mol/kg
Reproducibilidad	por diversas mediciones	0,098	mol/kg	0,0013	A, n = 6	0,00053	1		5,3E-04	mol/kg
Concentración (Incertidumbre combinada)		0,098	mol/kg						5,31E-04	mol/kg
Incertidumbre en términos relativos				5,31E-04/0,098					1,3	%

De esta tabla es posible extraer los valores de las contribuciones de cada fuente de incertidumbre y con ellos realizar un porcentaje de contribución, el cual podemos observarlo en la columna derecha de la Tabla III.4.

Tabla III.4. Contribución de las fuentes de Incertidumbre del SPTC.

Fuente de incertidumbre	Incertidumbre combinada	Contribución en la incertidumbre total
Aporte por RESISTENCIA	1,9E-09	0,0003%
Aporte por TENSIÓN	6,3E-09	0,0012%
Aporte por TIEMPO	6,2E-10	0,0001%
Aporte por CTE. FARADAY	2,5E-11	0,0000%
Aporte por MASA	5,3E-06	0,9865%
REPRODUCIBILIDAD	5,3E-04	99,012%

En ella podemos observar que la mayor contribución de la incertidumbre proviene de la reproducibilidad con un 99%.

Si la incertidumbre total de estos primeros intentos se divide sobre el promedio del valor obtenido es posible expresar el resultado en términos relativos y se obtuvo un valor de 1,3% es decir el porcentaje que representa del valor promedio obtenido.

En el diagrama de la Figura III.2 se muestra la jerarquía de las titulaciones que Pan, *et al* [28] ha registrado; además se muestra el intervalo de incertidumbres relativas ( $u_{rel}$ ) para los diferentes tipos de titulación.

En el diagrama podemos observar que las titulaciones coulombimétricas son las de menor incertidumbre y que están al inicio de la cadena de trazabilidad y directamente relacionadas al Sistema Internacional de Unidades.

Las titulaciones por peso dependen de materiales de referencia primarios y la incertidumbre es mayor que la del método primario. La jerarquía termina con los métodos de campo, en donde material volumétrico convencional es empleado y la mínima incertidumbre que es posible alcanzar es de 0,2%.

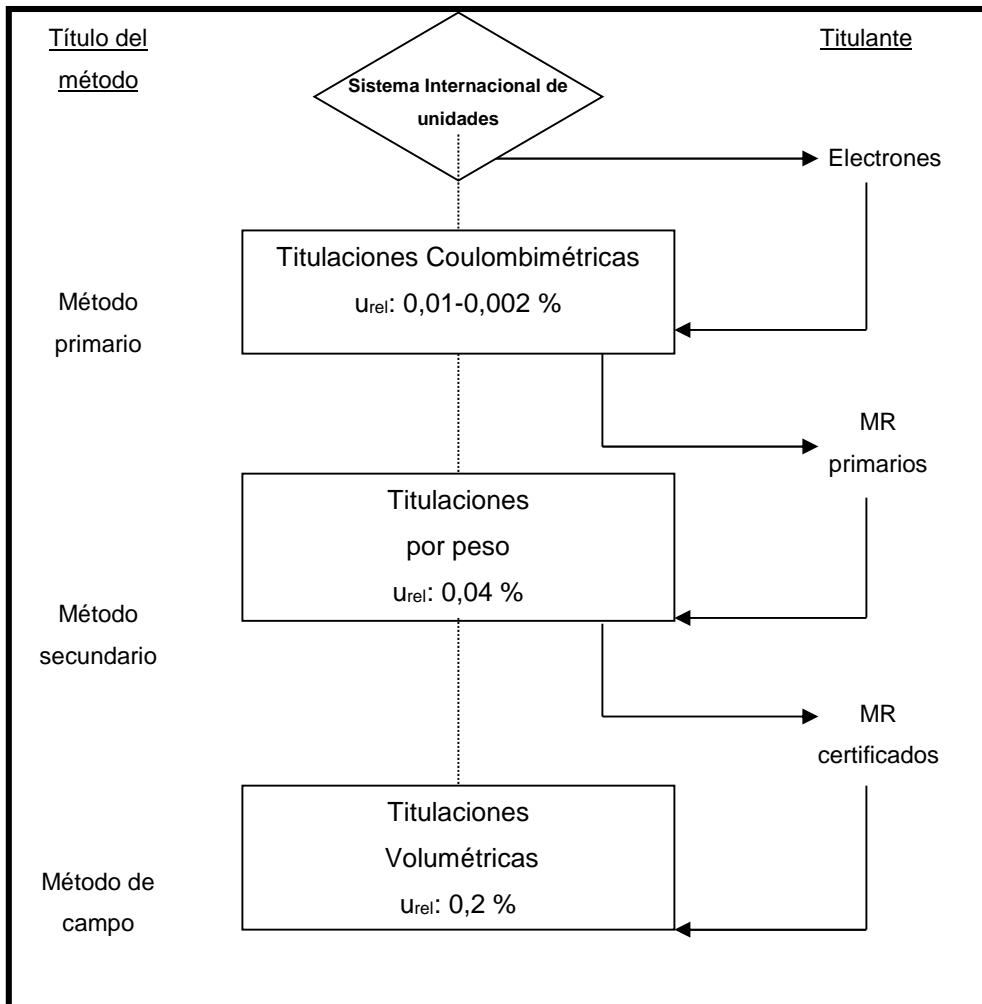


Figura III.2. Jerarquía de las titulaciones.

Al comparar la incertidumbre de las primeras mediciones del sistema con la incertidumbre establecida en la jerarquía de las titulaciones, podemos observar que el SPTC proporcionaba incertidumbres mayores que los métodos de campo o las titulaciones volumétricas.

Con lo anterior se da una respuesta afirmativa a la pregunta formulada en la parte final del esquema de Figura III.1: ¿Necesitan volver a evaluarse los componentes significativos?. De esta forma es necesario revisar todas las fuentes de incertidumbre para optimizar el sistema y alcanzar los niveles reportados para otros sistemas coulombimétricos.



---

# IV. OPTIMIZACIÓN.

---

En el capítulo anterior resultó patente la insatisfacción derivada de obtener un valor de incertidumbre total incluso mayor que la asociada a los métodos de campo y fuera por lo menos dos órdenes de magnitud con respecto a los valores de incertidumbre reportados para métodos primarios. Lo anterior conlleva a la necesidad de la optimización en el sistema.

El concepto de optimización para este sistema está enfocado en la disminución de la incertidumbre derivada de la variabilidad de las mediciones realizadas con el sistema. Sin embargo, saber cual era la mecánica para llevar a cabo la optimización resultaba difícil toda vez que se suponía que se habían seguido satisfactoriamente los

lineamientos más importantes reportados en la literatura sobre la técnica de coulombimetría [39-40,60,73,77-81]. De la literatura consideramos cuatro lineamientos principales para realizar esta técnica:

1. Contar con una celda coulombimétrica adecuada.
2. Contar con equipos eléctricos de alta exactitud.
3. Evitar interferencias de gases del medio burbujeando un gas inerte.
4. Restar las impurezas del electrolito realizando una pretitulación.

El sistema contaba entonces con todos estos requerimientos, sin embargo, los valores de la reproducibilidad no concordaban con los reportados en la literatura, por lo que resultó necesario una revisión exhaustiva de los posibles componentes de esa variación que se veía englobada en la reproducibilidad de los resultados como se muestra en la Figura IV.1. Esta gráfica fue elaborada con la información de la Tabla III.4, en ella se observa que la mayor contribución a la incertidumbre combinada  $u_c$ , proviene de la reproducibilidad de los resultados, representada por la letra  $s$ . Las demás fuentes como lo son la resistencia ( $R$ ), la tensión eléctrica ( $V$ ), el tiempo ( $t$ ), la constante de Faraday ( $F$ ) y la masa ( $m$ ) no tienen un aporte apreciable comparado con el de la variación de los resultados. De este modo, se intuía que la variación no pudo deberse sólo a los errores aleatorios, sino que podían y debían estar involucrados otras fuentes de incertidumbre aún no cuantificadas.

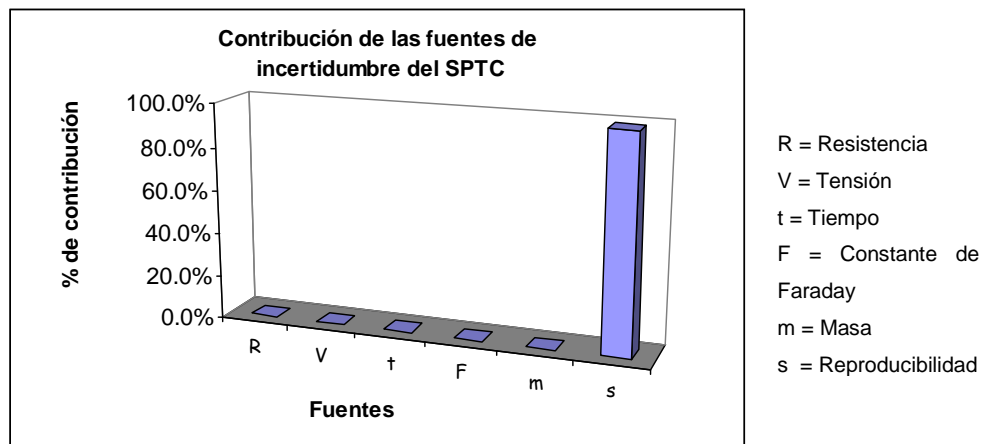


Figura IV.1. Gráfica de las contribuciones de las fuentes de incertidumbre.



El estudio del proceso de medición, la revisión exhaustiva de más artículos relativos al tema [82-111] y otras fuentes de información\* permitieron detectar las deficiencias que se tenían en el sistema en relación a los cuatro condiciones mencionadas con anterioridad.

Las deficiencias detectadas son las siguientes: *i)* se contaba con una celda coulombimétrica adecuada, pero no era posible evitar la difusión ni las pérdidas de la muestra por salpicaduras hacia las paredes y la tapa de la celda y *ii)* se burbujeaba gas argón pero no de manera controlada como para eliminar completamente el dióxido de carbono en cada una de las titulaciones efectuadas.

Se sabía que todas estas fuentes de incertidumbre participan en la variación de los resultados y el cuantificarlas permitiría discernir las más críticas que en consecuencia debían corregirse para disminuir la variación de los resultados.

Es importante destacar que la influencia de cada una de estas fuentes no está reportada en la literatura ya que su valor depende de cada sistema en particular y fue necesario realizar diversos experimentos a fin de conocer la magnitud de su contribución a la incertidumbre total, es decir, se llevó a cabo la cuantificación de cada fuente.

La figura siguiente (Figura IV.2) es una representación esquemática de las subfuentes de incertidumbre involucradas en la reproducibilidad.

---

\*Sugerencias personales del Dr. Michal Máriássy del Instituto Eslovaco de Metrología

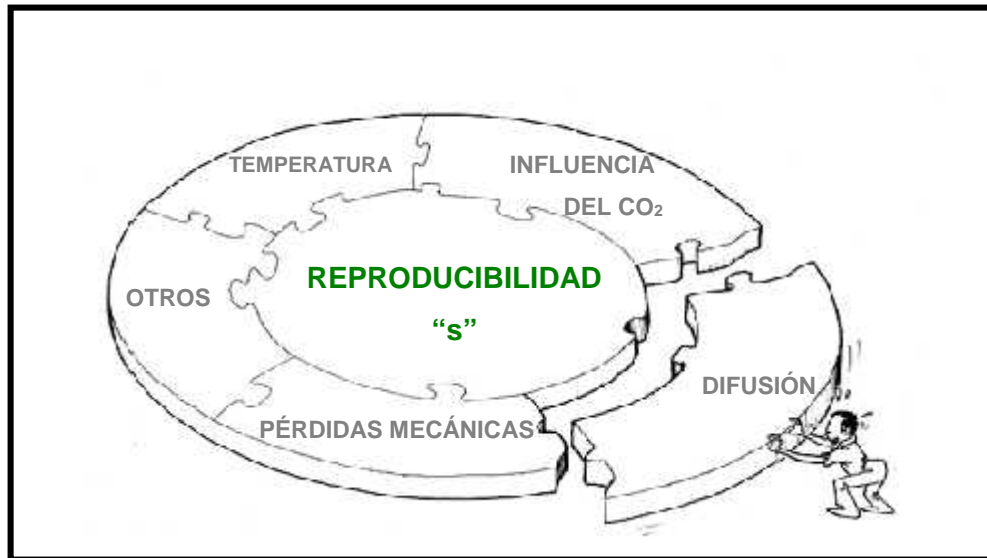


Figura IV.2. Fuentes involucradas con la reproducibilidad.

Es conocido que las fuentes de incertidumbre no pueden eliminarse en su totalidad y únicamente pueden ser minimizadas a magnitudes que sean despreciables dentro de la estimación final.

Para este sistema, de una forma sencilla y de acuerdo a las observaciones y experiencias obtenidas, se minimizaron las tres subfuentes siguientes:

- Difusión: se suministra presión por el compartimiento anódico que permite que la disolución de la muestra contenida en este compartimiento sea cuantificado.
- Pérdidas de la muestra: se adiciona una tapa de un material inerte dentro de la celda y se titula el 99% del total de la muestra sin agitación severa a fin de minimizar las pérdidas por salpicaduras.
- Influencia del CO<sub>2</sub>: se incrementa el flujo de argón, se emplea un tubo desgasificador productor de burbujas finas.

Todas estas fuentes serán descritas, con su contribución a la incertidumbre total evaluada, en los párrafos siguientes.

#### IV.1. Cuantificación propuesta de las fuentes de incertidumbre.

Para la cuantificación de las fuentes de incertidumbre mencionadas con anterioridad, se realizan titulaciones coulombimétricas en las que se minimizan las demás fuentes y la de interés se mide. De forma matemática se puede representar mediante la Ecuación IV.1.

$$u_{mol/kg} = \frac{a_- - a_+}{\sqrt{12}} \left( \frac{1}{zFm} \right) \quad (\text{Ec. IV.1})$$

donde  $a_-$  y  $a_+$  son los delta de carga obtenidos de los experimentos realizados para la fuente en estudio,  $z$  son los electrones involucrados en la reacción en equivalente por mol,  $m$  es la masa de la muestra en kilogramos y  $F$  es la constante de Faraday en Coulomb por equivalente. La raíz de doce proviene de dos por la raíz de tres que se utiliza en una distribución rectangular (Ver punto 17 del Anexo A).

Por ejemplo, se realiza una titulación y una vez alcanzado un pH igual o mayor que 7, en donde la sensibilidad del potenciómetro se maximiza, se corrige la fuente en estudio. Esta corrección provoca un delta de pH que es transformado a un delta de carga empleando la ecuación que surgió de los datos de la titulación, como se muestra de la Ecuación IV.2 a la Ecuación IV.7.

$$Q_1 \cong pH_1 \quad Q_1 = apH_1^3 + bpH_1^2 + cpH_1 + d \quad (\text{Ec. IV.2})$$

$$Q_2 \cong pH_2 \quad Q_2 = apH_2^3 + bpH_2^2 + cpH_2 + d \quad (\text{Ec. IV.3})$$

$$\Delta Q = Q_2 - Q_1 = a + \quad (\text{Ec. IV.4})$$

$$Q_1' \cong pH_1 \quad Q_1' = apH_1'^3 + bpH_1'^2 + cpH_1' + d \quad (\text{Ec. IV.5})$$

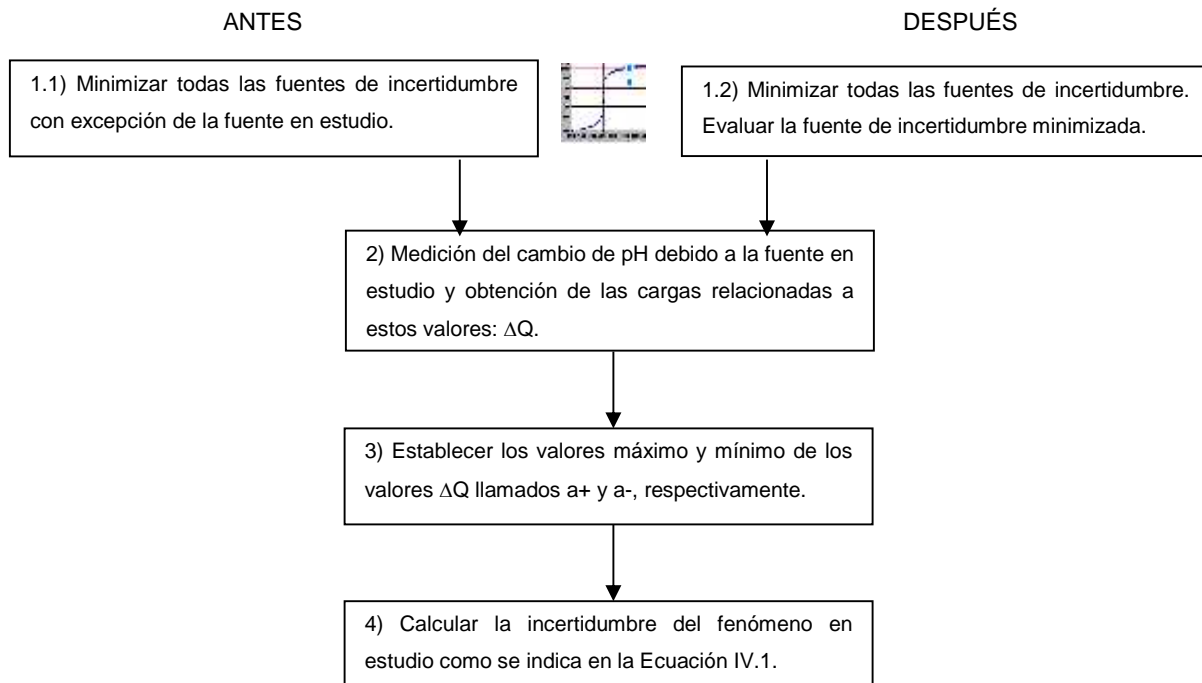
$$Q_2' \cong pH_2 \quad Q_2' = apH_2'^3 + bpH_2'^2 + cpH_2' + d \quad (\text{Ec. IV.6})$$

$$\Delta Q' = Q_2' - Q_1' = a - \quad (\text{Ec. IV.7})$$

Después de realizar al menos dos experimentos se elige el valor máximo y el mínimo llamados  $a+$  y  $a-$  respectivamente y se procede a estimar la incertidumbre como en la Ecuación IV.1.

Este procedimiento es el mismo cuando todas las fuentes se han minimizado y la diferencia surge en que la corrección no se realiza.

En la Figura IV.3 se puede apreciar el diagrama de flujo para el cálculo de la incertidumbre en donde se evalúa la incertidumbre de la fuente en estudio con todos los factores minimizados. La minimización se realiza al final del estudio y este procedimiento es llamado ANTES. Aquí también se muestra la evaluación de la incertidumbre de la fuente en estudio cuando se ha minimizado su efecto y este procedimiento es llamado DESPUÉS.



**Figura IV.3. Procedimiento empleado para la estimación de la incertidumbre.**

### IV.1.1. Difusión.

La difusión en el SPTC consiste en el fenómeno relacionado con el desplazamiento de la muestra hacia el compartimiento interno de la celda en donde no participa en la reacción electroquímica [37]. El fenómeno de la difusión es posible representarlo gráficamente mediante la Figura IV.4, en donde pequeñas esferas representan el ión  $H_3O^+$  que se difunde hacia el compartimiento catódico.

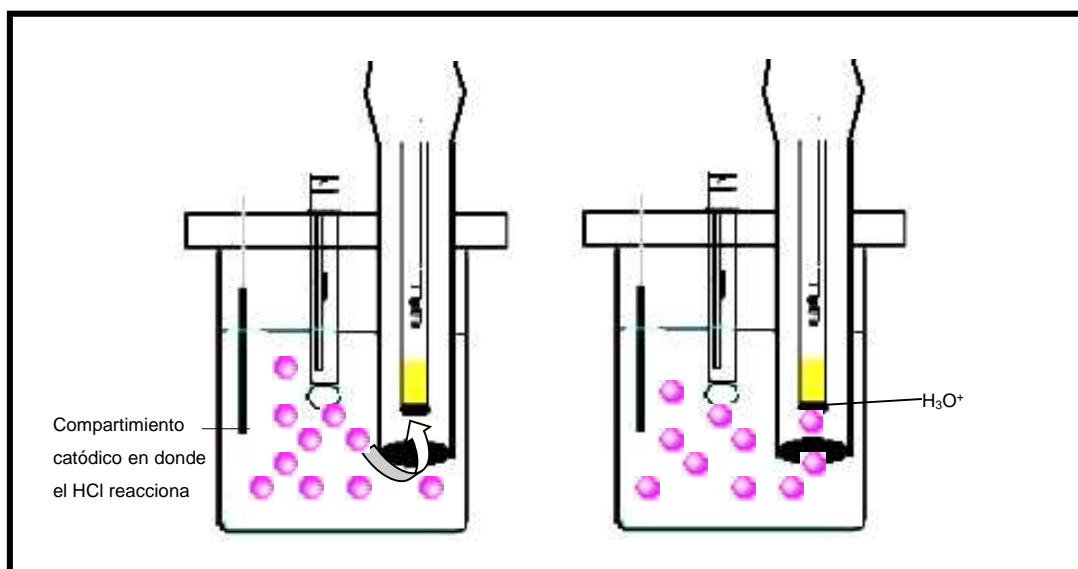


Figura IV.4. Fenómeno de difusión del HCl al compartimiento interno.

Para corroborar la existencia de este fenómeno se realizó un experimento para determinar el tiempo en el que el HCl tardaba en difundirse y consistió en monitorear el cambio de pH en el compartimiento interno como función del tiempo después de haber adicionado una cantidad medida de ácido. Inicialmente se llenaron los dos compartimientos con el electrolito soporte, se dejó agitar y se midió el pH en cada compartimiento.

Para fines prácticos al compartimiento interno se le abreviará con las siglas C.I. y al externo de manera análoga, C.E.

Inicialmente los valores de pH medidos al llenarse con KCl 1M eran los siguientes:

C.I. 5,780 unidades de pH

C.E. 5,872 unidades de pH

Posteriormente se adicionaron 5,37566 g de HCl 0,1 N al compartimiento externo y se midió el pH en cada uno de los compartimientos:

C.I. 5,780 unidades de pH

C.E. 2,551 unidades de pH

En la Figura IV.5 se muestra el cambio de pH con respecto al tiempo en el C.I. Se observa una disminución de pH con respecto del tiempo y se atribuye al paso del ácido adicionado desde el compartimiento catódico hacia el anódico. Este experimento demostró que el efecto existía y que se presentaba en un tiempo corto.

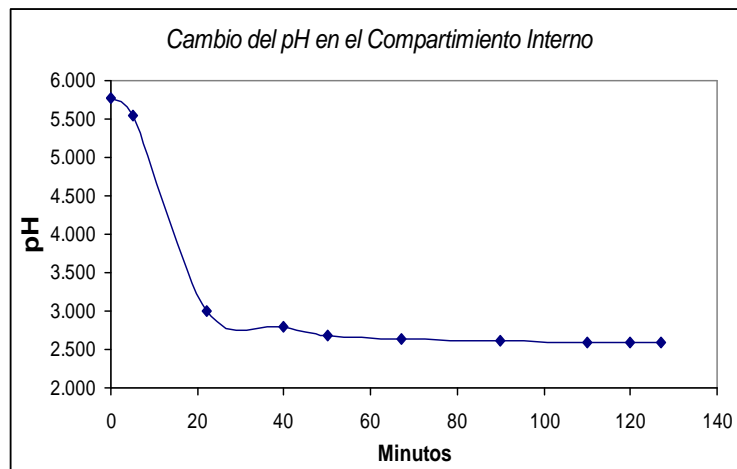


Figura IV.5. Gráfica de pH por difusión en el compartimiento interno.

## CUANTIFICACIÓN

Para evaluar el valor de la incertidumbre ocasionada por este parámetro es necesario evitar la influencia de los otras fuentes y para ello se realiza una titulación coulombimétrica en la que no se corrige el fenómeno de difusión inmediatamente sino que se corrige hasta el final y se minimizan todas los demás fuentes.

En esta titulación coulombimétrica se observó que el electrodo tardaba más tiempo en estabilizarse y presentaba mucha variación, hechos que no se observaban cuando se minimizaba el fenómeno de la difusión.

En la el figura siguiente, Figura IV.6, se muestra una gráfica con las lecturas del potenciómetro como función del tiempo en la región del punto final, que representan sólo un punto dentro de toda la titulación coulombimétrica, la cual se muestra en el cuadrante inferior derecho. En la gráfica podemos observar una gran variación en la estabilidad del electrodo antes de alcanzar una variación del pH respecto al tiempo de 0,01 pH/min, esta variación se puede deber al efecto de difusión en sentido inverso desde el compartimiento anódico hacia el catódico.

Las Figuras IV.6 y IV.7 trazan un gráfico pH versus el tiempo en la región cercana del punto final; la diferencia entre ambas radica en que la segunda gráfica proviene de una titulación en la que se minimizaron todas las fuentes de incertidumbre incluida la debida a la difusión. La forma de minimizar la incertidumbre se describirá a detalle en la siguiente sección.

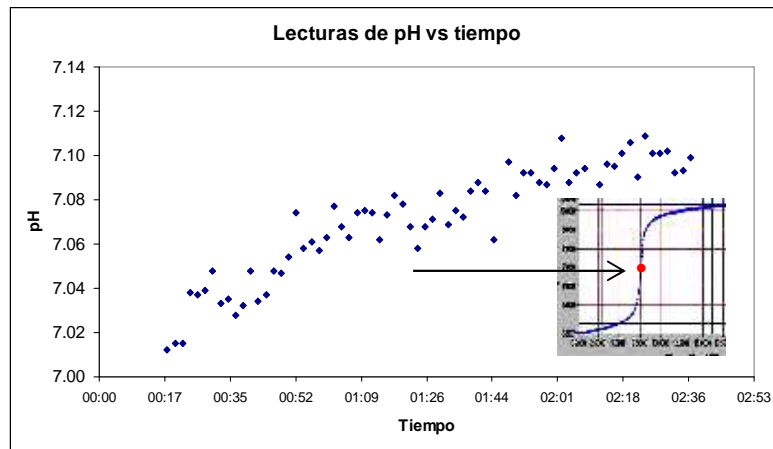


Figura IV.6. Gráfica de la lectura de pH en el punto final (sin enjuague).

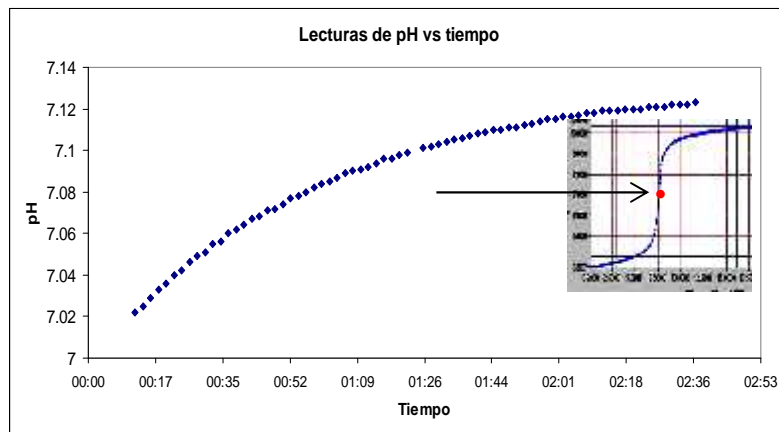


Figura IV.7. Gráfica de la lectura de pH en el punto final (con enjuague).

Una vez que la titulación concluyó, se enjuagó el compartimiento interno y se midió el cambio de pH hasta un valor estable en presencia de argón. El cambio de pH que fue registrado se muestra en la Figura IV.8.

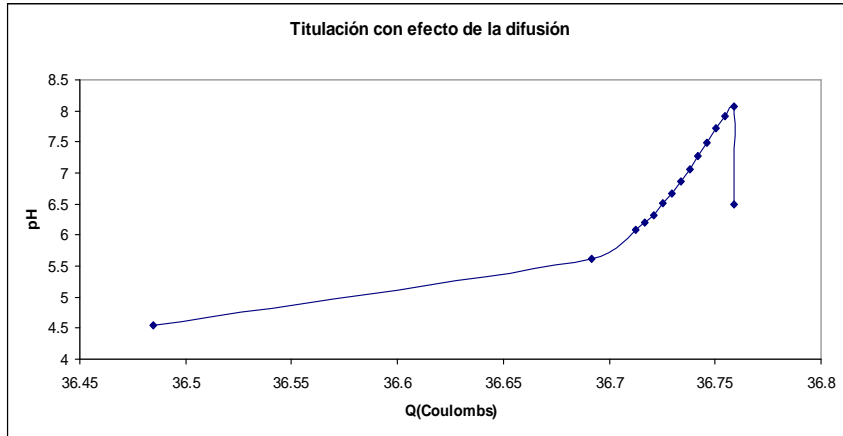


Figura IV.8. Gráfica con cambio de pH por enjuague.

Con experimentos similares al descrito se obtiene la incertidumbre por no corregir el fenómeno de difusión en el SPTC.

Para estimar este valor se sigue el procedimiento descrito en la Sección IV.1 y el resumen se muestra en la tabla siguiente.

Tabla IV.1. Cálculo de incertidumbre para la difusión sin corrección.

DIFUSIÓN (ANTES)		
$a^-$	0,0230385	Coulombs
$a^+$	0,5599285	Coulombs
Distribución rectangular	0,1549868	Coulombs
Términos relativos	0,03	%



#### IV.1.1.1. Disminución de la fuente de incertidumbre (difusión).

Es posible minimizar la incertidumbre debida a la difusión mediante el vaciado del compartimiento interno hacia el compartimiento externo cada vez que una alícuota de carga ha sido efectuada. El vaciado y llenado se efectúa con un volumen constante del electrolito por la aplicación de una presión en el compartimiento interno, a este proceso se le denominará enjuague.

Al inicio se tenían válvulas de vidrio que eran riesgosas por su fragilidad, posteriormente, este diseño se cambió por uno más sencillo, el cual consiste en válvulas de paso metálicas que permiten sustituir las llaves de paso de vidrio anteriores. Este nuevo sistema se muestra a continuación (ver Figura IV.9).

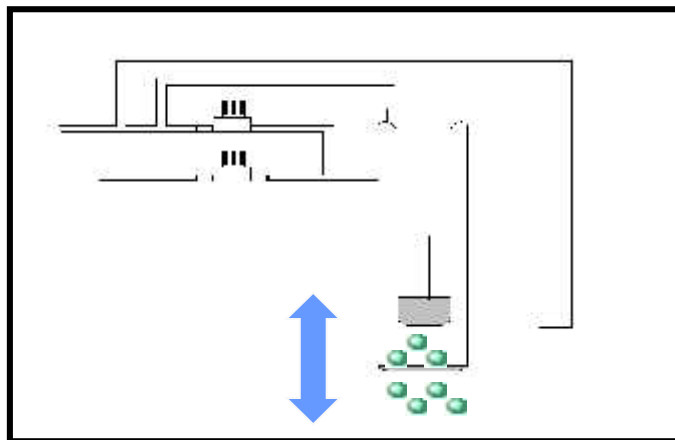


Figura IV.9. Sistema de enjuague del SPTC.

Con el sistema de enjuague se disminuyó la difusión de la muestra y el cambio de pH después de enjuagar era muy pequeño.

Al inicio este enjuague se realizaba manualmente con el empleo de una jeringa de prolipropileno, posteriormente el sistema fue automatizado y, actualmente, este enjuague se realiza con un pistón neumático que mueve una bureta que inyecta argón al compartimiento. La ventaja de este sistema es que elimina los errores atribuibles al operario ya que funciona sin la presencia del mismo.

En las figuras siguientes, Figura IV.10 y Figura IV.11, se muestra el sistema con el enjuague manual (jeringa) y el sistema automático de enjuague respectivamente.



Figura IV.10. SPTC con enjuague manual (jeringa).



Figura IV.11. SPTC con enjuague automático.

A continuación, en la Tabla IV.2, se muestra el cálculo de incertidumbre para este fenómeno minimizado.

Tabla IV.2. Cálculo de incertidumbre para la difusión con corrección.

DIFUSIÓN (DESPUÉS)		
$a^-$	1,2E-05	Coulombs
$a^+$	7,4E-04	Coulombs
Distribución rectangular	2,1E-04	Coulombs
Términos relativos	0,0004	%

Con ello observamos que la disminución de la incertidumbre debido a la difusión disminuyó de un valor de 0,03% a uno de 0,0004%.

#### IV.1.2. Pérdidas mecánicas.

Las pérdidas mecánicas se relacionan con las salpicaduras y las pérdidas en aerosol de la muestra que suceden debido a la agitación y al flujo de argón que se aplica a la celda para homogeneizar la solución y para evitar la influencia de gases del medio, respectivamente.

Inicialmente no existía una tapa interna que disminuyera las pérdidas mecánicas, así mismo, durante la aplicación de carga del 99% no se disminuía la agitación y se observaban diversas gotas sobre las paredes de la celda tal y como se esquematiza en la Figura IV.12.

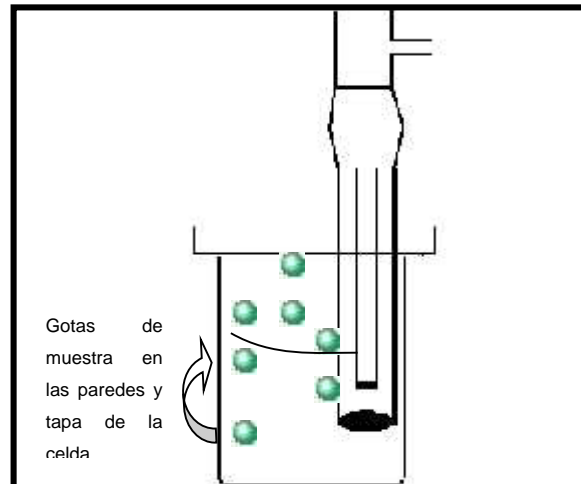


Figura IV.12. Pérdidas mecánicas de la muestra.

#### CUANTIFICACIÓN

Para evaluar el valor de la incertidumbre ocasionada por este parámetro es necesario evitar la influencia de los otras fuentes por lo que se realizan experimentos en los que se realiza una titulación coulombimétrica sin corregir el fenómeno de pérdidas mecánicas teniendo el cuidado de controlar los demás parámetros asegurando con ello la minimización de su efecto.

Para la obtención de la contribución de la incertidumbre debida a las pérdidas mecánicas se dio una agitación vigorosa cuando la muestra estaba siendo titulada por el 99 % de carga para efectuar a propósito las pérdidas mecánicas.

A continuación, en la Tabla IV.3, se muestra el cálculo de incertidumbre para este fenómeno.

**Tabla IV.3. Cálculo de incertidumbre para las pérdidas mecánicas sin corrección.**

<b>PÉRDIDAS MECÁNICAS (ANTES)</b>		
<i>a</i> -	0.026959788	Coulombs
<i>a</i> +	0.04922726	Coulombs
Distribución rectangular	0.006428065	Coulombs
Términos relativos	0.012	%

#### **IV.1.2.1. Disminución de la fuente de incertidumbre (pérdidas mecánicas).**

La disminución de esta fuente de incertidumbre se realiza mediante la adición de una barrera física o tapa interna y la aplicación del 99% de carga sin la agitación y el burbujeo excesivo evitando con ello las pérdidas mecánicas.

La barrera física fue una tapa de teflón que se ajustaba exactamente al diámetro de la celda, sujeta en la parte central con una barra de teflón, lo que permitía enjuagar la parte interna de la tapa cuando se bajaba hacia la disolución.

De forma esquemática, la adición de la tapa interna se muestra en el dibujo de la Figura IV.13.

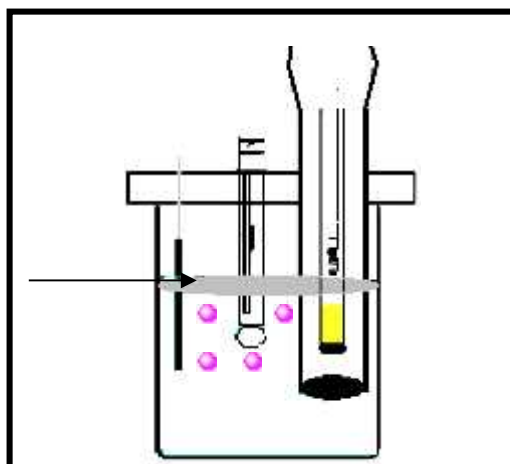


Figura IV.13. Tapa interna de la celda del SPTC para evitar pérdidas mecánicas.

La incertidumbre de esta corrección fue obtenida siguiendo el procedimiento descrito en la sección IV.1 y en la Tabla IV.4 se presenta.

Tabla IV.4. Cálculo de incertidumbre para las pérdidas mecánicas con corrección.

PÉRDIDAS MECÁNICAS (DESPUÉS)		
$a^-$	0.00048179	Coulombs
$a^+$	0.00194112	Coulombs
Distribución rectangular	0.00042127	Coulombs
Términos relativos	0,001	%

Con ello podemos observar que el aporte de la incertidumbre debida a las pérdidas mecánicas se disminuyó de 0,012 a 0,001%.

### IV.1.3. Temperatura.

Dentro de la celda se encuentra un electrodo de pH combinado de vidrio que mide el cambio de pH o bien la disminución del ácido transformado por la reacción con los iones hidroxilos que la carga ha generado en el cátodo.

El electrodo, a lo largo de la titulación, va registrando el cambio de potencial que se deriva del cambio de la actividad del ion hidronio. Como es sabido, la función que

relaciona el potencial con la actividad es la ecuación de Nerst, en donde la temperatura está involucrada [95,96].

Empleando la ecuación de Nerst es posible obtener el error en pH/°C a diferentes temperaturas como se lista a continuación:

Temperatura	Error de pH/ °C
0	0,0037
30	0,0033
60	0,0030
100	0,0027

Para confirmar la influencia de este parámetro y poder estimar la incertidumbre asociada a el, durante la titulación se midió la temperatura en cada lectura que fue realizada por el potenciómetro. La Figura IV.14 muestra una gráfica en donde se presenta la variación de la temperatura conforme avanza la reacción en la titulación principal. En esta gráfica podemos observar un aumento en la temperatura debido a la agitación como la termodinámica clásica lo predice.

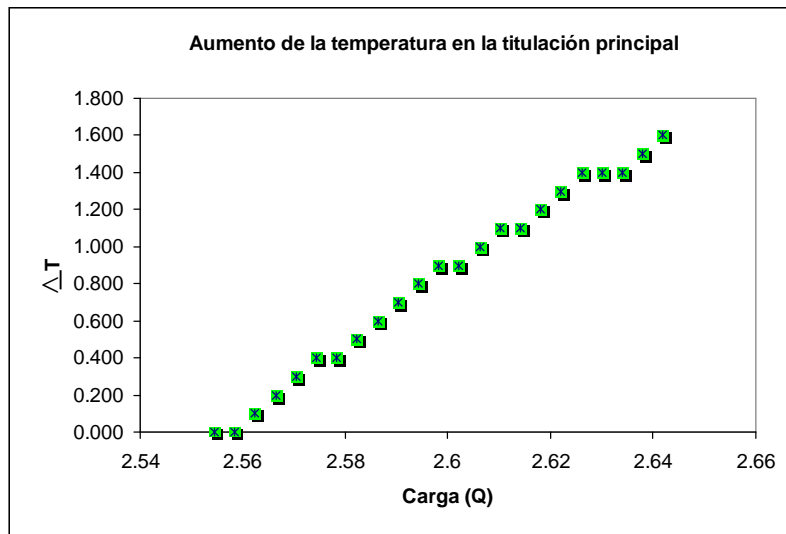


Figura IV.14. Gráfico del cambio de temperatura en la titulación principal.

Con el valor de la temperatura en cada punto de la titulación se realizan las correcciones de pH y se obtiene el nuevo valor del punto final en la titulación.

En la gráfica siguiente (Figura IV.15) se muestran dos gráficas de corriente vs pH, una correspondiente al valor de pH sin corrección de temperatura y otra en donde los valores de pH han sido corregidos según la temperatura medida. En la gráfica podemos observar que ambas gráficas se superponen y la diferencia entre ambas gráficas es difícil de apreciar.

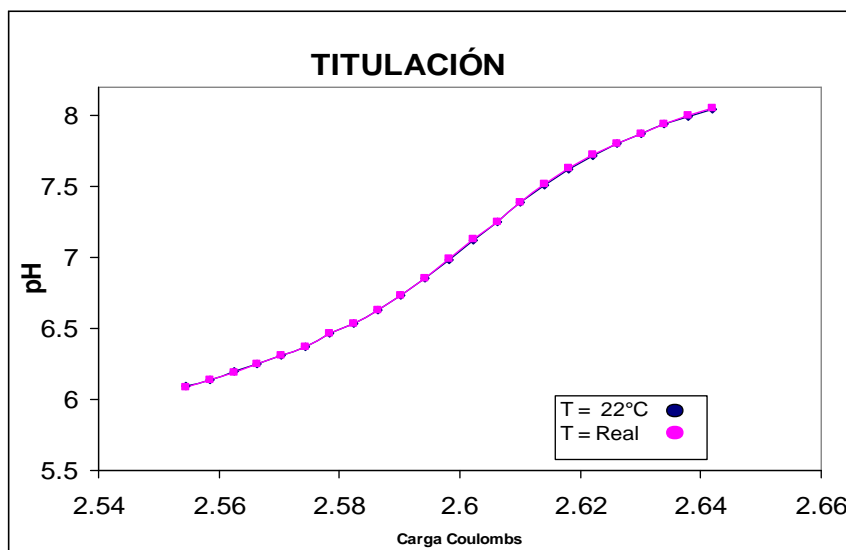


Figura IV.15. Curvas de pH vs Carga con ajuste de temperatura y sin él.

## CUANTIFICACIÓN

Para estimar la incertidumbre debida a la temperatura se calculó la diferencia de pH del punto final entre la titulación con corrección de temperatura y sin ella para dos titulaciones. Con estos datos fue posible estimar la incertidumbre considerando una distribución rectangular. Estos cálculos se muestran en la Tabla IV.5.

Tabla IV.5. Cálculo de incertidumbre para la temperatura.

TEMPERATURA (ANTES Y DESPUÉS)		
<i>a</i> -	4,42E-05	Coulombs
<i>a</i> +	1,01E-04	Coulombs
Distribución rectangular	1,6272E-05	Coulombs
Términos relativos	0,00003	%

Como se observa el aporte en la incertidumbre debido a la corrección por la temperatura es despreciable por lo que no se considera necesario adicionar una chaqueta térmica en la celda para mantener la temperatura constante.

La influencia despreciable de la temperatura en el valor de la carga es posible atribuirlo a un cambio constante del pH durante la titulación que no desplaza el valor del punto final.

### IV.1.4. Dióxido de carbono.

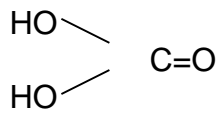
La celda del SPTC mantiene un flujo constante de un gas inerte (argón) de alta pureza para eliminar las influencias de los gases del medio [48,106], como es el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), es un gas altamente soluble en agua que forma el ácido carbónico [23,48,76,84,103-104,118] mediante la siguiente reacción (Ecuación IV.9).





El ácido carbónico a su vez formará bicarbonatos y carbonatos que ocasionarán que el punto final, en las titulaciones del SPTC, se desplace [47,118].

La constante de velocidad de esta reacción varía de 0,025 a 0,03 segundos a 25 °C. Es una reacción lenta debido a cambio de configuración molecular que se debe producir durante la hidratación del CO<sub>2</sub>. La molécula de CO<sub>2(aq)</sub> es lineal (O=C=O) cuando hay agua de hidratación del CO<sub>2</sub>, mientras que el H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tiene la forma [47]:



El [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] es de sólo 0,16 por ciento de [CO<sub>2(aq)</sub>]. Al ser difícil distinguir uno de otro, se utiliza una especie hipotética para representar la suma de estos dos compuestos denotada como: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub><sup>\*</sup> [47-48].

A continuación se muestran las ecuaciones de dichos equilibrios con sus respectivas constantes de equilibrio y una representación gráfica en la Figura IV.16, en donde se representan las moléculas de CO<sub>2</sub> que entran en la celda y en contacto con la solución acuosa del electrolito soporte, cambian su configuración para aceptar agua de hidratación y formar el ácido carbónico que se disociará.

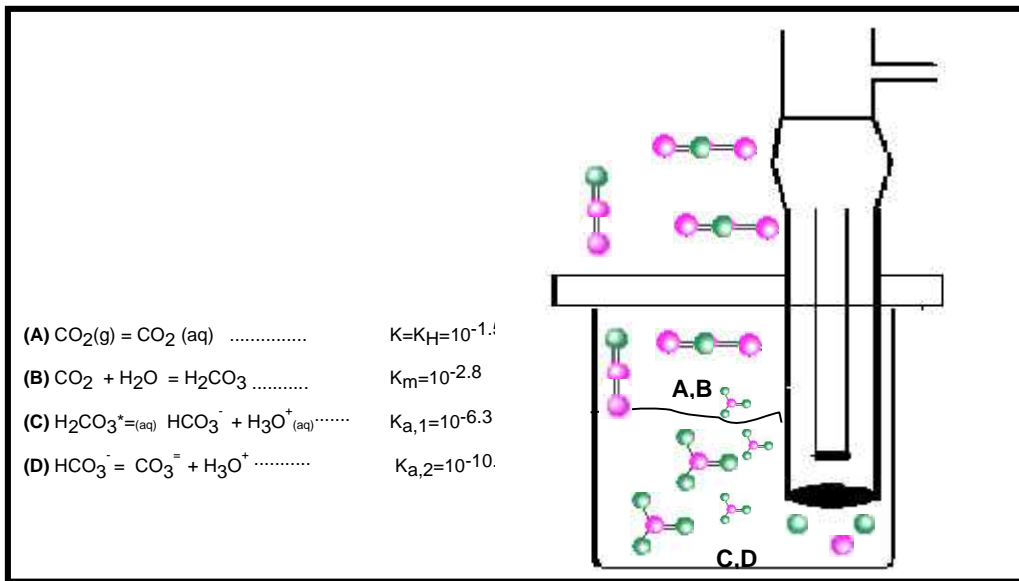


Figura IV.16. Diagrama de la disolución del CO<sub>2</sub> con los equilibrios químicos relacionados.

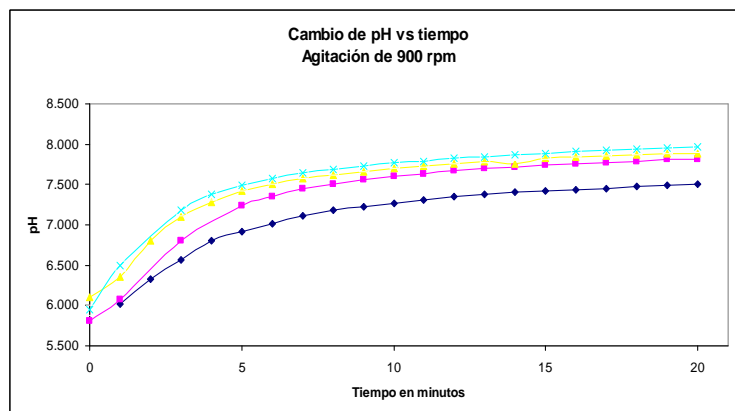
La solubilidad del CO<sub>2</sub> en agua puede obtenerse empleando la ley de Henry la cual establece que a temperatura constante la solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión del gas sobre el líquido. De esta forma empleando la constante de Henry y la presión parcial del CO<sub>2</sub> en el aire a 25 °C [119] tenemos:

$$[\text{CO}_2 \text{ ac}] = k_H P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \times 10^{-1.5} = 10^{-5} \text{ M}$$

Que es equivalente a 4.4 E-04 g/L y a 66 µg para un volumen de 150 mL (volumen usado en la celda del SPTC).

Cuando se mide el pH del electrolito de KCl 1 M, el valor es cercano a 5. Si se le aplica una agitación y un flujo de argón se observa un aumento del valor de pH hasta que este llega a un valor que cambia en menos de 0,001 unidades por minuto.

El experimento para mostrar la eliminación del CO<sub>2</sub> consistió en medir el cambio de pH con el tiempo desde que comienzan la agitación y el flujo de argón. Después de varias repeticiones se observó en ellas una misma tendencia a subir a un pH básico y mantenerse estable. Estos experimentos fueron realizados con corrección de la temperatura. En la siguiente figura, Figura IV.17, se muestra una gráfica en la que el cambio de pH con respecto al tiempo se traza el gráfico para cuatro experimentos independientes.



**Figura IV.17. Gráficas del cambio de pH en el electrolito soporte cuando se aplica un agitación y un flujo de argón.**

## CUANTIFICACIÓN

Para medir la magnitud de la influencia del  $\text{CO}_2$  en la titulaciones del HCl se realizaron titulaciones sin el burbujeo de argón y se mantuvieron constantes los demás parámetros.

Las titulaciones fueron más lentas y se observó que en el pH cercano a 7 el valor disminuía notoriamente tal y como se muestra en el siguiente gráfico (Figura IV.18).

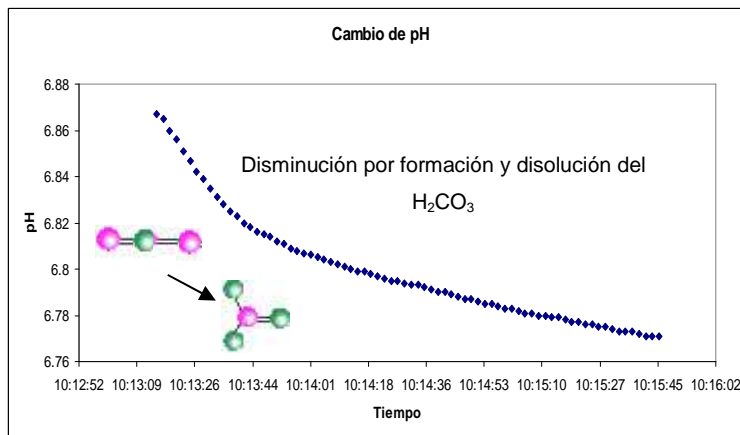


Figura IV.18. Gráfica de la disminución de pH vs tiempo en un punto cercano al punto final.

Esta disminución ha sido atribuida a la disolución del  $\text{CO}_2$  atmosférico y la consecuente formación del ácido carbónico.

Una vez que el valor de pH 7 fue alcanzado se burbujeó argón y el valor de pH aumentó notoriamente, como se muestra en la Figura IV.19.

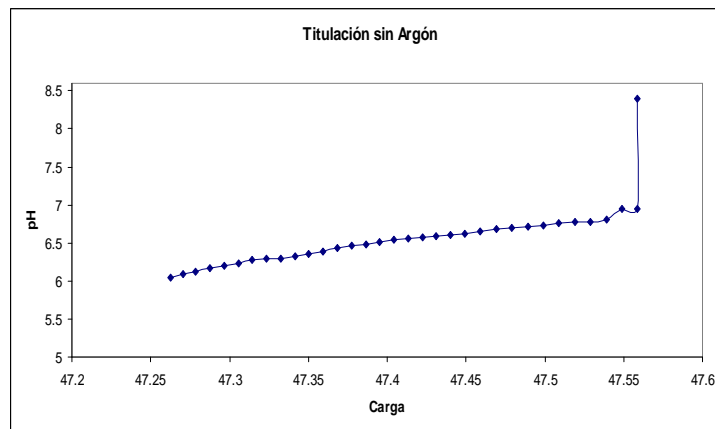


Figura IV.19. Titulación sin argón.

El cálculo de la incertidumbre debida a este fenómeno se muestra en la tabla siguiente (Tabla IV.6).

Tabla IV.6. Cálculo de incertidumbre para el CO<sub>2</sub> sin corrección.

DIÓXIDO DE CARBONO (ANTES)		
<i>a</i> -	0,0380643	Coulombs
<i>a</i> +	1,3844375	Coulombs
Distribución rectangular	0,3886645	Coulombs
Términos relativos	0,1	%

#### IV.1.4.1. Disminución de la Incertidumbre (CO<sub>2</sub>).

La minimización del efecto producido por el dióxido de carbono se logró al aumentar el flujo de argón. La consecuente disminución de la incertidumbre se muestra a continuación en la Tabla IV.7 y fue obtenida de dos valores de carga obtenidos por diferencia del pH en un tiempo.

Tabla IV.7. Cálculo de incertidumbre para el CO<sub>2</sub> con corrección.

DIÓXIDO DE CARBONO (DESPUÉS)		
<i>a</i> -	0,000862394	Coulombs
<i>a</i> +	0,002454316	Coulombs
Distribución rectangular	0,000459548	Coulombs
Términos relativos	0,0001	%

#### IV.2. Resultados e incertidumbre combinada.

Los resultados de titulaciones con diferentes mejoras, con su respectiva incertidumbre asociada, se presentan en la Figura IV.20. En ella se muestran tres diferentes secuencias de análisis que se realizaron con el SPTC.

En la gráfica, la serie en línea azul muestra las primeras mediciones efectuadas. La incertidumbre estándar combinada de estos valores junto con los demás es de 1,3 % en términos relativos.

La siguiente serie en línea roja, representa las mediciones efectuadas cuando se disminuyen las incertidumbres por difusión, por pérdidas mecánicas y cuando se desgasifica el electrolito. La incertidumbre estándar combinada de estos valores junto con los demás es de 0,13 % en términos relativos.

La última serie en línea verde, tiene los resultados de mediciones que fueron hechas minimizando las mismas fuentes que la serie anterior con una modificación más: la muestra fue desgasificada para eliminar el CO<sub>2</sub> disuelto en ella. La incertidumbre estándar combinada de estos valores junto con los demás es de 0,013 % en términos relativos.

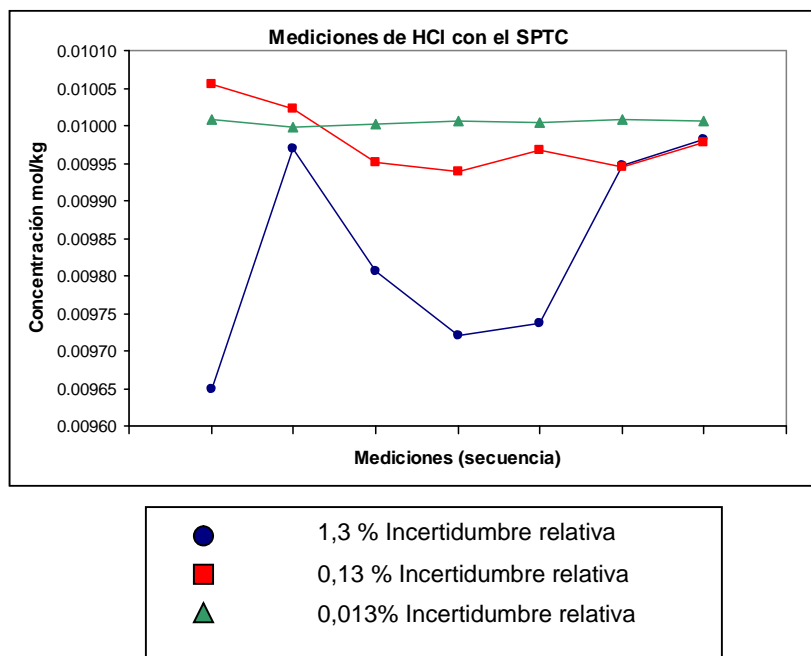


Figura IV.20. Mediciones con el SPTC con y sin disminución de las fuentes de incertidumbre.

*Los valores de incertidumbre obtenidos con las mejoras se encuentran dentro del intervalo de las incertidumbres reportadas para sistemas primarios de otros centros metrológicos.*

Si las fuentes de incertidumbre cuantificadas, sin y con su disminución, son graficadas se obtiene la Figura IV.21.

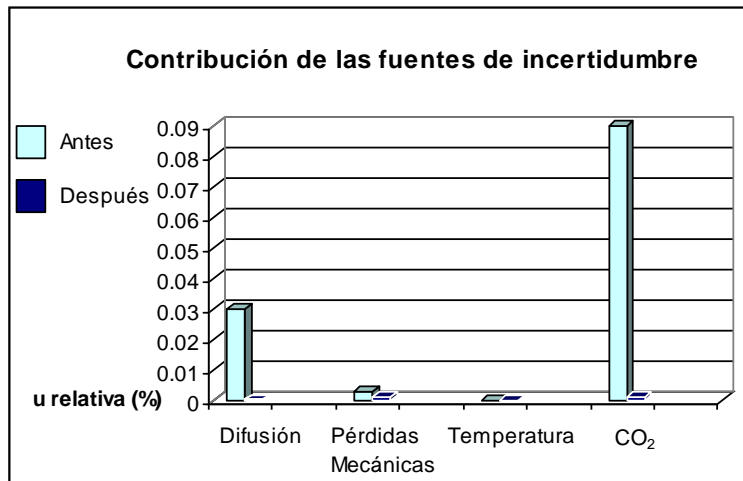


Figura IV.21. Contribución de las fuentes de incertidumbre sin y con corrección del SPTC.

En esta gráfica podemos observar que la mayor contribución la establece el CO<sub>2</sub>. La disminución de esta fuente fue efectuada con el aumento del flujo de argón y con el tiempo de espera en la desgasificación. Sin embargo era necesario corroborar que la disminución de la incertidumbre se debía a una eliminación del CO<sub>2</sub> y no debido a alguna otra influencia aún no visualizada como el burbujeo de Argón. Para tal fin se empleó la técnica de cromatografía de gases con detector de ionización de flama.

### IV.3. Medición por cromatografía de gases [112-120].

Con el fin de confirmar que el cambio de pH observado se debía a la presencia del CO<sub>2</sub> y estimar un error máximo ocasionado por este gas, se realizó un estudio cromatográfico de gases. Véase Anexo C.

La cuantificación del CO<sub>2</sub> por cromatografía consistió en el paso de helio y la inyección de hidrógeno a 350 °C en presencia de níquel para formar el gas metano a partir del CO<sub>2</sub>, según la Ecuación IV.9 para ser posteriormente quemado y detectado.



El experimento se realizó a temperatura constante, a una presión atmosférica de 811,86 hPa y 43,04 % de humedad relativa a 19 °C. La celda era enchaquetada y en la tapa tenía una salida del gas desprendido que se conectaba directamente a la columna del cromatógrafo. Las condiciones de agitación y flujo de argón fueron los mismos que en las titulaciones coulombimétricas. Es importante recordar que el gas empleado es de alta pureza y el contenido de impurezas, asociados a esto, es despreciable.

Inicialmente a la celda se le agregó 150 mL una solución de KCl 1 M, preparada con anterioridad, misma que es empleada como electrolito soporte en las titulaciones con el SPTC.

El esquema de la celda empleada para este estudio se muestra en la Figura IV.22. Como es posible apreciar la celda empleada es similar a la celda del SPTC y difiere únicamente en la chaqueta y en la tapa interna.

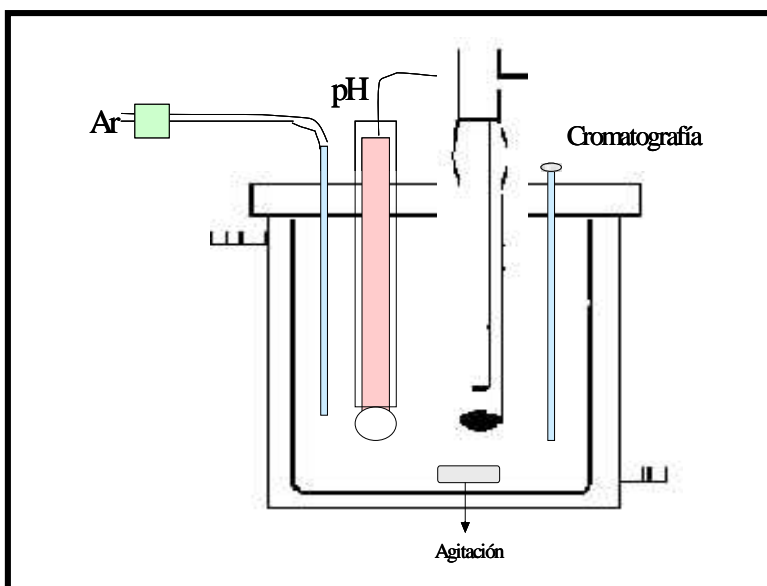


Figura IV.22. Esquema de la celda el estudio cromatográfico.

Una fotografía de la celda empleada se muestra a continuación en la Figura IV.23.

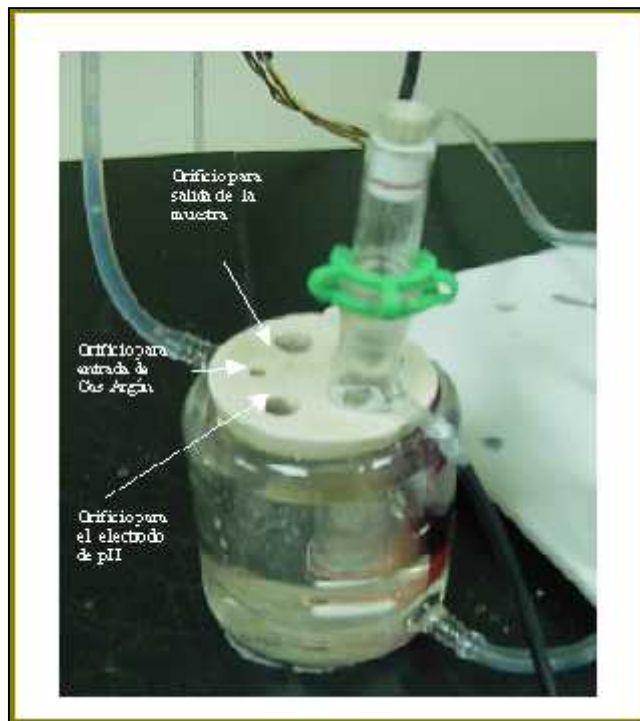


Figura IV.23. Fotografía de la celda para el estudio cromatográfico.

Una vez calibrado el electrodo de pH fue colocado en la celda con el electrolito soporte y el pH fue medido. Simultáneamente se comenzó la medición en cromatografía y se inicio el conteo del tiempo.

Se comenzó la desgasificación con agitación y burbujeo de gas argón de igual forma que se realiza en las titulaciones reales y tal y como se había estudiado antes; existió un cambio de pH en función del tiempo como se observa en la Figura IV.24.

Los cromatogramas mostraban la existencia de  $\text{CO}_2$  y en tiempo se desfasaron por cerca de 2,5 minutos, ya que es el tiempo aproximado que tarda la muestra en recorrer las columnas y transformarse en metano para luego quemarse. Aunado con estos análisis, se midieron materiales de referencia del CENAM de  $\text{CO}_2$  con los que se relacionó el área del cromatógrafo con la concentración real.



En la Figura IV.25 se muestran dos gráficas, una a tiempo real y otra corregida por el tiempo de retención de la columna. En ellas podemos observar que existe un máximo de la señal relacionada con una cantidad en microgramos de CO<sub>2</sub> que concuerda con la pendiente máxima de la gráfica del pH en función del tiempo.

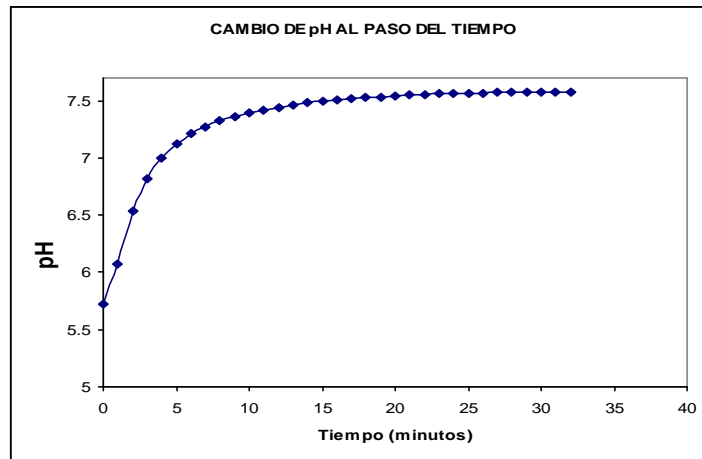


Figura IV.24. Gráfica del cambio de pH en función del tiempo.

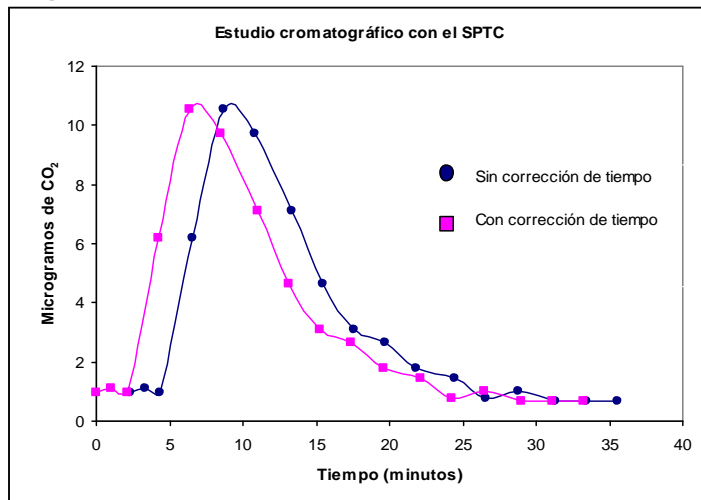


Figura IV.25. Gráfica de los microgramos de CO<sub>2</sub> en función del tiempo.

Posteriormente se adicionaron 5 mL de la disolución de ácido clorhídrico empleado en las titulaciones anteriores. El cambio en el pH fue evidente y se muestra en la Figura IV.26.

Cabe resaltar que el valor de pH permaneció constante puesto que está en una zona ácida en donde la sensibilidad es pequeña y no se observa grandes variaciones.

Al mismo tiempo fue medido el  $\text{CO}_2$  y el cromatograma presentó un aumento en la señal relacionada con la presencia de  $\text{CO}_2$ . Este cambio era pequeño en comparación con la señal que resultó al desgasificar el electrolito.

Los microgramos de  $\text{CO}_2$  obtenidos mediante esta experiencia, se muestran en la Figura IV.27. En este caso el tiempo no tiene un desfaseamiento por la lectura en la columna por lo que el tiempo graficado es el equivalente al de la Figura IV.26.

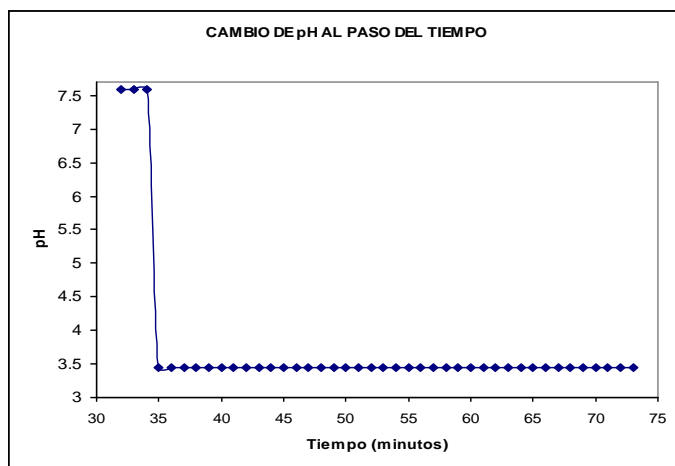


Figura IV.26. Cambio de pH por adición de la muestra.

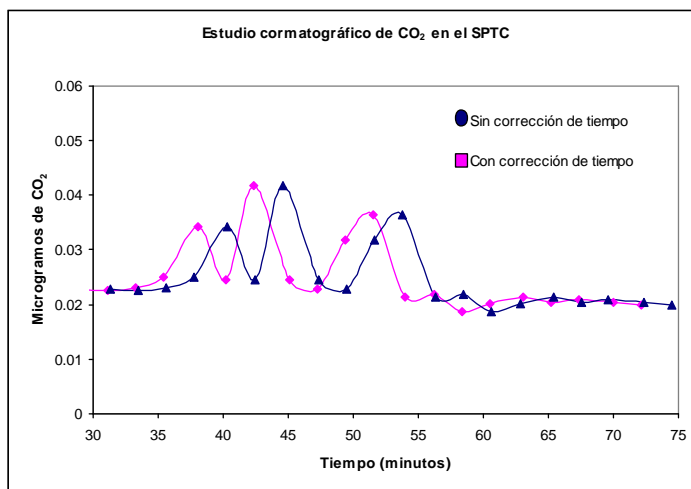


Figura IV.27. Gráfica de los microgramos de  $\text{CO}_2$  (en muestra) en función del tiempo.

### IV.3.1. Error máximo.

Se realizó la cuantificación en cromatografía mediante una curva de calibración empleando un material de referencia de CO<sub>2</sub> (CENAM).

A partir de este valor es posible estimar el error máximo que existe en las mediciones si se considera que en el tiempo de la titulación el CO<sub>2</sub> se transforma al ácido carbónico. Los microgramos de CO<sub>2</sub> resultantes y la carga que se deriva de ellos, tanto en el electrolito como en la muestra se presentan en la Tabla IV.8.

Tabla IV.8. Cálculo del error máximo.

Parámetro	Electrolito (150 mL)	Muestra (5mL)
Concentración de CO <sub>2</sub> µg/L	70.3	10.0
Masa de CO <sub>2</sub> µg	10.545	0.05
Moles de CO <sub>2</sub>	2.40E-07	1.14E-09
Carga asociada en Coulombs (Cte de Faraday 964856,03)	2.31E-01	1.10E-03

El valor de la masa de CO<sub>2</sub> en el electrolito se encuentra en el orden de magnitud establecido teóricamente en la sección IV.1.4. La diferencia puede deberse a que el valor de la concentración del dióxido de carbono empleada puede no ser exacta.

### IV.4. Estudio de la deriva (drift) [93-94,101]n.

Después de dos horas de tomar las lecturas del electrodo de pH se observa una tendencia a la disminución del pH, mostrada en la Figura IV.28. La disminución no puede ser atribuida al CO<sub>2</sub> ya que la medición de pH fue efectuada simultáneamente con la medición de CO<sub>2</sub> por cromatografía.

El cambio continuo que se observa es de 0,006 unidades de pH por minuto y corresponde la deriva o "drift" del instrumento de medición en esa zona cercana a un pH de 7 en donde la sensibilidad es muy elevada y la electrónica del equipo con el paso del tiempo puede ocasionar este cambio.

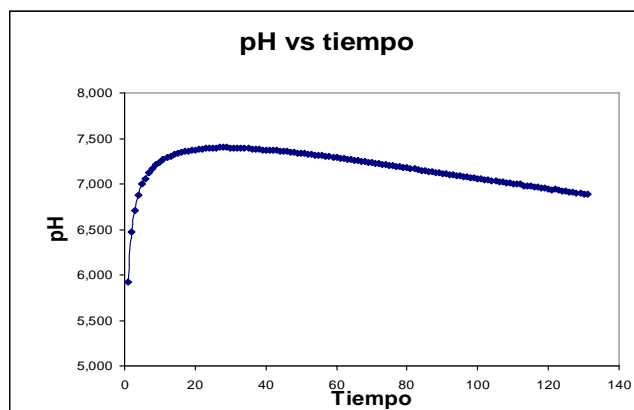


Figura IV.28. Deriva en el electrodo.

El análisis de esta deriva o “drift” permitió establecer un criterio para considerar estable la lectura del equipo que fue del doble, es decir 0,012 pH/min.

#### IV.5. Otros puntos de mejora.

##### IV.5.1. Estudio de la determinación del punto final.

En la titulación coulombimétrica del HCl conforme la reacción procede la actividad de ion  $H^+$  disminuye aumentando la fuerza electromotriz (fem) medida durante el curso de la reacción. Este incremento no es lineal y se obtienen curvas sigmoidales. El mayor cambio de la fem ocurre cerca del punto de equivalencia o inflexión. Este punto corresponde a la cantidad estequiométrica necesaria para reaccionar con el analito de interés, en este caso el ion  $H^+$ . Sin embargo, en la práctica el punto final es difícil de obtener debido a interferencias y se denomina punto final al punto que muestra el máximo cambio en la titulación. [32,34,40,43,51,75].

Como se recordará en la sección II.3.5 se describió el programa del SPTC en donde se estableció que el método de determinación de punto final se realiza con derivadas matemáticas.

Por otro lado, en la literatura existen diferentes métodos para obtener el punto final, algunos de ellos son los que se enumeran a continuación y su descripción se presenta en los párrafos siguientes.

- 1) Primera derivada matemática.
- 2) Segunda derivada matemática.
- 3) Gráfico de Gran.
- 4) Ajuste a una curva polinomial.

#### IV.5.1.1. Primera derivada.

El método de la primera derivada está basado en una curva sigmoideal. La pendiente de la curva al inicio de la titulación es muy pequeña, conforme la titulación avanza la pendiente aumenta a un valor máximo en el punto final, más allá de ese punto la pendiente disminuye a un valor muy pequeño nuevamente.

La derivada matemática consiste en obtener la pendiente de dos valores consecutivos y asignar este valor al promedio de los dos puntos. La primera derivada se muestra en el gráfico de la Figura IV.29.

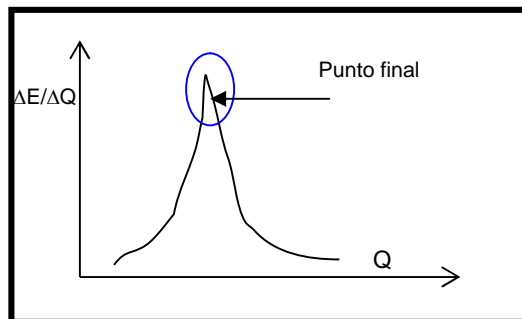


Figura IV.29. Método de la primera derivada.

#### IV.5.1.2. Segunda derivada.

El método de la segunda derivada consiste en realizar una segunda derivada de los valores previamente obtenidos en el método anterior y graficarlos, es decir obtener el  $\Delta^2 E/\Delta Q^2$ . Para este método la gráfica cambia de un valor negativo a un valor positivo

cuando se llega al punto final como se observa en la Figura IV.30. El punto en el cual la gráfica corta el eje de las abscisas, es aquel en el que la pendiente es cero, es decir en el máximo del gráfico de la primera derivada.

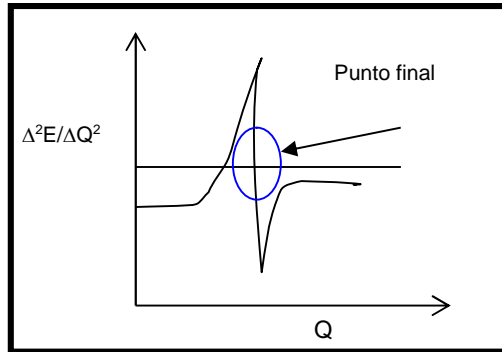


Figura IV.30. Método de la segunda derivada.

#### IV.5.1.3. Gráficos de Gran.

Está basado en la extrapolación de una línea recta. Esta línea recta es construída al reordenar la ecuación de Nerst bajo la lógica siguiente:

$$E = E^{\circ} + S \log H^{+}$$

Donde:

$E$  = Potencial de la celda.

$E^{\circ}$  = Potencial estándar.

$S = RT/zF$ .

$H^{+}$  = actividad del ion hidronio.

Si se despeja la actividad del ion  $H^{+}$  la ecuación queda de la siguiente forma:

$$H^{+} = \text{constante} [\text{antilog}(E/S)].$$

El ion  $H^{+}$  desaparece durante el curso de la reacción y lo hará de forma lineal, consecuentemente, el término antilogaritmo disminuirá linealmente y el gráfico de  $\text{antilog}(E/S)$  contra la carga agregada dará una línea recta cuya intersección con el eje de las abscisas dará el punto final como se muestra en el gráfico (Figura IV.31).

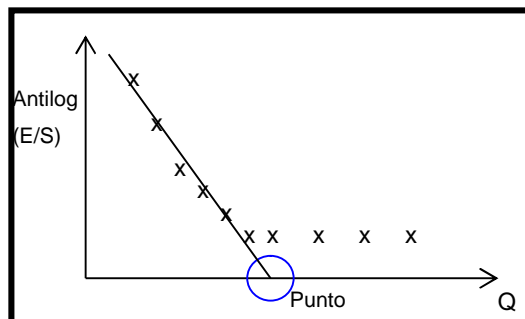


Figura IV.31. Gráfico de Gran.

#### IV.5.1.4. Ajuste a una curva polinomial de tercer grado.

Este método consiste en considerar puntos previos y posteriores al lugar cercano de donde se espera el punto final. A estos puntos se le ajusta una ecuación polinomial de tercer grado y mediante una segunda derivada y la igualación a cero de la variable y se obtiene la intersección [45].

#### IV.5.2. Estudio del sesgo por la determinación del punto final.

Para saber si el método elegido por el programa del sistema era el más adecuado se realizó una comparación de las diferentes técnicas existentes para la determinación del punto final [32,34,40,43,51,75]. En este análisis el punto de comparación fue el sesgo al comparar el valor de preparación del material de referencia con el valor obtenido con las diferentes metodologías.

Para estimar la incertidumbre debida al punto final se considera que no existe una influencia de otros factores y se mide un material de referencia.

Mediante la comparación del valor de preparación y el valor obtenido se puede obtener un sesgo y así dar un estimado de la incertidumbre debida a la determinación del punto final.

La muestra analizada fue una disolución de ácido amido sulfámico, un ácido que al igual que el HCl es un ácido fuerte. La disolución del material de referencia fue

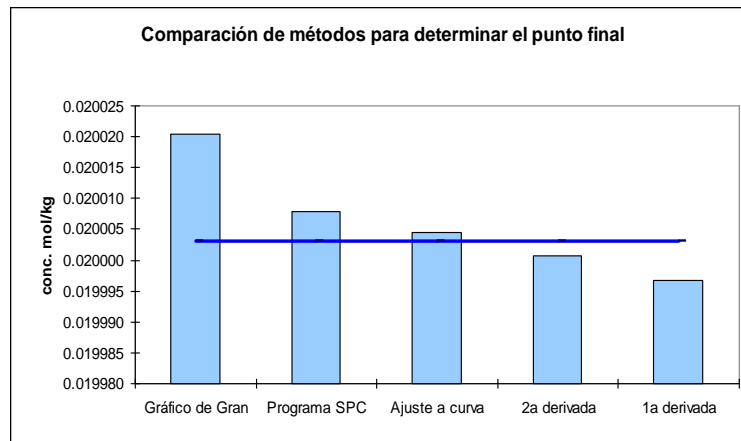
preparada a partir de un material de referencia primario y se evaluó el punto final con diferentes métodos. El valor de preparación de la solución de referencia es de 2,0003 mol/kg.

A continuación, en la Tabla IV.9 se muestran los resultados al realizar los diferentes métodos, junto con el porcentaje absoluto del sesgo observado en cada caso.

**Tabla IV.9. Resultados de los diferentes métodos empleados.**

Método	Concentración mol/kg	% /sesgo/
Gráfico de Gran	0,020020	0,087%
Programa SPC	0,020008	0,024%
Ajuste a curva	0,020004	0,007%
2a derivada	0,020001	0,011%
1a derivada	0,019997	0,031%

La representación gráfica de los valores de estos métodos es el siguiente (Figura IV.32).



**Figura IV.32. Representación gráfica de los resultados con diferentes métodos.**

En el gráfico la línea representa el valor esperado de la medición; aquí se observa que el método utilizado por el programa del SPTC para la determinación del punto final, puede ocasionar un error en la concentración final.

El gráfico de Gran es el método que mayor desviación presenta. A continuación se muestran las gráficas obtenidas de la pretitulación y la titulación principal del material de referencia, Figuras IV.33 y IV.34, respectivamente.



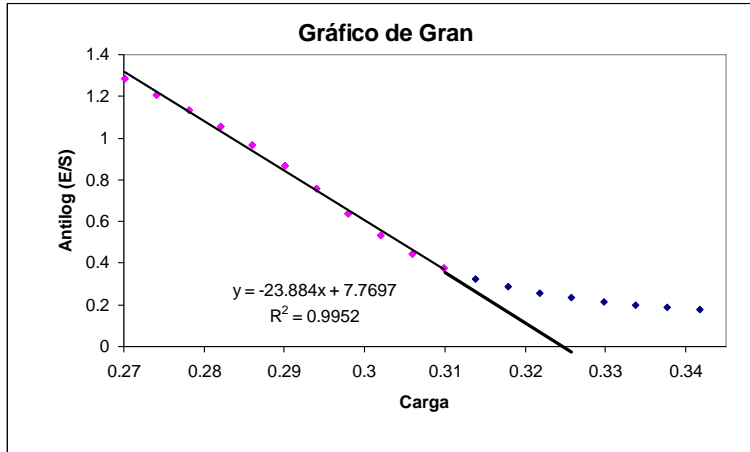


Figura IV.33. Gráfico de Gran para la pretitulación.

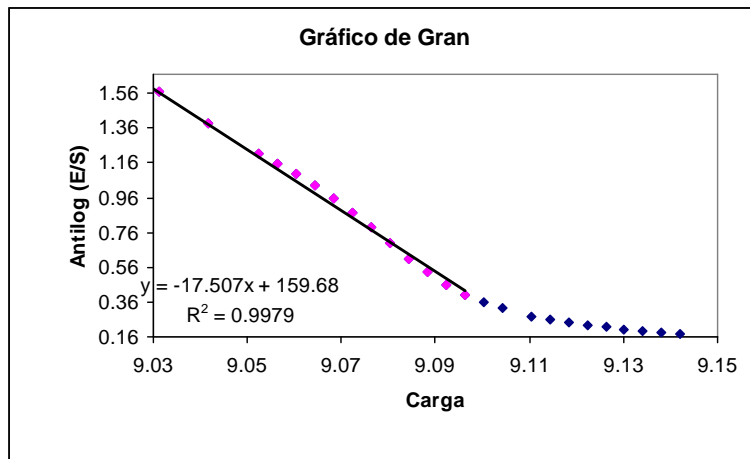


Figura IV.34. Gráfico de Gran para la titulación principal

El método de la primera derivada produce también un valor sesgado por lo que también se descarta. Los gráficos obtenidos para la pretitulación y la titulación principal se muestran enseguida (Figuras IV.35 y IV.36), en ellos se puede observar que hay un punto máximo del cambio de pendiente, pero, no es totalmente claro.

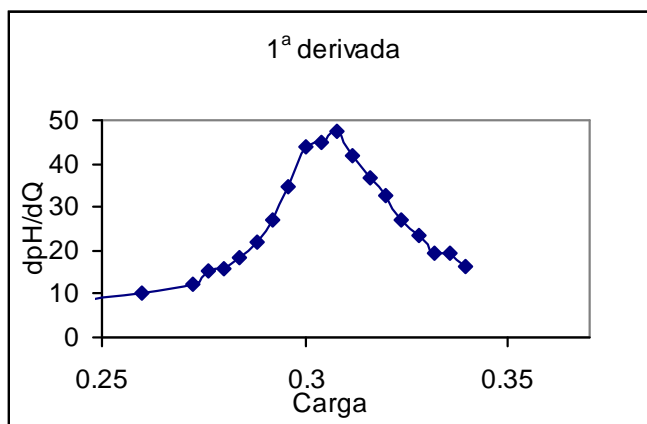


Figura IV.35. Gráfico de la primera derivada para la pretitulación.

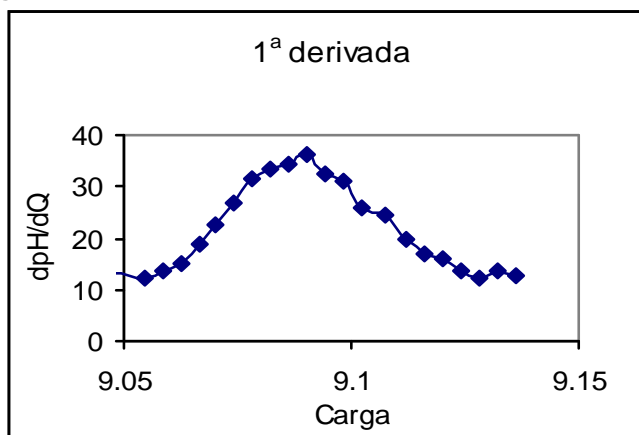


Figura IV.36. Gráfico de la primera derivada para la titulación principal.

Otro método empleado y estudiado fue el de la segunda derivada. Con los gráficos de la pretitulación y la titulación principal obtenidos con éste método se determinó el valor de la intersección, pero, como se puede observar en las gráficas siguientes no existe un único punto máximo positivo que cambie a negativo por lo que puede haber confusiones en los puntos elegidos. Estas gráficas se presentan en las Figuras IV.37 y IV.38.

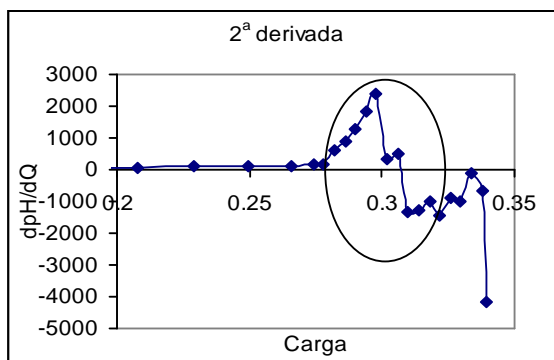


Figura IV.37. Gráfico de la segunda derivada para la pretitulación.

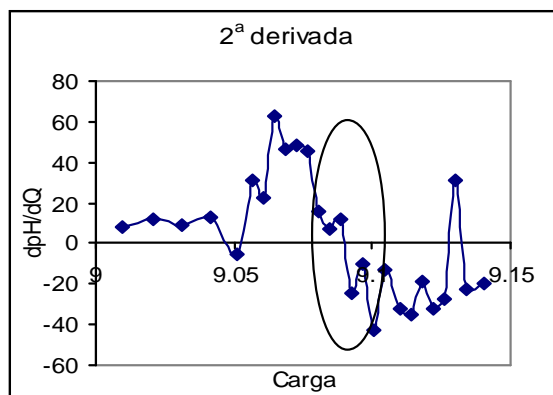


Figura IV.38. Gráfico de la primera derivada para la titulación principal.

El método de determinación del punto final basado en el ajuste a una curva es el método que se ha encontrado que es el más sencillo de realizar y que presenta la menor desviación con respecto al valor esperado de entre todos los métodos estudiados.

Sin embargo, es importante mencionar que la determinación de la ecuación no debe realizarse con todos los puntos, ya que se encontró que el coeficiente de correlación disminuye. Después de considerar diferentes números de puntos se llegó a la conclusión de que seis puntos antes y seis después del punto final dan los mejores valores del coeficiente como se muestra en la tabla siguiente (Tabla IV.10).

Tabla IV.10. Coeficientes de correlación para distintos puntos de la curva

Puntos	Pretitulación $r^2$	Titulación $r^2$
28	0,9886	0,9912
18	0,9985	0,9993
12	0,9995	0,9998

Las curvas obtenidas al considerar estos doce puntos se muestran a continuación, en las Figuras IV.39 y IV.40.

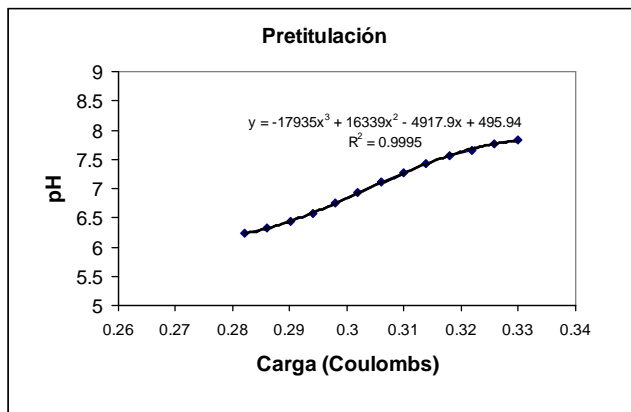


Figura IV.39. Gráfica del ajuste a una curva polinomial de tercer grado para pretitulación.

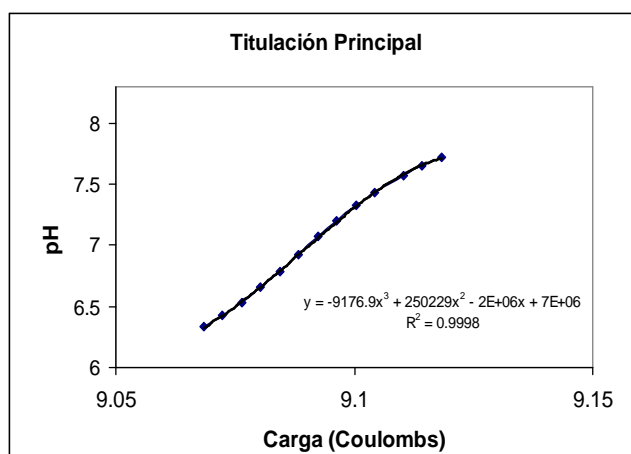


Figura IV.40 Gráfico del ajuste a una curva polinomial de tercer grado para titulación principal.

De los métodos analizados el que presentó mayor desviación con respecto al valor de referencia fue el método de Gran. La desviación puede atribuirse a la falta de criterios para la elección de los puntos que conforman la línea recta, es decir el analista debe observar cuando la gráfica deja de ser lineal.

El método que menor sesgo presenta es el del ajuste a una curva de tercer grado con seis puntos antes y seis después de un valor cercano a 7, que es teóricamente en donde estaría el punto de equivalencia.

A partir de este estudio se determinó que la forma más exacta para calcular el punto final fue con el ajuste a una curva de tercer grado y este cambio fue incluido en el programa del SPTC.

---

# V. CONCLUSIONES.

---

En este capítulo se presentan las conclusiones más relevantes que surgieron durante la realización de este trabajo. El orden en el que se enumeran está relacionado únicamente al orden cronológico en que fueron obtenidas:

1. El Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica se implementó exitosamente en el Centro Nacional de Metrología. La implementación consistió en la adquisición de partes eléctricas la creación de la celda, la adecuación de un programa de captura de datos y el ensamble de todas las partes para integrar el sistema.
2. El Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica, desarrollado como parte de este trabajo de tesis ha sido establecido como patrón nacional.

3. Se optimizó el sistema mediante tres mejoras relevantes:
  - i) disminución de las pérdidas mecánicas con el uso de una tapa interna,
  - ii) disminución de la difusión con un sistema de enjuague y,
  - iii) aumento del flujo de argón para la eliminación del dióxido de carbono disuelto en el electrolito soporte y en la muestra.
4. Con la optimización del sistema la incertidumbre de los resultados para la disolución de ácido clorhídrico alcanzó los niveles máximos de incertidumbre establecidos para otros sistemas primarios similares en el mundo (0,01% en términos relativos).
5. El valor de la incertidumbre disminuyó en dos órdenes de magnitud.
6. Finalmente se concluye que las hipótesis mostradas en el Capítulo I se aceptan ya que las fuentes de incertidumbre que presentan mayor influencia en el sistema son las denominadas fisicoquímicas, tales como la influencia del dióxido de carbono disuelto, la difusión y las pérdidas mecánicas. De estas fuentes, la mayor contribución a la incertidumbre se debe a la presencia del dióxido de carbono disuelto.

Las aplicaciones de este sistema hasta la fecha han sido las certificaciones de materiales de referencia de gran impacto en la industria nacional.

## **ANEXO A**

### **DEFINICIONES**

A continuación se presentan las definiciones de algunos términos empleados en este trabajo [25,54].

#### **Contenido**

##### **A.1. Exactitud.**

##### **A.2. Sesgo.**

##### **A.3. Error.**

... de medición.

##### **A.3.1. Aleatorio.**

##### **A.3.2. Sistemático.**

##### **A.4. Mensurando.**

##### **A.5. Medición.**

##### **A.6. Precisión.**

##### **A.6.1. Intermedia.**

##### **A.7. Material de referencia.**

##### **A.7.1. Certificado.**

##### **A.8. Repetibilidad.**

A.8.1. De los Resultados de las Mediciones.

A.8.2. De un instrumento de medición.

A.8.3. Desviación estándar de la repetibilidad.

##### **A.9. Reproducibilidad.**

A.9.1. Desviación estándar.

##### **A.10. Resultado de una medición.**

##### **A.11. Sensibilidad.**

##### **A.12. Desviación Estándar.**

##### **A.13. Trazabilidad.**

##### **A.14. Veracidad.**

##### **A.15. Incertidumbre (de medición).**

A.15.1. Incertidumbre Estándar.

A.15.2. Incertidumbre Estándar Combinada.

A.15.3. Incertidumbre Expandida.

A.15.4. Factor de cobertura.

##### **A.16. Valor.**

A.16.1. De Referencia Aceptado.

A.16.2. Verdadero.

A.16.3. Verdadero convencional.

##### **A.17. Tipos de funciones de Distribución.**

A.17.1. Distribución Rectangular.

A.17.2. Distribución Triangular.

A.17.3. Distribución Normal.

### A.1. **Exactitud.**

‘Es la proximidad de concordancia entre el resultado de una medición y el resultado del valor de referencia aceptado.’ [ISO 3534-1].

‘La cantidad referida a las diferencias entre la media de un grupo de resultados o un resultado individual y el valor el cual se acepta como el valor verdadero o correcto para la cantidad medida.’ [IUPAC Compendium of Chemical Technology, 1985].

#### A.1.1. **Exactitud (de un Instrumento de Medición).**

‘Aptitud de un instrumento de medición para dar respuestas cercanas al valor verdadero.’ [IUPAC ‘Orange’ Book].

### A.2. **Sesgo.**

‘El valor esperado de los resultados de prueba y el valor de referencia aceptado.’ [ISO 3534-1].

‘Caracteriza el error sistemático en un procedimiento analítico dado y es la desviación (positiva o negativa) de la media de los resultados analíticos del valor verdadero (conocido o asumido).’ [IUPAC Compendium of Chemical Technology, 1985].

‘La diferencia entre la media limitante ( $\mu$ ) y el valor verdadero ( $\tau$ ); i.e.,  $\Delta = \mu - \tau$ .’ [IUPAC ‘Orange’ Book], [AOAC - PVMC], [VIM 1984].

### A.3. **Error (de Medición).**

‘El resultado de una medición menos un valor verdadero del mensurando.’

Nota: Puesto que no puede ser determinado un valor verdadero, en la práctica se utiliza el valor convencionalmente verdadero. [VIM 1993].

‘El valor de un resultado menos el valor verdadero.’ [IUPAC Compendium of Chemical Technology, 1985].



#### A.3.1. **Error Aleatorio.**

‘Resultado de una medición menos la media que resultará de un número infinito de mediciones del mismo mensurando realizadas bajo condiciones de repetibilidad.’ [VIM 1993].

‘La diferencia entre el valor observado ( $x_i$ ) y la media limitante ( $\mu$ ); i.e.  $\delta = x_i - \mu$ .’ [IUPAC ‘Orange’ Book].

#### A.3.2. **Error Sistemático.**

‘Media que resultaría de un número infinito de mediciones del mismo mensurando llevadas a cabo bajo condiciones de repetibilidad menos un valor verdadero del mensurando.’ [VIM 1993].

#### A.4. **Mensurando.**

‘Magnitud particular sujeta a medición.’ [VIM 1993].

#### A.5. **Medición.**

‘Conjunto de operaciones que tienen por objeto determinar el valor de una magnitud’. [VIM 1993].

#### A.6. **Precisión.**

‘Es la proximidad de concordancia entre los resultados de pruebas independientes obtenidos bajo condiciones estipuladas.’ [ISO 3534-1].

‘Una medición de la reproducibilidad de las mediciones dentro de un grupo, esto es la dispersión de un grupo con respecto a su valor central.’ [IUPAC Compendium de Chemical Technology, 1985].

##### A.6.1. **Precisión Intermedia.**

‘La precisión Intermedia se expresa con la variación de los laboratorios: diferentes días, diferentes analistas, diferente equipo, etc.’ [ICH Q2A, CPMP/ICH/381/95].

### **A.7. Material de Referencia (MR).**

‘Material o sustancia en la cual uno o más valores de sus propiedades son suficientemente homogéneas y bien definidas, para ser utilizadas para la calibración de aparatos, la evaluación de un método de medición o para asignar valores a los materiales.’ [ISO/IEC Guide 30 - 1992, 2.1].

#### **A.7.1. Material de Referencia Certificado (MRC).**

‘Material de referencia acompañado de un certificado, en el cual uno o más valores de las propiedades están certificados por un procedimiento que establece trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual se expresan los valores de la propiedad y en el que cada valor certificado se acompaña de una incertidumbre con un nivel declarado de confianza.’ [ISO/IEC Guide 30 - 1992, 2.2].

### **A.8. Repetibilidad.**

‘Precisión en condiciones de repetibilidad, i.e. condiciones bajo las cuales se obtienen resultados independientes de una prueba con el mismo método, con los mismos accesorios de laboratorio, en el mismo laboratorio, por el mismo operador usando el mismo equipo en intervalos de tiempo cortos.’ [ISO 3534-1].

#### **A.8.1. Repetibilidad (de resultados de mediciones).**

La proximidad de la concordancia entre los resultados de mediciones sucesivas del mismo mensurando realizadas bajo las mismas condiciones de medición.’ [IUPAC ‘Orange’ Book].

#### **A.8.2. Repetibilidad (de un instrumento de medición).**

‘Aptitud de un instrumento de medición para proporcionar indicaciones próximas entre sí por aplicaciones repetidas del mismo mensurando bajo las mismas condiciones de medición.’ [IUPAC ‘Orange’ Book].

### A.8.3. **Desviación Estándar de la Repetibilidad.**

‘La desviación estándar de los resultados de una prueba obtenidos bajo condiciones de repetibilidad [ISO 3534-1].

### A.9. **Reproducibilidad.**

‘Precisión en condiciones de reproducibilidad, i.e. condiciones bajo las cuales los resultados de prueba se obtienen con el mismo método, en un material idéntico, en diferentes laboratorios por diferentes operadores usando diferentes equipos. [ISO 3534-1].

### A.10. **Resultado de una Medición.**

‘Valor atribuido a un mensurando, obtenido por medición’. [VIM 1993].

### A.11. **Sensibilidad.**

‘El cambio en la respuesta de un instrumento de medición dividido por el correspondiente cambio del estímulo. ‘ [VIM 1984 y IUPAC ‘Orange’ Book].

### A12. **Desviación Estándar.**

Es una medición del grado de dispersión de los valores al rededor de su media en una distribución de valores.

La desviación estándar  $\sigma$  de la población para  $n$  valores esta dada por :

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$

En la práctica generalmente se analiza una muestra y no toda la población. La desviación estándar  $s$  para la muestra está dada por:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

#### A.13. **Trazabilidad.**

Propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón por la cual pueda ser relacionado a referencias determinadas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas incertidumbres determinadas.' [ISO/IEC Guide 30 - 1992, 3.8].

#### A.14. **Veracidad.**

'Es la proximidad de concordancia entre el valor promedio obtenido de una serie de resultados de prueba y un valor de referencia aceptado.' [ISO 3534-1].

#### A.15. **Incertidumbre (de Medición).**

'Parámetro asociado al resultado de una medición, que caracteriza la dispersión de los valores que podrían ser razonablemente atribuido al mensurando.' [VIM 1993].

##### A.15.1. **Incertidumbre Estándar 'u(x<sub>i</sub>).**

La incertidumbre del resultado de una medición expresada como una desviación estándar.' [ISO GUM].

##### A.15.2. **Incertidumbre Estándar Combinada 'u<sub>c</sub>(y).**

La incertidumbre estándar de los resultados de una medición cuando el resultado es obtenido a partir de los valores de un número de otras magnitudes, igual a la raíz cuadrada positiva de términos, siendo éstos las varianzas o covarianzas de estas otras cantidades ponderadas de acuerdo a como varían los resultados de la medición con estas cantidades.' [ISO GUM].

### A.15.3. **Incertidumbre Expandida 'U.**

Magnitud que define un intervalo alrededor del resultado de una medición que puede esperarse para abarcar una fracción grande de la distribución de los valores que podrían ser razonablemente atribuidos al mensurando.' [ISO GUM].

### A.15.4. **Factor de Cobertura 'k.**

Factor numérico usado como multiplicador de la incertidumbre estándar para obtener una incertidumbre expandida. [ISO GUM].

## A.16. **Valor.**

### A.16.1. **Valor de Referencia Aceptado.**

'Valor que sirve como referencia en concordancia para comparaciones y se deriva como:

- a) Un valor teórico o establecido basado en principios científicos;
- b) Un valor asignado o certificado, basado en trabajo experimental de algunas organizaciones nacionales o internacionales.
- c) Un valor de consenso o certificado basado en trabajo experimental en colaboración bajo el auspicio de un grupo científico o de ingeniería.

Cuando a), b), y c) no estén disponibles, la experimentación de la cantidad (mensurable), i.e. la media de una población específica de medidas.' [ISO 3534-1].

### A.16.2. **Valor verdadero.**

'Valor consistente con la definición de una determinada magnitud particular.' [VIM 1993].

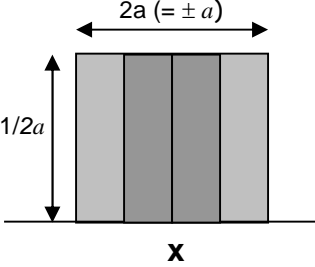
### A.16.3. **Valor verdadero convencional.**

‘Valor atribuido a una cantidad particular y aceptada, algunas veces por convención, como tener una incertidumbre apropiada para un propósito dado.’ [VIM 1993].

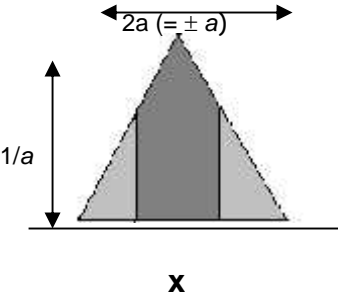
#### **A.17. Funciones de distribución.**

A partir de sus parámetros se estima la incertidumbre estándar. En la tabla siguiente se presentan las clases de distribución más importantes y se da la indicación de las circunstancias en las cuales, la guía para la cuantificación de la Incertidumbre de EURACHEM/CITAC [54] recomienda que deben usarse.

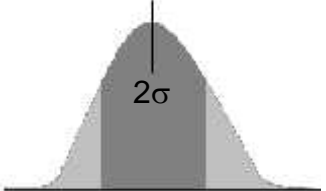
### A.17.1. Distribución Rectangular.

Forma	Usarse cuando:	Incertidumbre
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Un certificado u otras especificación da límites sin especificar el nivel de confianza (por ejemplo: 25 mL ± 0,05 mL)</li> <li>• Se realiza un estimado en la forma de un intervalo máximo (<math>\pm a</math>) sin conocimiento de la forma de la distribución.</li> </ul>	$u = \frac{a}{\sqrt{3}}$

### A.17.2. Distribución Triangular.

Forma	Usarse cuando:	Incertidumbre
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La información disponible, concierne a X es menos limitada que para una distribución rectangular. Los valores cercanos a X tienen más probabilidad que los que están en los extremos.</li> <li>• Un estimado se realiza en la forma de un intervalo máximo (<math>\pm a</math>) descritas por una distribución simétrica.</li> </ul>	$u = \frac{a}{\sqrt{6}}$

### A.17.3. Distribución Normal.

Forma	Usarse cuando:	Incertidumbre
 <p style="text-align: center;"><b>x</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Se realiza un estimado de observaciones repetidas de un proceso que varía aleatoriamente.</li> <li>• Una Incertidumbre está dada en la forma de una desviación estándar <math>s</math>, una desviación estándar relativa <math>s/x</math>, o un coeficiente de varianza CV% sin especificar la distribución.</li> <li>• Una incertidumbre está dada en la forma de un intervalo de confianza del 95% (u otro) <math>x \pm c</math> sin especificar la distribución.</li> </ul>	$u(x) = s$ $u(x) = x \cdot (s/\bar{x})$ $u(x) = \frac{CV\%}{100} \cdot x$ $u(x) = c/2$ (Para $c$ a 95 %) $u(x) = c/3$ (para $c$ a 99,7 %)



## ANEXO B

### DESCRIPCIÓN DE LAS PARTES DEL SISTEMA

El propósito de este anexo es la descripción detallada de cada una de las partes más importantes que conforman el Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica.

#### B.1. ELECTRODOS.

-ELECTRODO DE PLATINO. Consiste en un alambre de platino de 0.5 mm de diámetro de 99,996 % de pureza marca Alfa Aesar.

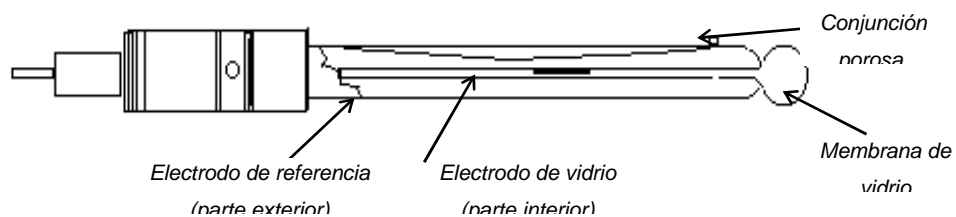
Su lavado consiste en sumergir el electrodo en una solución de  $\text{HNO}_3$  6 N y calentar hasta que hierva dejándose ahí unos minutos después se enjuaga con abundante agua.

-ELECTRODO DE PLATA. Consiste en un alambre de plata de 2 mm de diámetro y de 99,999 % de pureza marca Premion.

El electrodo de plata sufre la depositación del AgCl en su superficie lo que provoca un color oscuro en la plata. Para limpiar este electrodo se sumerge en una solución al 50 % de amoníaco hasta que se vea que el color oscuro haya desaparecido, después se enjuaga con abundante agua Tipo I.

-ELECTRODO COMBINADO de pH MARCA Radiometer.

Electrodo de pH combinado modelo REF201, marca Radiometer.



## B.2.FUENTE DE CORRIENTE PROGRAMABLE.

MARCA KEITHLEY MODELO 2400



Programable de alta precisión y de baja potencia (< 20 W)

Potencia máxima: 20 W, Alcance: 0 A a 1 A, Complianza: 20 V @ 100 mA

Resolución programable: Equivalente a 50 ppm, específicamente: 5  $\mu$ A @ 100 mA

500 nA @ 10 mA, 50 nA @ 1 mA.

Exactitud ( a 1 año, 23 °C  $\pm$  5 °C, modo *source*): 0.8  $\mu$ A @ 1 mA, 8.0  $\mu$ A @ 10 mA

100  $\mu$ A @ 100 mA.

Coefficientes de temperatura (0 – 18 °C y de 28 – 50 °C): 0.2  $\mu$ A/°C @1 mA, 1.5  $\mu$ A/°C

@10 mA, 15  $\mu$ A/°C @100 mA.

Interfaz IEEE 488.1 y completamente programable.

## B.3. CONTADOR UNIVERSAL, MEDIDOR DE INTERVALOS.

MARCA HEWLETT PACKARD MODELO 53131A.



Programable de 9 dígitos de resolución.

Base de tiempo: Oscilador de cristal de 10 MHz con compensación de temperatura (TCXO: *temperature compensated crystal oscillator*).

Medición de intervalo de tiempo: Resolución: 9 dígitos de resolución, equivalentes a 100 ns para una lectura única, sin calcular promedios (*single shot*), de 100 s, Exactitud:

1  $\mu$ s @ 100s o equivalente a 10 ppb.

Alcance: intervalo Mínimo: < 1 ms, intervalo Máximo: > 100 s

Interfaz IEEE 488.1 y completamente programable desde una PC.

## B.4. RESISTOR PATRÓN.

### B.4.1. 100 OHMS.

MARCA GUILDLINE.

(Para aplicar corrientes pequeñas, hasta 30 mA)

De altas exactitud y estabilidad, para usarse fuera de un baño de aceite, diseñada para funcionar fuera de un baño de temperatura controlada. Valor nominal : 100 ohms  $\pm$  5 ppm.

Estabilidad del valor nominal: 4 ppm durante seis meses y 6 ppm durante doce meses.

Incertidumbre de calibración : 1 ppm @ 23 °C.

Estabilidad del valor nominal respecto a la temperatura :  $\pm$  3 ppm @ 18-28 ° C.

Voltaje de máximo de operación : 2.0 volts, mínimo.

### B.4.2. 1 OHMS.

MARCA IET MODELO SRL-1.



(Para aplicar corrientes pequeñas, hasta 300 mA)

Diseñada para funcionar fuera de un baño de temperatura controlada

Valor nominal : 1 ohms  $\pm$  2 p.p.m. Exactitud de calibración 1 p.p.m.

Estabilidad a 12 meses a 2 p.p.m.

Coefficiente de temperatura de Resistencia  $\pm$  1 p.p.m. / °C, Disipación máxima 150 Mw, tensión máxima 0.5 V.

## B.5. NANOVOLMETRO.

MARCA HEWLETT PACKARD MODELO 34420A.



Multímetro digital de 7 ½ dígitos con las siguientes funciones. Tensión, intensidad de corriente, resistencia y temperatura.

Función de medición de voltaje en corriente directa: resolución: 7 ½ dígitos en todos los intervalos.

Exactitud para una lectura de 100 mV: 20 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

Exactitud para una lectura de 1 V: 20 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

Exactitud para una lectura de 2V: 30 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

Función de medición de resistencia: resolución: 7 ½ dígitos en todos los intervalos.

Exactitud para una lectura de 100 ohms: 25 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

Exactitud para una lectura de 1 kohm: 20 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

Exactitud para una lectura de 10 kohm: 20 ppm (a) 24 horas, 23 °C.

## B.6. POTENCIÓMETRO (PH-METER).

MARCA RADIOMETER MODELO PHM240



Medidor de pH de gran precisión, con métodos definidos por usuario para pH, mV. Con intervalos de medición: pH: -9.000 A + 23.00, mV: -1999.9 A + 1999.9, °C -9.9 a +99.9.

Resolución: pH: 0.001, mV: 0,1, °C : 0,1

Exactitud: pH: ± 0.007 pH después de calibración, mV: ± 0,2 mV ± 0.1 de la lectura, °C: ± 0.5 °C

Entrada de electrodos: Electrodo de vidrio/ combinado, electrodo de referencia (banana), sensor de temperatura.

Entradas/Salidas: Puerto aislado RS232C para conexión de impresora o conector de 9 pins para PC, RS232C para conexión de intercambiadores de muestra, salida para registrador analógico.

## **B.7. BALANZA ANALÍTICA.**

MARCA METTLER TOLEDO MODELO AT261 DELTA RANGE.



Con dos campos de medición  $60 \pm 5$  y  $200 \pm 10$  g con lectura en "display" digital, con sistema de calibración totalmente automático, basado en pesas incorporadas, con activación manual, con test para controlar la sensibilidad, linealización automática, corta aires de vidrio accionado por motor, interfase de datos CL/RS232 BIDIRECCIONAL, (incorporado de serie).

Con doble intervalo de resolución: de 0 a 62g: 0,01 mg, como máximo, de 0 a 205g: 0,1 mg, como máximo.

Linealidad dentro de  $10g \pm 0,03mg$ , como máximo, en el intervalo de 10 a 30 °C.

Para el intervalo de 0 a 62 g: repetibilidad (s) con carga total de 0 a 50 g: 0,02 mg como máximo, repetibilidad de 50 a 200g: 0,05 mg como máximo. Tiempo de estabilización 8 a 12 s, linealidad:  $\pm 0,08$  mg.

Para el intervalo de 200 g: repetibilidad (s) con carga total de 50 a 200 g: 0,05 mg

Tiempo de estabilización 5 a 10 s, linealidad:  $\pm 0,15$  mg, calibración con pesas externas: 200 g. 1ppm = 1/1 000,000 referido a la indicación de peso actual de  $\pm 1$ .

Platillo de: 80 x 80 mm, o 90 mm de diámetro. Sensibilidad: deriva de la temperatura: 10 a 30°C. Requiere 127 VAC  $\pm 5\%$  y 60 Hz. Consumo de energía 15,5 VA máx.



## ANEXO C

### CROMATOGRAFÍA DE GASES

En este anexo se mencionan con amplitud conceptos relacionados a la técnica de cromatografía de gases que fue empleada en el Capítulo IV de este trabajo.

El cromatógrafo de gases tiene un suministro de gas que actúa como fase móvil y tiene medios que controlen y midan la velocidad de flujo. Cuenta con una columna la que está en un termostato. El detector tiene equipo auxiliar asociado con los datos obtenidos del análisis y la manipulación de los mismos.

#### **C.1. El gas acarreador.**

La fase móvil generalmente llamada gas acarreador frecuentemente utilizada es el nitrógeno, pero para la medición de CO<sub>2</sub>, el gas acarreador usado es el helio. Las características físicas del gas tiene influencia sobre la calidad de la separación, este efecto es pequeño y la compatibilidad con el detector es el factor que generalmente controla la selección del gas. La impureza más común en el gas es el agua así como el oxígeno el cual debe evitarse para no causar oxidación en la fase estacionaria ya que las fases usualmente son orgánicos y los productos de oxidación generalmente son volátiles generando ruido en la línea base.

#### **C.2. El horno.**

La columna debe estar revestida de un termostato ya que la cromatografía es muy sensible al cambio de temperatura, esta cambia la velocidad de flujo modificando los tiempos de retención. La temperatura también incrementa la presión de vapor de un componente pudiéndose solubilizar en la fase estacionaria.

Los hornos son pequeños y tiene circulación de aire forzado, tiene termocoples que permite exactitud termostática con temperatura de  $\pm 0,05$  ° C son capaces de calentar a 200 ° C en menos de 10 minutos y enfriar a 50 ° C en 7 minutos

#### **C.3. La columna.**

La columna es empacada con un sólido fino absorbente el cual es cubierto con una capa fina de líquido no volátil (fase líquida estacionaria) 10 g de fase estacionaria y 1 g

de fase líquida estacionaria son requeridos en las aplicaciones más comunes.

La columna empleada en este trabajo fue de Porapak Q capilar de 30 m de longitud 0,530 mm de diámetro interno y 20  $\mu\text{m}$  de espesor.

#### **C.4. Introducción de la muestra.**

El tamaño de las muestras es de menos de 1 mg. La inyección se consigue por medio de insertar una jeringa a través de una goma o septum de silicon. En la inyección la muestra es vaporizada y diluida con gas acarreador y una fracción de mezcla es entregada a la columna.

#### **C.5. Detectores.**

Las características de un detector son las siguientes:

**Sensibilidad.** Es definida como la respuesta por unidad de concentración del analito. Esta determina la pendiente de la gráfica de calibración y la precisión del análisis. No debe confundirse con límite de detección aún cuando están muy relacionados, una alta sensibilidad determina un límite de detección pequeño lo que significa que se pueden medir pequeñas concentraciones de analito.

**Estabilidad.** La señal de salida permanece constante con el tiempo dando una señal de entrada constante también. La inestabilidad puede tomar dos formas el ruido y la desviación (drift), los que limitan la sensibilidad del detector.

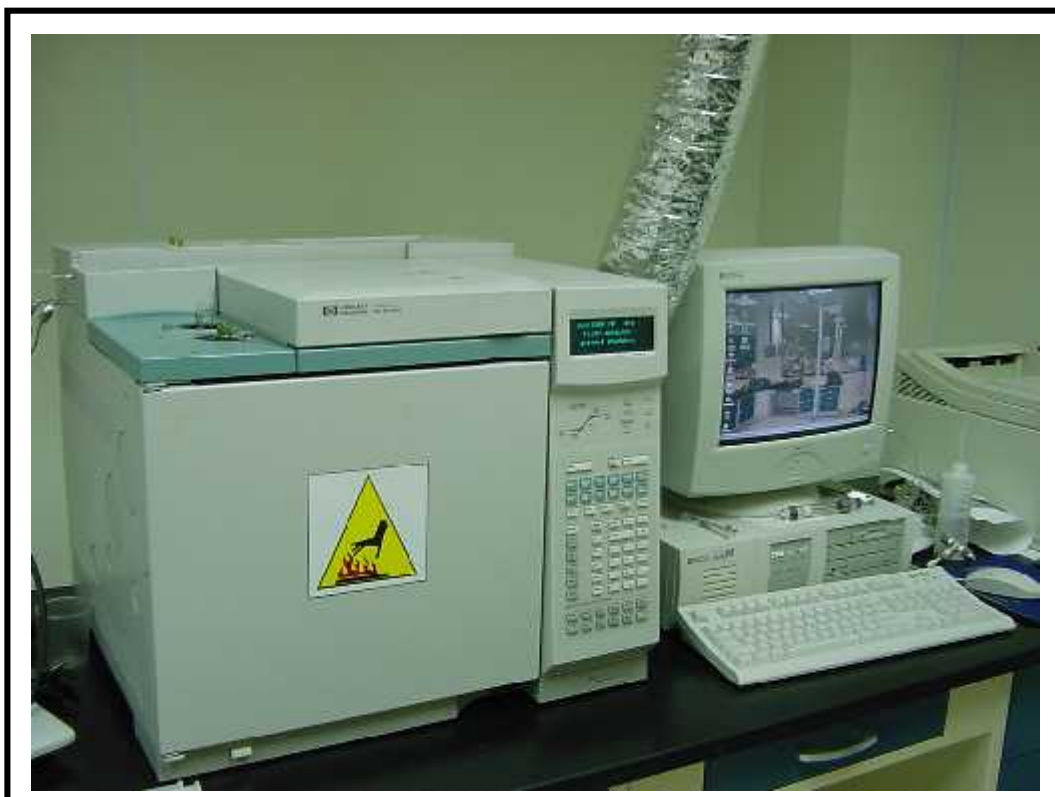
**Linealidad.** Es el intervalo recto sobre el cual la señal verdaderamente es proporcional a la concentración de analito. Esto se referirá en la linealidad de la curva de calibración, la cual se desea que sea una línea recta.

**Universalidad.** Es la habilidad del detector para detectar todos los componentes de una mezcla.

Para la medición de  $\text{CO}_2$  se emplea el detector de ionización de flama. Este detector emplea un flujo de hidrógeno/flama de aire en el que los compuestos orgánicos eluyen con esta flama y se obtiene un gran número de iones los cuales son atraídos por un colector con un voltaje polarizado. Esto produce una corriente que es proporcional a la



cantidad de muestra en la flama. En la fotografía siguiente se muestra el cromatógrafo de gases empleado en este trabajo.



Fotografía del cromatógrafo de gases empleado en este trabajo. CENAM.



## **ANEXO D**

### **CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN**

En este anexo se muestran los certificados de calibración trazables a patrones nacionales (del CENAM) de los siguientes equipos de medición:

-Nanovoltmetro.

-Medidor de intervalos.

-Resistor patrón.

-Balanza analítica.





































## BIBLIOGRAFÍA

1. Crosby N., Day, J. *et. al.* "Quality in the Analytical Chemistry laboratory". (John Wiley & sons. Chichester, 1995).
2. De Bièvre P. *The key elements of traceability in chemical measurement: agreed or still under debate?*, *Accred Qual Assur*, **5**, (2000), pp. 423-428.
3. De Bièvre P. *Traceability of (values carried by) reference materials.* *Accred. Qual. Assur.* **5** (2000), pp. 224-230.
4. De Bièvre P., Kaarls R., Rasberry S y Reed W., "Metrology and the role of reference materials in Validation and Calibration for traceability of chemical measurements". (NCSL Workshop and Symposium,1995).
5. De Bièvre, P y Taylor, D.P. *Traceability to the SI of Amount of Substance Measurements: From Ignoring to Realizing a Chemist's View.* *Metrología*, **34**,1997, pp. 67-75.
6. De Bièvre, P. y Peiser, H.S. *The reliability of values of molar mass, the factor that relates measurements expressed in two SI base units (mass and amount of substance)*, **34**, *Metrología* (1997), pp.34-59
7. De Bièvre, P., Kaarls, R. Peiser, H.S. *et al.* *Measurement principles for traceability in chemical analysis.* *Accred Qual Assur* **1**(1996), pp. 3-13.
8. Gunzler H., "Accreditation and Quality Assurance in Analytical Chemistry". (Ed. Springer, Alemania, 1994).
9. Página de Internet de NIST <http://www.nist.gov/traceability/nist%20policy-external.htm>.
10. Richter W., Dube G. *Measurements Standards and the general problem of reference points in chemical analysis.* *Metrología*, **34**, 1997, pp.13-18.
11. Richter, W. *Primary Methods of Measurement in Chemical Analysis.* *Accred Qual Assur* **2**, (1997) 354-359.
12. BIPM. "Besoins Nationaux dans le domaine de la metrologie, Comité International des Poids et mesures". (1ra Sevres Cedex, France; 1998)
13. BIPM. "Comité Consultatif pour la quantité de matière CCQM: Rapport de la 1re session". ( 1ª ed. Sèvres Cedex, France; 1995), pp. 26-32.

14. Pérez A, Mitani, Y. Trazabilidad en las Mediciones Químicas. (Documento interno CENAM, 2001).
15. BIPM. "Vocabulario Internacional de metrología". (Bureau International des Poids et mesures, 1998).
16. Nava H., Pezet F., Hernández I. El Sistema Internacional de Unidades (SI), (Publicación Técnica CENAM CNM-MMM-PT-003. 2ª ed, 1998).
17. NIST. "Guide for the Use of International System of Units (SI)". (NIST publicación especial 811 Ed. 1995).
18. PTB. SI Base Units Definition Development Realization, (Documento Interno del Instituto Alemán de Metrología: Physikalisch Technische Bundesanstalt; 1994).
19. CENAM. 1994-2000, Laboratorios de Metrología en Química, Edificio Q "Establecimiento de la Trazabilidad en las mediciones Analíticas del país", (Libro Blanco, Informe de Transición Gubernamental, Octubre 2000).
20. CENAM. Política de trazabilidad de las mediciones Químicas al SI. (No. 600-AC-P017. 2001).
21. CENAM. Procedimiento Interno sobre de trazabilidad de las mediciones químicas al SI. (600-AP-06-2001).
22. EMA. Política de la entidad mexicana de acreditación, a.c. La trazabilidad de las mediciones (Folleto de la ema, noviembre 2001).
23. M. C., Walsh. Moving from official to traceable methods. Trends in analytical chemistry ,**18**, (1999) p. 616.
24. Taylor, J. Handbook for SRM users. (Publicación especial 260-100. NIST. 1993).
25. Pedrero M., "Métodos analíticos adecuados a su propósito: validación de métodos analíticos" Traducción Libre. (Publicación técnica CNM-600-30. CENAM. 2000).
26. R., Wood, *How to validate analytical methods*. Trends in analytical chemistry **18**, (1999) p. 624.
27. Marinenko, G. "Technical Note". (National Bureau of Standards. US Department of Commerce. Washington, D.C. **45** (1967), pp. 42-53).
28. Pan, X., Shen, y Y., Tang. "CCQM Working Document on Coulometry". NRCCRM. Feb. China, 22, (1998), pp.1-12.

29. Galen, E. "Titrare with electrons". International Laboratory. Green Farms, Sept. Conn. (1981), pp. 30,40,42 y 44.
30. IUPAC, Commission on Electroanalytical Chemistry: Pure Appl. Chem. **45**, (1976) p.127.
31. Koch, W.F., Diehl, H. *Additional Results on the value of Faraday*. Talanta **23**,(1976), pp. 509-512.
32. CENAM. Documento interno de declaración del patrón primario, 2001.
33. CENAM. Medición de ácidos mediante la Titulación Coulombimétrica a corriente constante. Procedimiento Interno 620-AC-P440-2001.
34. Dick, J.G. "Química Analítica". (Editorial Manual moderno S.A. 1979).
35. Jacobsen F., Tandberg, G. A simple coulometric method for the determination of chloride in natural water. Short communications, Analytica Chim Acta. **64**,(1973) pp. 280-283.
36. Koch, W.F., Poe, D.P., Diehl, H. *Location of end points in high precision coulometry*. Talanta, **22**, (1974) pp. 609-611.
37. Lindberg. *Diffusional Titration Errors in Coulometry*, J. Electroanal. Chem. **40** (1972), pp. 265-281.
38. Bishop, E. "Coulometric Analysis". (Vol. IID, Serie Comprehensive Analytical Chemistry. Ed. Elsevier Scientific Co. Holanda. 1975).
39. Pratt, K. Automated, High precision Coulometric Titrations Part I: Engineering and Implementation Analytical Chemica Acta, **289** (1994), pp. 125-134.
40. Pratt, K. Automated, High precision Coulometric Titrations Part II. Strong and weak acids and bases. Analytical Chemica Acta, **289** (1994), pp. 135-142.
41. Swim J., Earps, E. Et al. Constant current coulometric titration of hydrochloric acid. Journal of chemical education. 73, (1996) No.7, julio, pp. 679-682.
42. Taylor J. y Smith S. Precise Coulometric Titration of Acids and bases. Journal research of the national Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry. 63a, No. 2 September October (1959).
43. Página de Internet de PTB <http://www.ptb.de/english/org/3/32/321/321d12.htm>
44. Bockris, J., Conway B., "Yager E. Comprehensive Treatise of Electrochemistry", (Vol. 1. Ed. Plenum Press. Estados Unidos. 1980).

45. Mariassy, M., CCQM working paper on high precision coulometry., Documento Interno: Slovak Institute of Metrology 2000).
46. ASTM. "Standard test Method for On-lines Determination of anions and carbon dioxide in High Purity Water by Cation exchange and degassed cation conductivity". (ASTM D 4519-94, 1999).
47. Jenkins. "Química del Agua". (México, Ed. LIMUSA. 1999).
48. Kern D. The Hydration of Carbon Dioxide. J. of Chem. Ed. **37** (1965), pp. 14-22.
49. Koch, W.F., Poe, D.P., Diehl, H. *Location of end points in high precision coulometry*. Talanta, **22**, (1974) pp. 609-611.
50. Riley T., Tomlinson C., "Principles of Electroanalytical Methods" (ACOL, Jonh Wiley & Sons, Londres 1987).
51. Harris C. D., "Análisis Químico Cuantitativo". (Ed. Grupo Editorial Iberoamerica. 1992).
52. Castro, E. Mercader F. Cuantificación de la Incertidumbre en Mediciones Analíticas, Traducción libre (Publicación técnica CNM-600-33. CENAM. 2000).
53. ISO. International Organization for Standarization. Guide to the expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, IUPAP, OIML, ISO, ISBN 92-67-10188-9, (1ª ed, ISO, Suiza, 1993).
54. Ellison, R., Rosslein, y Williams, A. EURACHEM/CITAC Guide Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. (2a ed. EURACHEM/CITAC, Reino Unido, 2000).
55. Maroto A., Boque, J., Riu, F., Rius X., *Evaluating uncertainty in routine analysis*. Trends in analytical chemistry, **18**, (1999) p. 577.
56. Lazos, R, Schmidt W. "Guía para la estimación de la Incertidumbre" (CENAM, 2000).
57. NIST. "Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement result". (NIST publicación especial 1997 Ed. 1994).
58. May, W, Parris, R, Beck, C. Et al. Definitions of terms and Modes Used at NIST for Value-Assigments of reference Materials for Chemical Measurements. (Publicación especial 260-136. NIST. 1998).

59. NCSL, "Determining and reporting Measurement Uncertainties". (NCSL, Information Manual, 1994).
60. Radiometer Copenhagen "Coulometric Titration System description" (Documento Interno 1998).
61. Finoly, G. et al: A constant current coulometer for the high precision analysis of uranium. *Fresenius J. Anal. Chem.* **358** (1997), pp. 728-735.
62. Galen, Ewing w., *Coulometric titrimetry. Electrochemistry, past, present.* New Mexico High lands University, Las Vegas, N.M., 87701, USA, *Journal General Review ACS Symp. Ser.* **390** (1989), pp. 402-16.
63. Harris C. D., "Análisis Químico Cuantitativo". (Ed. Grupo Editorial Iberoamerica. 1992).
64. Hoyle, C.W., Koch, F.W. *An electrode for the Coulometric Generation of hydrogen ion.* *Talanta*, **22**, (1975), pp. 640-653.
65. Hulanicki A, Glab Stanislaw y Jedral W., *Determination of silver error in the coulometric titration of acids in various media.* *Analyst*, **111**, (1986) marzo, pp. 355-358.
66. Marinenko, G, Foley, R. *Absolute determination of the electrochemical equivalent and the atomic weight of zinc I. Method, apparatus and preliminary Experiments.* *Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry.* **79a** (1975), No. 6, Noviembre - Diciembre. pp. 737-745.
67. Marinenko, G, Foley, R. *Absolute determination of the electrochemical equivalent and the atomic weight of zinc II. Final Determination.* *Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry.* **79** (1975), No. 6, Noviembre- Diciembre. pp. 747-758.
68. Pawlowski, W., Jedral, W. y Gierulska, D. *An universal cell for external generation of agents in a coulometric Titration.* *Chem Anal (Warsaw)*, **42** (1997), pp. 101-105.
69. Sawyer D. Y Roberts Julian, "Experimental Electrochemistry for chemists". (Ed. John Wiley & sons. 1974).
70. Koch, W.F, Hoyle, W.C., Diehl, H.: *A high-precision titration of 4-aminopyridine. A value of the Faraday.* *Talanta*, **22** (1975), pp. 717-727.



71. Margolis, S., Sources of systematic bias in the measurement of water by the coulometric and volumetric Karl Fisher methods. *Anal. Chem.* **69** (1997), pp. 4864-4871.
72. NIST. "Use of NIST Standard Reference Materials for decisions on Performance of Analytical Chemical Methods and Laboratories". (Publicación especial del NIST. Enero 1002).
73. Takayoshi Yoshimori, "precise Coulometric Titration, an approach to the highest accuracy". *Reviews in Analytical chemistry. Tel Aviv.* 6,(1982) No.1, pp. 13-48.
74. Taylor R.H., Růzicka J. y Christian G.D. Flow Injection coulometric titrations. *Talanta* 39,(1992) No.3. pp. 285-292.
75. Vassos B., Ewing, G., "Electroquímica Anlítica".( Ed. Limusa. México 1987).
76. Bates, R. Satples B., Robinson R. Ionic Hydration and Single Ion Activities in Unassociated Chlorides at High Ionic Strengths. *Analytical Chemistry*, **42**, (Julio 1970) No. 8, pp. 867-871.
77. Bishop E., Riley, M. Precise coulometric determination of Acids in cells without liquid junction. Part I, II, III y IV. *Analyst*, **98** (Mayo 1973), pp. 305-431.
78. Commission on Electroanalytical Chemistry: *Status of the Faraday Constant as an Analytical Standard*. *Pure Appl. Chem.* **45**, (1976), pp.127-130.
79. Curso CENAM. Buenas prácticas de laboratorio en cromatografía de gases. Área de Metrología de Materiales. CENAM, 2000.
80. Champion Ch, Marinenko G. *Errors in Coulometric Chloride Titrations Due to Photodecomposition of Silver Chloride*. *Anal. Chem.*, **41**, (Enero 1969) p.205.
81. Davis, D. *Electrochemistry and Coulmetric Analysis*. *Anal. Chem.* **46** No. 5 (April 1974), pp.21-27.
82. Kolev, S.D. Van der Linen W. E. *Mathematical modeling and optimization of a coulometric sensor-actuator system based on three dimensional diffusion*. *Anal. Chim. Acta*, **285**,(1994), pp. 247-263.
83. Harrar, J.E. y Pomernacku C.L. Linear and nonlinear system characteristic of controlled-Potential Electrolysis Cells. *Analytical Chemistry*, **45** (1973) No.1 January, pp. 57-79.

84. Hulanicki, W., Jedral, et. Al. Coulometric Titration of small amount of chloride. *Mikrochimica Acta* **1**, (1982), pp. 203-212.
85. Ives, D. Y Janz, G. "Reference Electrodes, Theory and Practice".(Academic Press, Nueva York, 1961).
86. Jennigs, V., Dodson, A., Tedds, G. Use of vitrous carbon as a working electrode in coulometric Titration of potassium hydrogen phtalate. *Talanta* **22**,(1973), pp. 681-684.
87. Lapkowski, M., Strojek, J.W *et al.* *Minicomputer control of measurements of spectrochemical processes.* *Anal. Chim.* **171**, (1985), pp. 77-87.
88. Koryta, J., Dvorak, J, Kavan, L. "Principles of Electrochemistry".(2a ed. John Wiley & sons. Gran Bretaña. 1987).
89. Liu S., Shen H., Feng, J., Tubino, M. *Gas permeation continuous flow coulometric analysis determination of sulphur dioxide.* *Fresenius J. Anal Chem* **357**, (1997), pp.1045-1049.
90. Luo, J., Olthuis W, y Bergveld, P., Bos, M. Y Van der Linden, W.E. Modelling of coulometric sensor- actuator system based on ISFETs with a porous actuator covering the gate. *Anal. Chim. Acta*, **274**,(1993), pp. 7-23.
91. M., Máriássy Etalón Látkového množstva. (Publicación Interna Slovensky Metrologicický Ústav.1998).
92. Manual de operación: Electronic calibration of the UIC Model 5011 Coulometer. (1996).
93. Manual de RADIOMETER Potenciometro.
94. Manual Mettler Toledo. Practice and Theory of pH measurement. (2000).
95. Marinenko G. Champion, E. Y. "Coulometry" (Technical Note NIST. Vol. 425 1967 pp42-53 Volumen 505, 1969).
96. Marinenko, G. Champion, Ch. Difference between the Inflection point and the equivalence Point in Coulometric Titration of weak Acids.
97. Marinenko, G. On the atomic weight of Gallium. *Journal of Research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry.* **81A**,(1977) Enero-febrero. pp.1-4.

98. Marinenko, G. Y Champion Ch. High Precision Coulometric Titrations of Boric Acid. Journal research of the National Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry. **75 a**, (1971) No. 5, September-October pp. 421-428.
99. Marinenko, G. Y Taylor J. High Precise Coulometric Iodometry. Analytical Chemistry . **39** (Nov.1967), pp. 1968-1971.
100. Marinenko, G. Y Taylor J. Precise Coulometric Titration of Potassium Dichromate. Journal research of the national Bureau of Standards- A. Physics and Chemistry. **67a**, (No. 5, September-October 1963), pp. 453-459.
101. Mettler Toledo. Guide to pH measurement.(Manual del operario, 2000).
102. Mitchell G.D.,Bell A.A., *Accurate and precise coulometric determination of sulfur dioxide in compressed gas mixtures*. J.Res. Natl Stand. Technol **96**,(1991), pp. 541-546.
103. Mitchell G.D.,Bell A.A., *Development of a Coulometric method for assessing the concentration of ambient levels of CO<sub>2</sub>/air in compressed gas mixtures*. J.Res. Natl Stand. Technol, **96** (1991), pp. 547-550.
104. Navarro, Al. Gutierrez C. *Elimination of oxygen from electrolytes by gas bubbling*. J. Electroanal. Chem., **109** (1980), pp.361-364.
105. Olthuis W., Van der Schoot, B.H., Chavez F. Y Bergveld, P. *A dipstick sensor for coulometric acid-base titrations*. *Sensors and Actuators*,**17** (1989) pp 279-283.
106. Princeton Applied Research, analytical instruments. "Aplicación of Polarography to the Plating Industry" (Nota de aplicación PLAT-2.. (1998), pp. 1-7 ).
107. Tanaka, T. Hotta, K., Yoshimori T. Precise complexometric coulometric titration of Disoudiom Dihydrogen Etylendiamintetraacetate dihydrate and Aluminium. Bull. Chem. Soc. Jpn. 53 (1980), pp. 661-663.
108. Tanaka, T., Marinenko, G.M Koch, W.F., Further developments in the High - Precision Coulometric Titration of Uranium. Talanta. 32, (1985) No. 7. pp. 525-530.
109. Taylor J. Marinenko G. Electrochemical Equivalents of benzoic acid and oxalic acid. NIST. Analytical Chemistry, 40, (1968),No. 11 sep pp. 1645-1651.

110. Stock J. "Amperometric Titrations". (Robert E. Krieger Publishing Company, Hutington, New York, 1975).
111. Yoshimori, T., Tanaka, T., Ogawa, M. Y Horikoshi T. Purification of potassium dicromate and its assay by precise coulometric titration. *Analytica Chimica Acta*, 63, (1973), pp. 351-357.
112. Procedimiento Interno. Operación cromatógrafo de gases. Recomendaciones Generales. 630-AC-P.010. CENAM.1995.
113. Procedimiento Interno. Operación de encendido de un cromatógrafo de gases con detector de ionización de flama. 630-AC-P.009. CENAM. 1995.
114. Procedimiento Interno. Preparación, Instalación y Operación de columnas para cromatografía de gases en puertos de inyección para columnas empacadas en los cromatógrafos de gases HP6890. 630-AC-P.075. CENAM. 1999.
115. Procedimiento Interno. Programa de Entrenamiento del Nuevo Personal asignado a cromatografía de Gases. 630-AC-P.017. CENAM. 1999.
116. Ramette, R.W., harris, R.Z., Bengali, A.A. y Noll, R.J. *Redox reaction rates using potentiostatic coulometry*. *Anal. Chem.*, **59**, (1989), pp. 154-156.
117. Spohn, U., Nagy G., y Pungor, E., Gas diffusion membrane separation in triangle-programmed coulometric titrations. *Anal. Sciences*, 2, (1986), pp. 431-437.
118. Trejo, G. Rojas, A., Ramírez Ma. T. Diagramas de zonas de predominio aplicados al Análisis Químico. UAM. (1995).
119. Jennings. "Analytical Gas Chromatography". (Academic Press, 1998).
120. Gaspar, G. " Gas Chormatography Courses" J&W Technical Support Office, 1994.

# ÍNDICE

## INTRODUCCIÓN

## ABSTRACT

## ÍNDICE

## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

<b>I. GENERALIDADES.</b> .....	<b>1</b>
I.1. Trazabilidad hacia el Sistema Internacional en las mediciones químicas: trazabilidad en las mediciones de la cantidad de sustancia.....	1
I.2. Métodos primarios para cantidad de sustancia.....	7
I.2.1. Titulación Coulombimétrica. ....	8
I.3. Impacto económico.....	11
I.4. Carta de trazabilidad.....	12
I.5. Objetivo e hipótesis del trabajo.....	14
<b>II. IMPLEMENTACIÓN.</b> .....	<b>15</b>
II.1. Implementación del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica en el CENAM.....	15
II.1.1. Celda del sistema.....	17
II.1.1.1. Celda con unión hembra-macho.....	17
II.1.1.2. Celda con unión roscada.....	18
II.1.1.3. Celda horizontal.....	19
II.1.1.4. Celda vertical.....	19
II.2. Medición con el SPTC.....	21
II.2.1. Titulación de ácido clorhídrico.....	21
II.2.2. Procedimiento de medición.....	22
II.2.2.1. Desgasificación del electrolito soporte.....	23
II.2.2.2. Pretitulación.....	24
II.2.2.3. Pesado de la muestra.....	25
II.2.2.4. Titulación principal.....	25
II.2.2.5. Punto final.....	26
II.2.2.6. Cálculo de la cantidad de sustancia.....	27

<b>III. CARACTERIZACIÓN: EVALUACIÓN DE LAS FUENTES DE INCERTIDUMBRE. .</b>	<b>29</b>
III.1. Estimación de la incertidumbre*.....	29
III.2. Pasos a seguir para estimar la incertidumbre. ....	30
III.2.1. Especificación y establecimiento del modelo matemático. ....	30
III.2.2 Identificación de las fuentes de incertidumbre.....	31
III.2.3 Cuantificación de la variabilidad de cada fuente y asociación de una distribución. ....	31
III.2.4. Obtención de la incertidumbre estándar.....	31
III.2.5. Estimación de la incertidumbre combinada y cálculo de los coeficientes de sensibilidad.....	32
III.2.6. Cálculo de la Incertidumbre expandida con el factor de cobertura. ....	33
III.3. Estimación inicial de la incertidumbre en el SPTC.....	33
III.3.1. Especificación y establecimiento del modelo matemático en el SPTC.....	35
III.3.2. Identificación de las fuentes de incertidumbre del SPTC. ....	36
III.3.3. Estimación de los coeficientes de sensibilidad del SPTC.....	37
III.3.4. Cuantificación de los componentes de la incertidumbre del SPTC. ....	38
III.3.4.1. Medición de la resistencia eléctrica. ....	38
III.3.4.2. Medición de la tensión eléctrica. ....	39
III.3.4.3. Medición del tiempo. ....	40
III.3.4.4. Incertidumbre asociada a la Constante de Faraday.....	41
III.3.4.5. Reproducibilidad. ....	42
III.4. Tabla de incertidumbre [56]. ....	42
<b>IV.OPTIMIZACIÓN. ....</b>	<b>47</b>
IV.1. Cuantificación propuesta de las fuentes de incertidumbre. ....	51
IV.1.1. Difusión. ....	53
IV.1.1.1. Disminución de la fuente de incertidumbre (difusión). ....	57
IV.1.2. Pérdidas mecánicas. ....	59
IV.1.2.1. Disminución de la fuente de incertidumbre (pérdidas mecánicas).....	60
IV.1.3. Temperatura.....	61
IV.1.4. Dióxido de carbono. ....	64
IV.1.4.1. Disminución de la Incertidumbre (CO <sub>2</sub> ). ....	68

IV.2. Resultados e incertidumbre combinada.....	68
IV.3. Medición por cromatografía de gases [112-120n. ....	70
IV.3.1. Error máximo.....	75
IV.4. Estudio de la deriva (drift) [93-94,101].....	75
IV.5. Otros puntos de mejora. ....	76
IV.5.1. Estudio de la determinación del punto final.....	76
IV.5.1.1. Primera derivada. ....	77
IV.5.1.2. Segunda derivada. ....	77
IV.5.1.3. Gráficos de Gran. ....	78
IV.5.1.4. Ajuste a una curva polinomial de tercer grado.....	79
IV.5.2. Estudio del sesgo por la determinación del punto final. ....	79
<b>V. CONCLUSIONES. ....</b>	<b>85</b>
<b>ANEXO A. DEFINICIONES</b>	<b>87</b>
<b>ANEXO B. DESCRIPCIÓN DE LAS PARTES DEL SISTEMA</b>	<b>97</b>
<b>ANEXO C. CROMATOGRAFÍA DE GASES</b>	<b>103</b>
<b>ANEXO D. CERTIFICADOS DE CALIBRACIÓN</b>	<b>107</b>
<b>BILBIOGRAFÍA</b>	<b>124</b>





## ÍNDICE DE TABLAS Y FIGURAS

### FIGURAS

Figura I.1. Formas prácticas de trazabilidad en las mediciones químicas. ....	4
Figura I.2. Trazabilidad en las mediciones químicas por medio de Materiales de Referencia. ....	6
Figura I.3. Relación de Coulombimetría con el SI. ....	9
Figura I.4. Semejanza de las titulaciones volumétricas con las titulaciones coulombimétricas. ....	10
Figura II.1. Componentes del SPTC. ....	16
Figura II.2. Fotografía de la celda horizontal con unión hembra-macho (CENAM). ....	18
Figura II.3. Fotografía de la celda horizontal con unión roscada (CENAM). ....	18
Figura II.4. Fotografía de la celda horizontal. ....	19
Figura II.5. Celda del Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica. ....	20
Figura II.6. Fotografía de la Celda del SPTC. ....	21
Figura II.8. Pasos de la medición con el SPTC. ....	23
Figura II.9. Pantalla del programa del SPTC. ....	27
Figura III.2. Jerarquía de las titulaciones. ....	45
Figura IV.1. Gráfica de las contribuciones de las fuentes de incertidumbre. ....	48
Figura IV.2. Fuentes involucradas con la reproducibilidad. ....	50
Figura IV.4. Fenómeno de difusión del HCl al compartimiento interno. ....	53
Figura IV.5. Gráfica de pH por difusión en el compartimiento interno. ....	54
Figura IV.6. Gráfica de la lectura de pH en el punto final (sin enjuague). ....	55
Figura IV.7. Gráfica de la lectura de pH en el punto final (con enjuague). ....	55
Figura IV.8. Gráfica con cambio de pH por enjuague. ....	56
Figura IV.9. Sistema de enjuague del SPTC. ....	57
Figura IV.10. SPTC con enjuague manual (jeringa). ....	58
Figura IV.11. SPTC con enjuague automático. ....	58
Figura IV.12. Pérdidas mecánicas de la muestra. ....	59
Figura IV.13. Tapa interna de la celda del SPTC para evitar pérdidas mecánicas. ....	61
Figura IV.14. Gráfico del cambio de temperatura en la titulación principal. ....	63

Figura IV.15. Curvas de pH vs Carga con ajuste de temperatura y sin él. ....	63
Figura IV.16. Diagrama de la disolución del CO <sub>2</sub> con los equilibrios químicos relacionados. ....	65
Figura IV.17. Gráficas del cambio de pH en el electrolito ..... soporte cuando se aplica un agitación y un flujo de argón. ....	66
Figura IV.18. Gráfica de la disminución de pH vs tiempo en un punto cercano al punto final.....	67
Figura IV.19. Titulación sin argón. ....	67
Figura IV.20. Mediciones con el SPTC con y sin disminución de las fuentes de incertidumbre.....	69
Figura IV.21. Contribución de las fuentes de incertidumbre sin y con corrección del SPTC.....	70
Figura IV.22. Esquema de la celda el estudio cromatográfico.....	71
Figura IV.23. Fotografía de la celda para el estudio cromatográfico. ....	72
Figura IV.24. Gráfica del cambio de pH en función del tiempo.....	73
Figura IV.25. Gráfica de los microgramos de CO <sub>2</sub> en función del tiempo. ....	73
Figura IV.26. Cambio de pH por adición de la muestra. ....	74
Figura IV.27. Gráfica de los microgramos de CO <sub>2</sub> (en muestra) en función del tiempo.	74
Figura IV.28. Deriva en el electrodo. ....	76
Figura IV.29. Método de la primera derivada.....	77
Figura IV.30. Método de la segunda derivada. ....	78
Figura IV.31. Gráfico de Gran.....	79
Figura IV.32. Representación gráfica de los resultados con diferentes métodos. ....	80
Figura IV.33. Gráfico de Gran para la pretitulación. ....	81
Figura IV.34. Gráfico de Gran para la titulación principal .....	81
Figura IV.35. Gráfico de la primera derivada para la pretitulación.....	82
Figura IV.37. Gráfico de la segunda derivada para la pretitulación. ....	82
Figura IV.38. Gráfico de la primera derivada para la titulación principal.....	83
Figura IV.39. Gráfica del ajuste a una curva polinomial de tercer grado para pretitulación. ....	84

Figura IV.40 Gráfico del ajuste a una curva polinomial de tercer grado para titulación principal.....	84
---	----

**TABLAS**

Tabla I.1. Magnitudes base y unidades de medición del SI.....	2
Tabla I.2. Disoluciones de referencia y sustancias químicas que son posibles certificar ..... mediante la Titulación Coulombimétrica.....	11
Tabla III.1. Valores coeficientes de sensibilidad para el modelo matemático del SPTC.	37
Tabla III.2 Réplicas de titulación de HCl 0,01 N. ....	42
Tabla III.3. Tabla de las incertidumbres de la medición empleando el SPTC.....	43
Tabla III.4. Contribución de las fuentes de Incertidumbre del SPTC. ....	44
Tabla IV.1. Cálculo de incertidumbre para la difusión sin corrección. ....	56
Tabla IV.2. Cálculo de incertidumbre para la difusión con corrección. ....	58
Tabla IV.3. Cálculo de incertidumbre para las pérdidas mecánicas sin corrección. ....	60
Tabla IV.4. Cálculo de incertidumbre para las pérdidas mecánicas con corrección. ....	61
Tabla IV.5. Cálculo de incertidumbre para la temperatura. ....	64
Tabla IV.6. Cálculo de incertidumbre para el CO <sub>2</sub> sin corrección. ....	68
Tabla IV.8. Cálculo del error máximo. ....	75
Tabla IV.9. Resultados de los diferentes métodos empleados. ....	80
Tabla IV.10. Coeficientes de correlación para distintos puntos de la curva.....	83



*Este trabajo fue realizado en el Centro Nacional de Metrología bajo la dirección del Dr. Luis Godínez Mora-Tovar del Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica bajo el convenio de colaboración CENAM-CIDETEQ.*







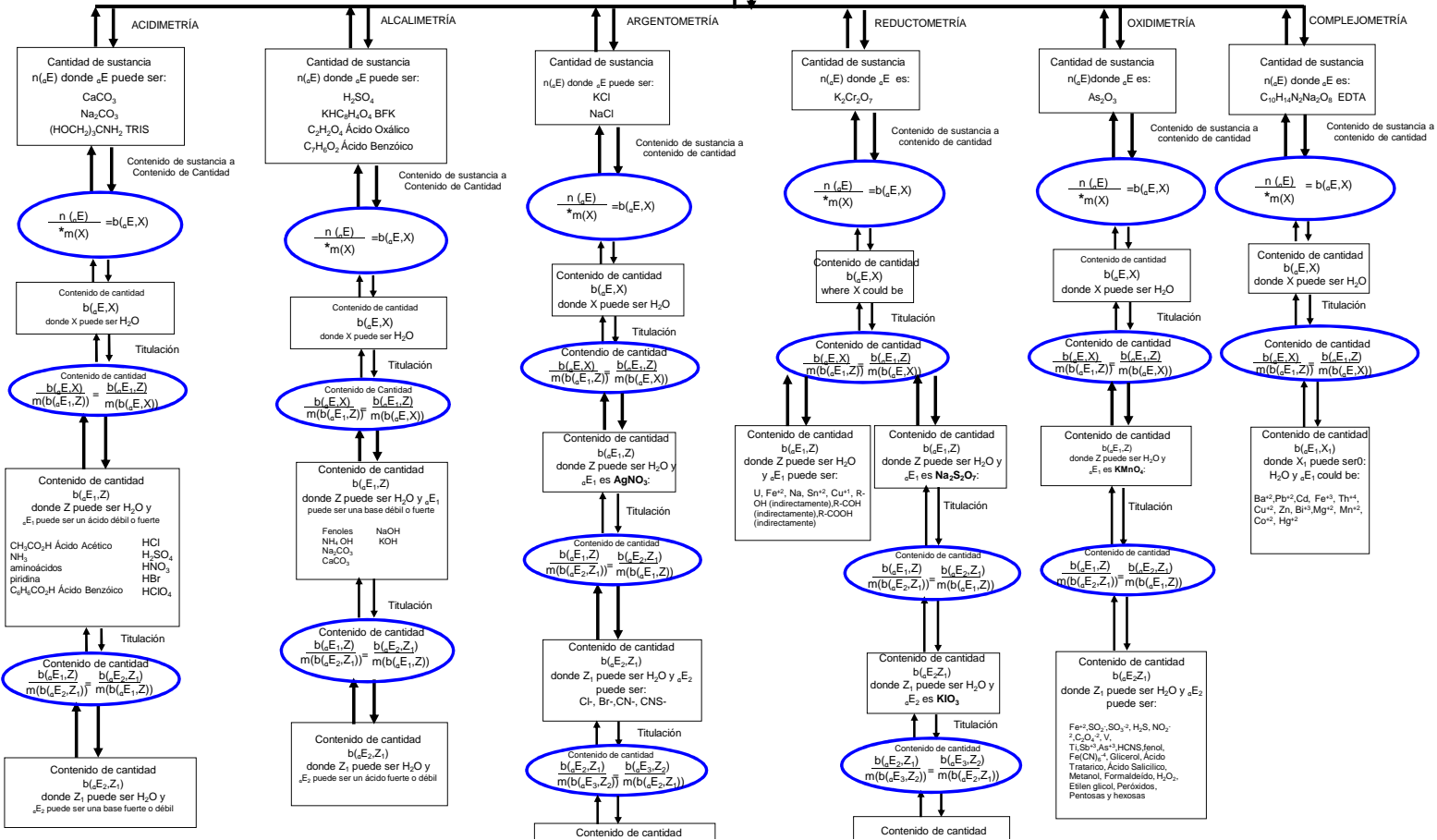
\* Masa (kg)

Cantidad de sustancia (mol)

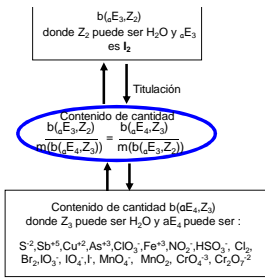
Titulación Coulombimétrica

Cantidad de sustancia de MRC  
 $n_{d,E} = I$

$$n(d, E, X) = \frac{I(d, E, X)t}{zF}$$



$b(aE_3, Z_2)$   
 donde  $Z_2$  puede ser  $H_2O$  y  
 $aE_3$  puede ser :  
 $Hg^{+2}, Cu^{+2}, Ni, Ag^{+2}$



- n= Cantidad de sustancia (mol)
- b= Contenido de cantidad en cantidad de sustancia (mol) por masa (kg)
- $aE$ = Compuesto con una masa molar  $a$
- X = Muestra del material
- Z = Matriz
- m= Masa del elemento o compuesto
- $l_2$  = "Búsqueda para referencias establecidas"
- $l_4$  = "Apoyo de la trazabilidad"
- $i_2$  = Intensidad de corriente
- $t_2$  = Tiempo
- F= Constante de Faraday
- z= Electrones









\* Masa (kg)

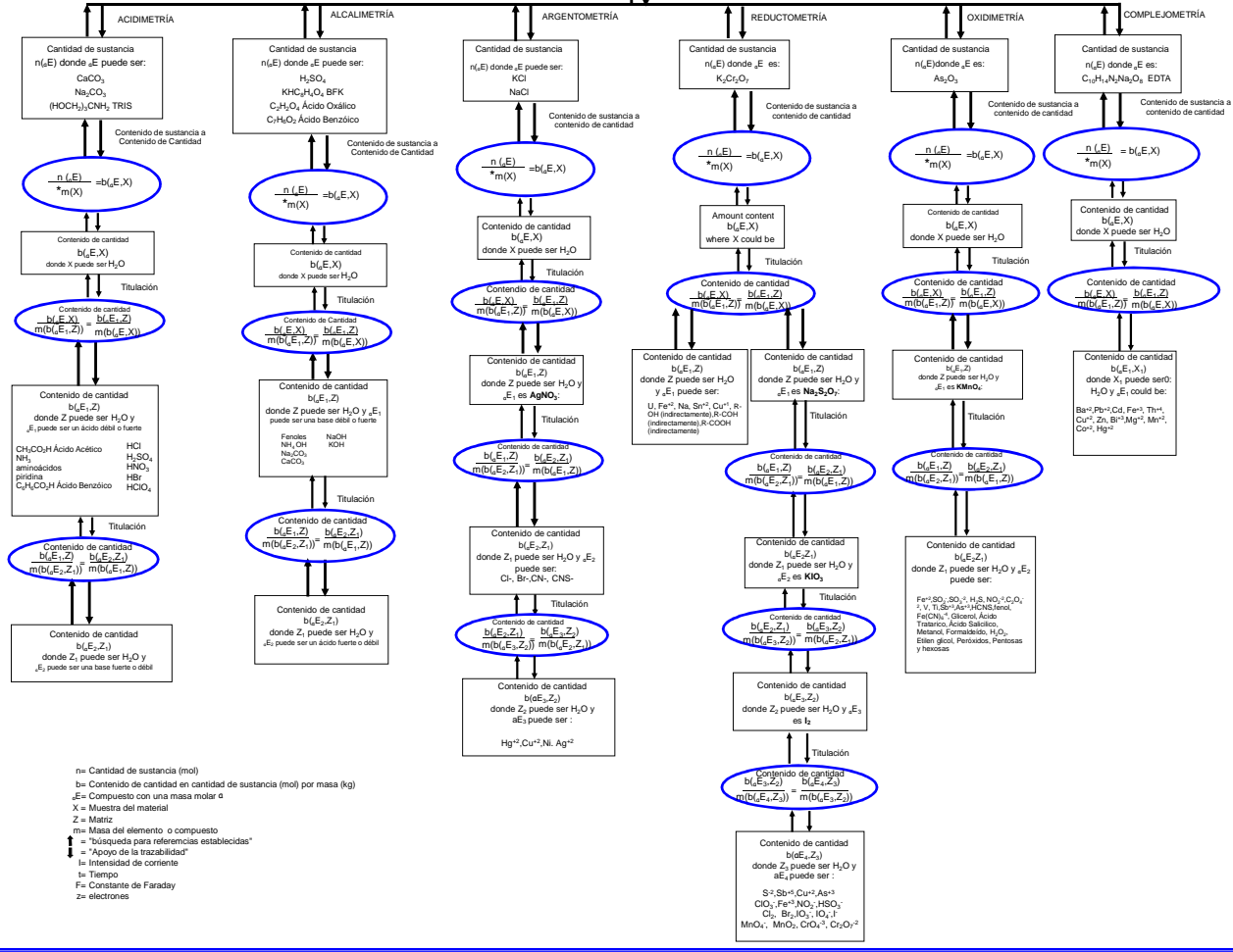
Cantidad de sustancia (mol)

Titulación Coulombimétrica

Cantidad de sustancia =  $n(E)$

Cantidad de sustancia =  $n(E)$

$n(E, X) = \frac{I(E, X)t}{zF}$



$n$  = Cantidad de sustancia (mol)  
 $b$  = Contenido de cantidad en cantidad de sustancia (mol por masa (kg))  
 $E$  = Compuesto con una masa molar  $e$   
 $X$  = Muestra del material  
 $Z$  = Matriz  
 $m$  = Masa del elemento o compuesto  
 $\uparrow$  = "búsqueda para referencias establecidas"  
 $\downarrow$  = "Apoyo de la trazabilidad"  
 $I$  = Intensidad de corriente  
 $t$  = Tiempo  
 $F$  = Constante de Faraday  
 $z$  = electrones


ppm  
1000 6040  
60 10  
400 66.7

60 unidades

60







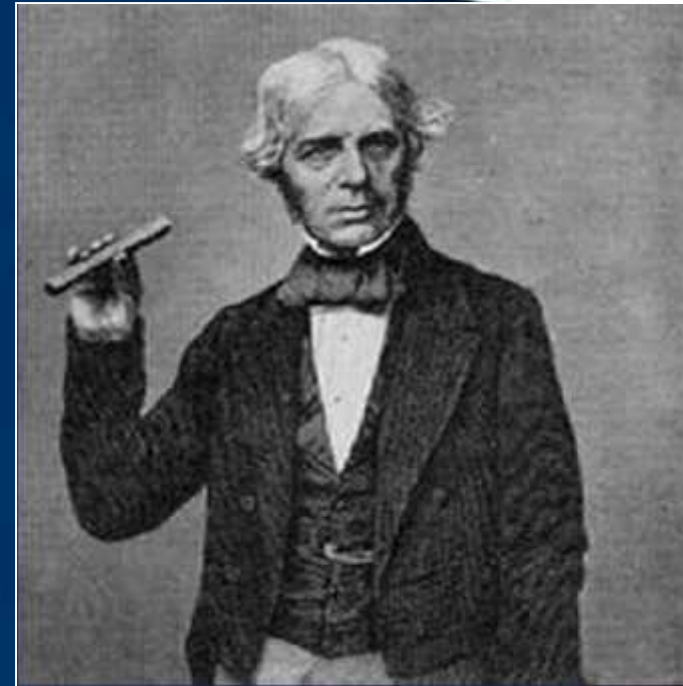
# PRIMARY SYSTEM OF COULOMETRY

CENTRO NACIONAL DE METROLOGÍA

November 22<sup>th</sup> 2001

*Based on: Faraday's law*

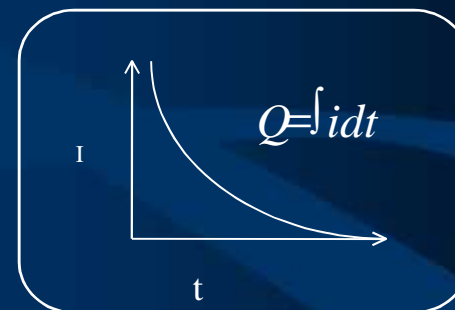
$$n = \frac{\int Idt}{zF}$$



*“..that when subjected to the influence of the electric current, a quantity of it (water) is descomposed exactly proportionate to the quantity of electricity which has passeded,...”*

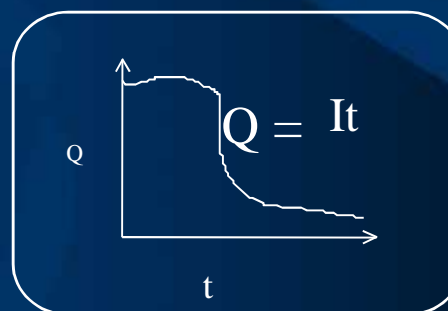
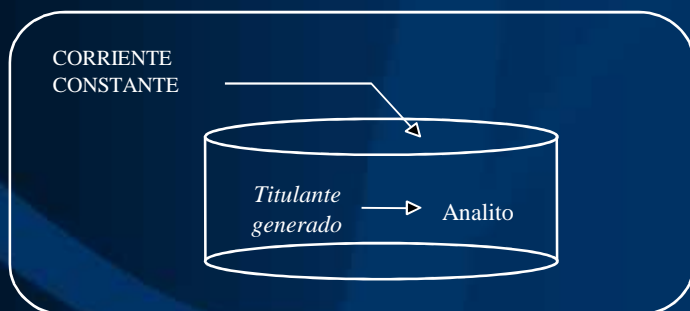
**Michael Faraday**  
1791 - 1867

## A) CONSTANT POTENTIAL COULOMETRY

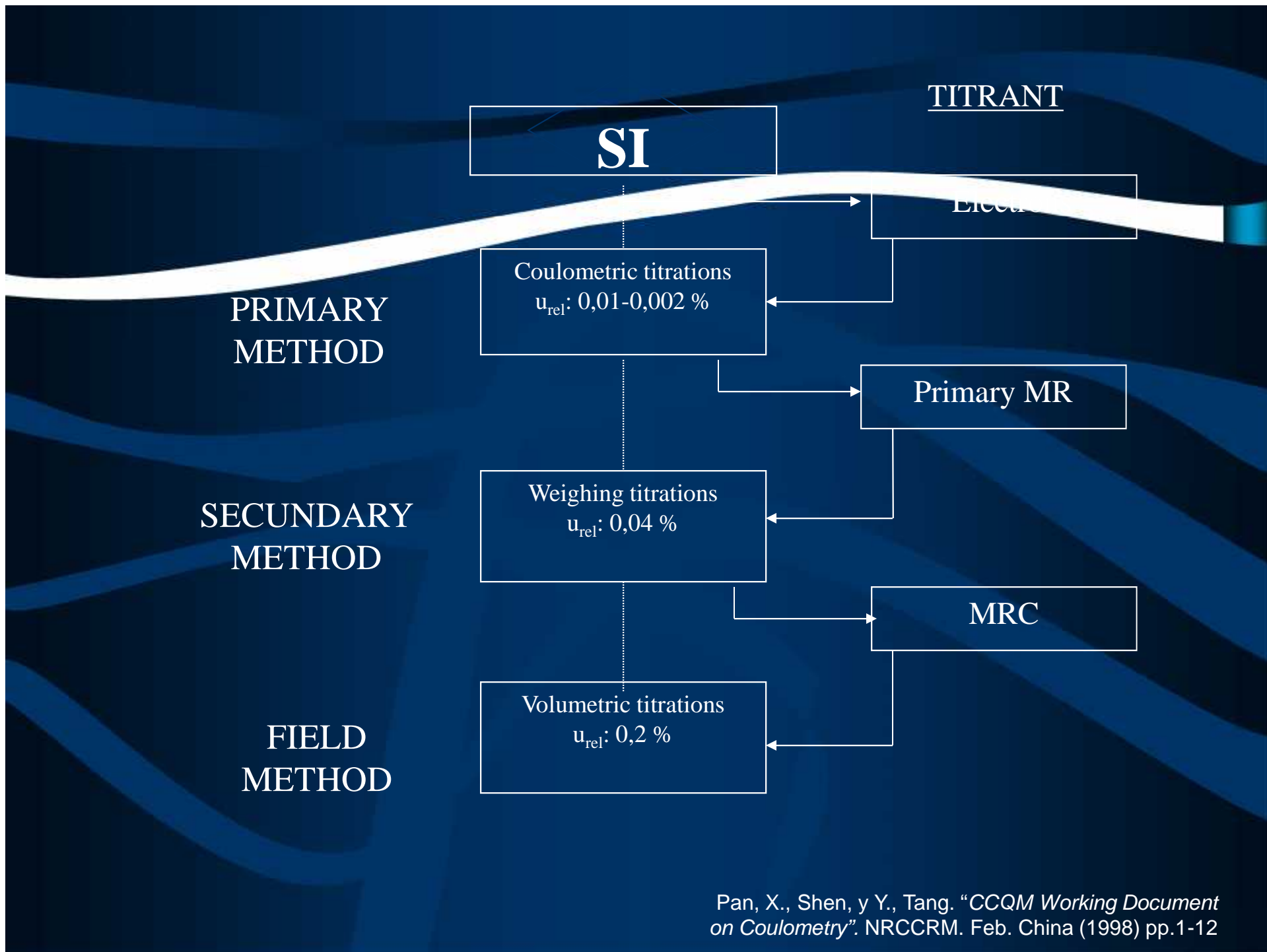


## B)

## CONSTANT CURRENT COULOMETRY



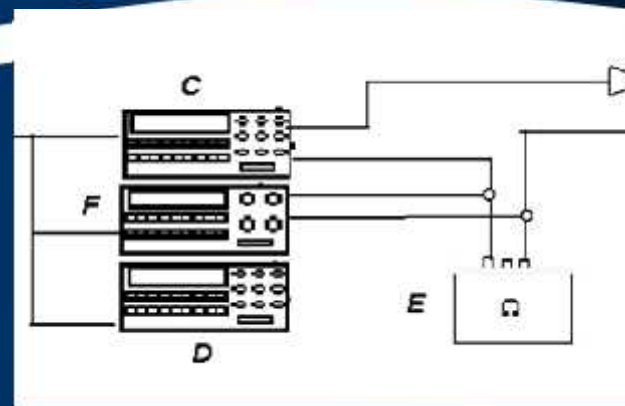
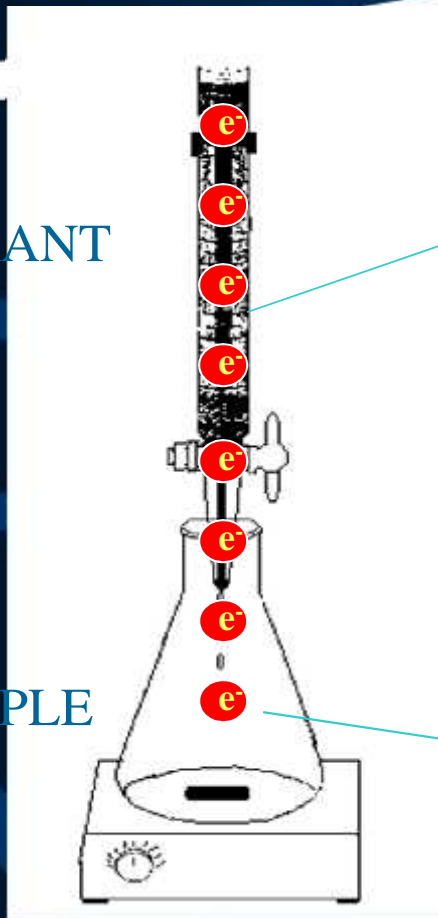




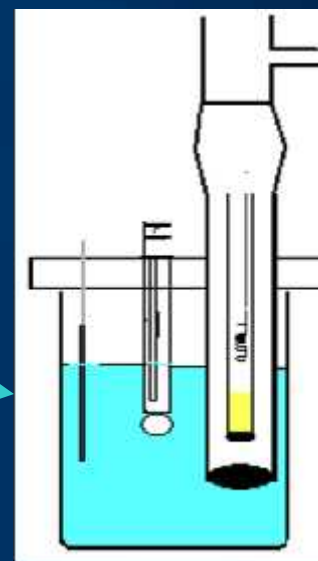
# COULOMETRIC TITRATIONS

TITRANT

SAMPLE



TIMER, NANOVOLTMETER, STANDARD RESISTOR



CELL

# MEASUREMENT PRINCIPLE

Amount of substance

$$n_{\text{Analito}} = \frac{It}{zF}$$

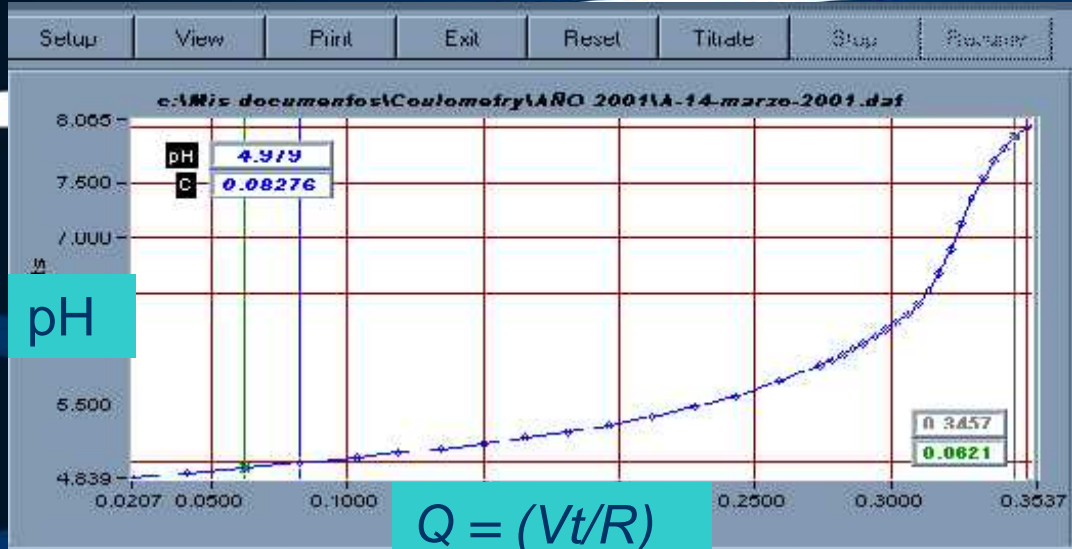
Electric Current :

$$I = \frac{V}{R}$$

$$n = \frac{Vt}{zRF}$$

Amount content (mol/kg)

$$d = \frac{n}{m} = \frac{Vt}{zRFm}$$



pH Stability [pH/Min]

Slope [pH/Min]	MSF	STD
----------------	-----	-----

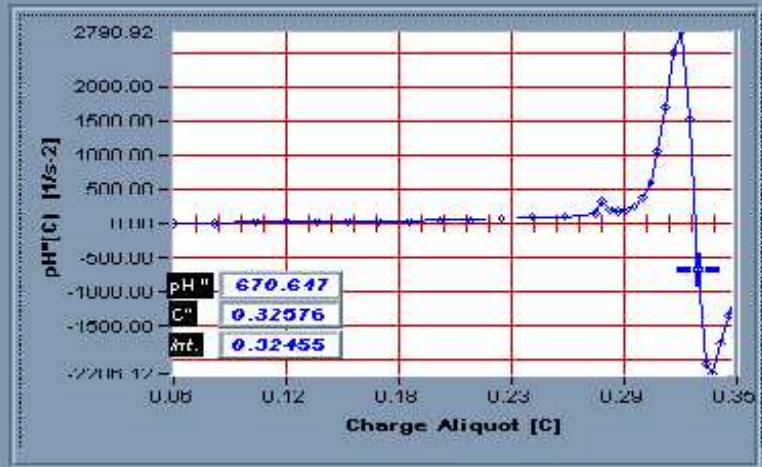
$$y = ax^3 + bx^2 - cx + d$$

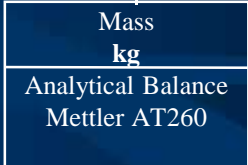
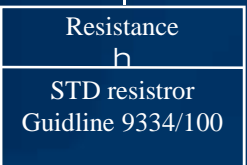
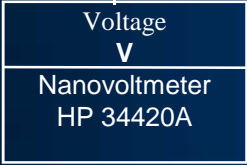
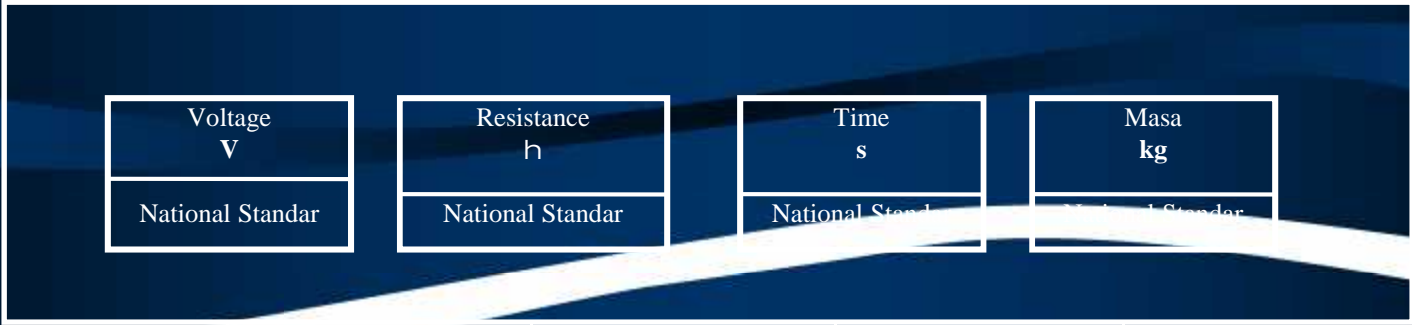
$$y'' = 6ax + 2b$$

$$x = (y'' - 2b)/6a$$

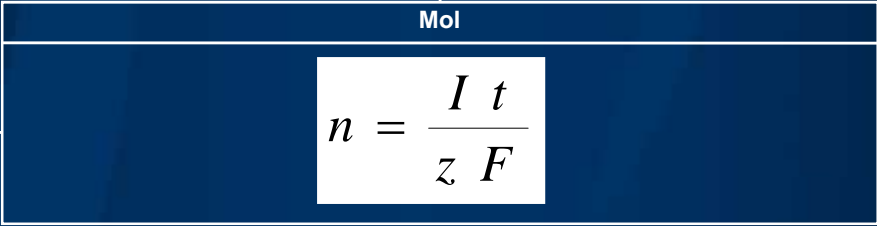
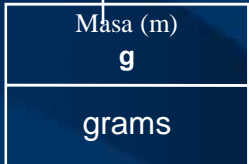
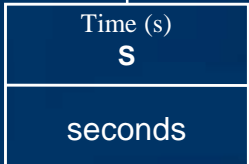
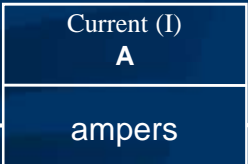
$$x = Q$$

$$\text{pH} = y$$





Constante de Faraday  
(F)  
IUPAC



Primary RM

# 1) Human sources formation: TRAININGS

-Engineer: activities were directed toward data acquisition, signal conditioning and system automation

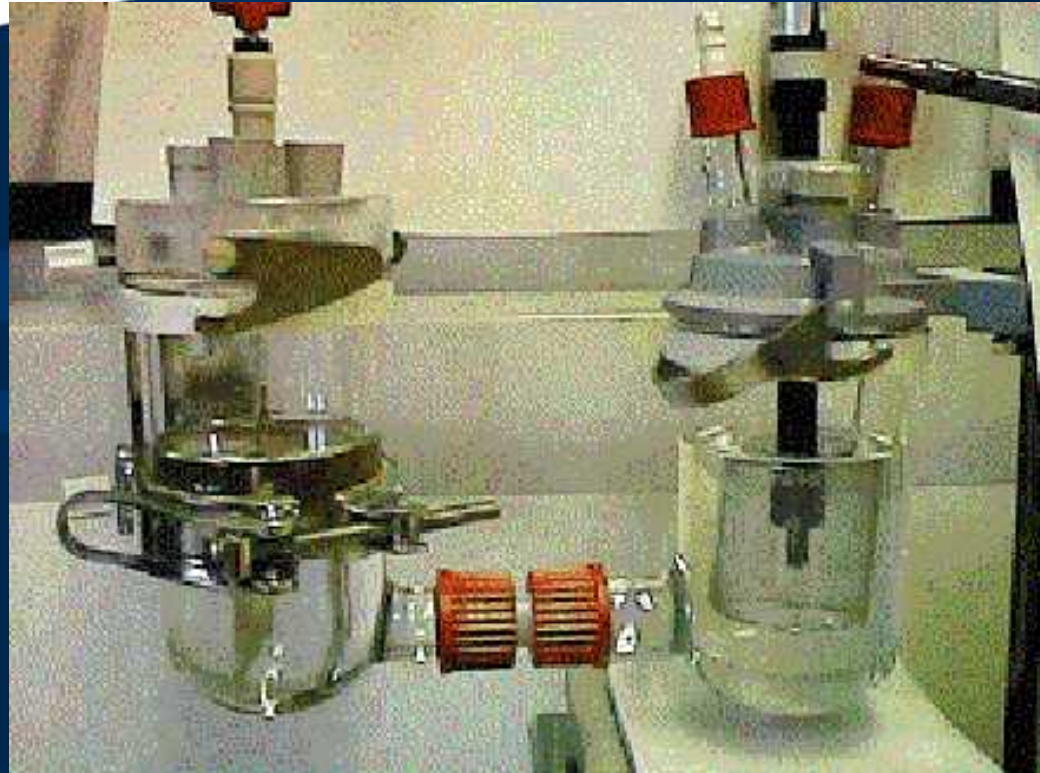
-Chemist laboratory activities in real titrations and data analysis



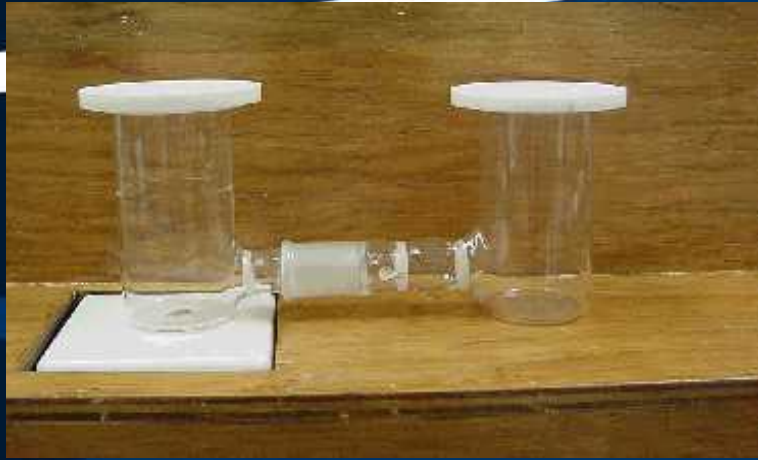
Physikalisch-Technische Bundesanstalt



# 1998 PTB CELL



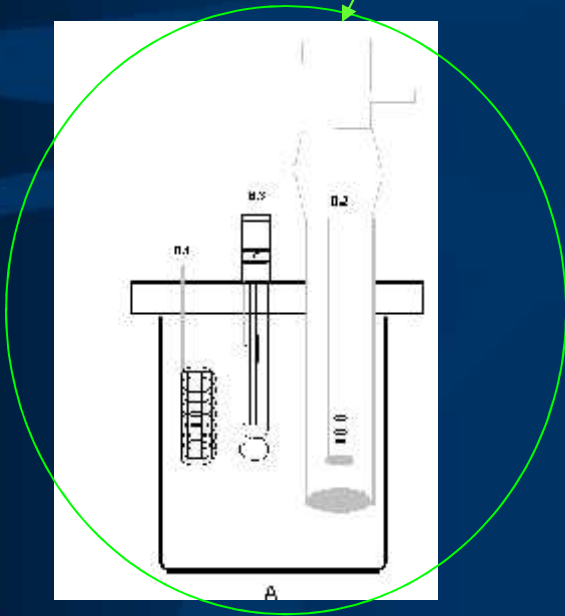
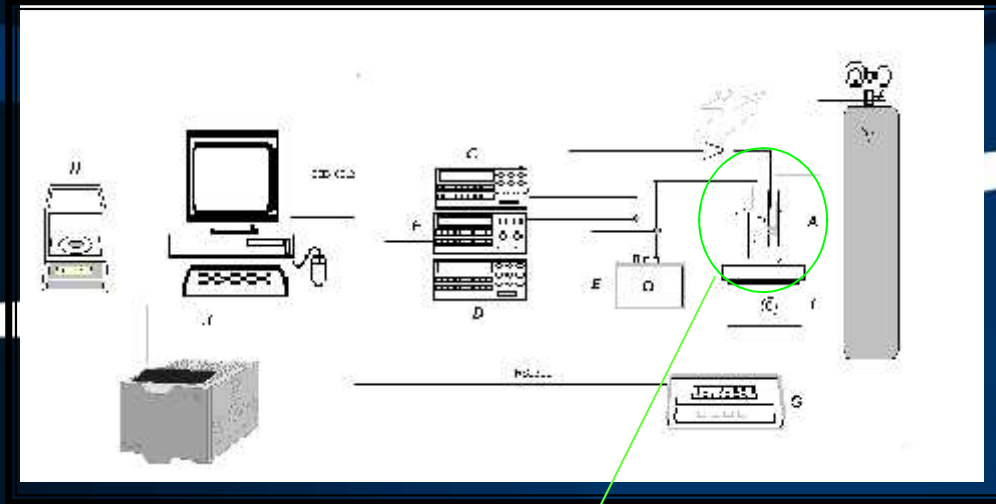
# 1999 CENAM CELLS





# 2001 CENAM CELLS





**A)Cell.**

**B)Electrodes.**

B.1)Platinum/Iridium Electrode  
(90/10 %)

B.2)Silver Electrode (99.99 %)

B.3)Combined Electrode pH

**C)Current source**

**D)Timer**

**E)Resistnace**

**F)Nanovolmetro**

**G)End point detection**

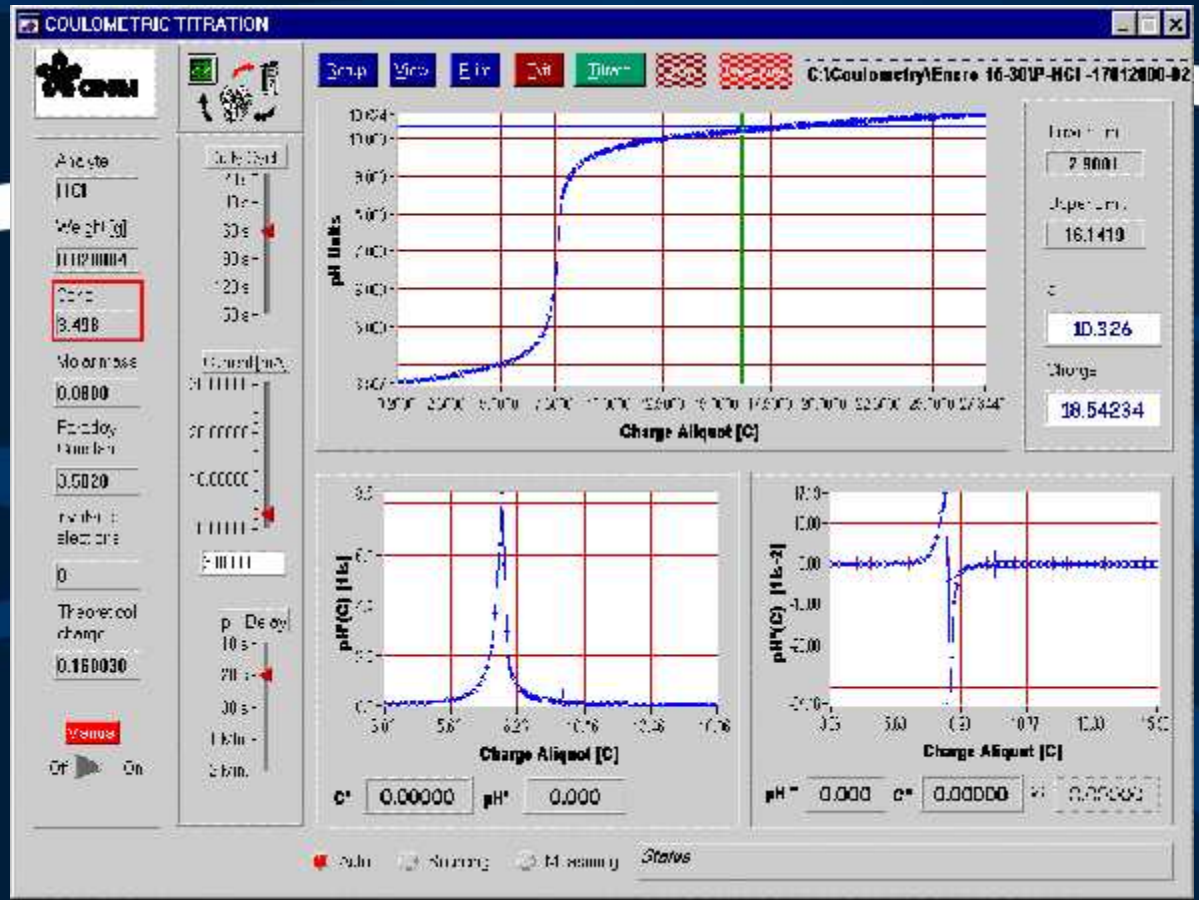
Potentiometer

Potentiostate

**H) Balance**

**I)Stirrer**

**J)Computer**



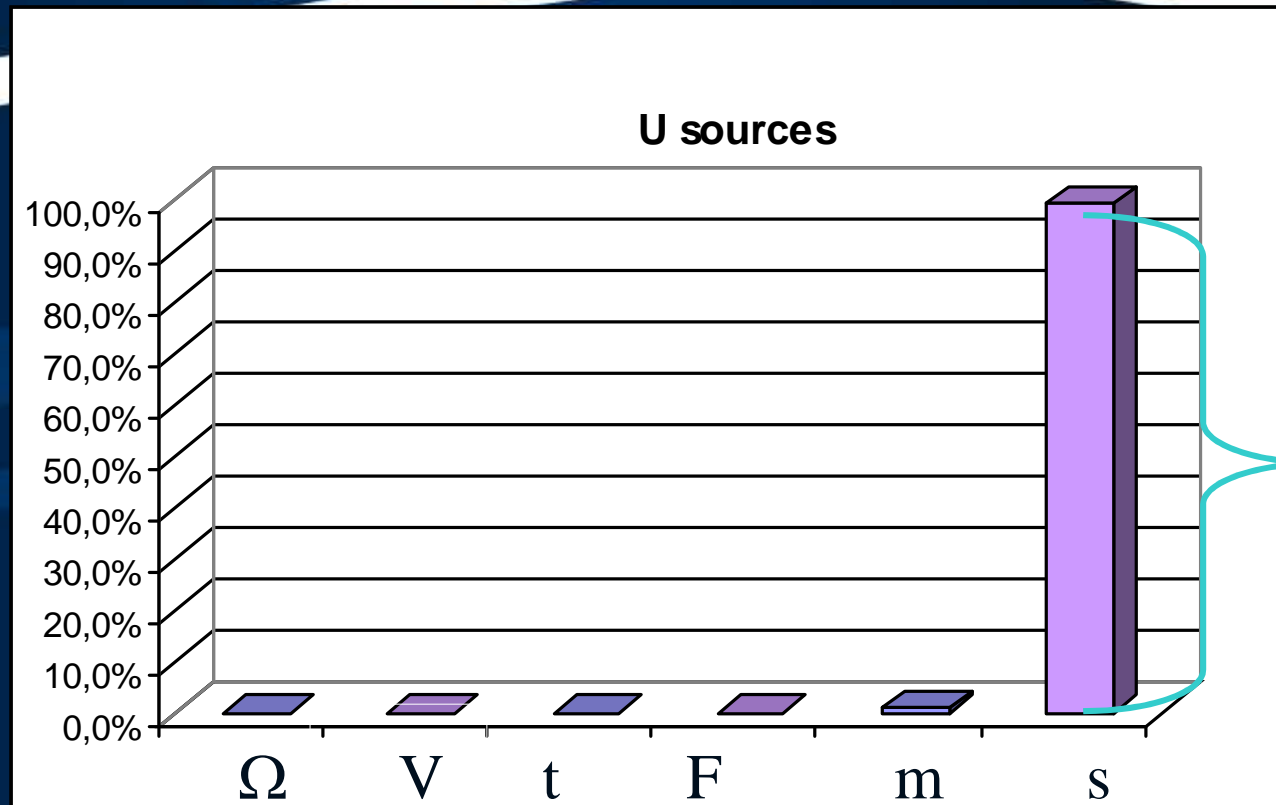
# 2000 CENAM SYSTEM



Magnitud	Componentes	Valor	Unidades	Incert. Original	Distribución	Inc. Std	Factor de sens	Unidades	Coef. Sen	U x Fs	Unidades	g.l
	Certificado de calibración	99,9995	Ohms	6,00E-04	B	3,00E-04	1					
	coef. variación por T	99,9995	Ohms	6,00E-04	B	3,00E-04	1					
Aporte por RESISTENCIA		99,9995	Ohms			4,24E-04	6,2E-06	mol/(ohm kg)	$\frac{\partial n}{\partial R} = -\frac{Vt}{zR^2F}$	1,9E-09	mol/kg	
	Certificado de calibración	0,1000	V	2,00E-05	B	1,00E-05	1	V				
	Estabilidad del equipo	0,1	V	0,0000012	B	0,0000012	1	V				
	Sd de lectura	1	V	9,90E-08	A, n = 14	2,65E-08	1	V				
Aporte por tensión	Componentes anteriores	1	V		A,B	1,007E-05	0,0006219	mol/(V kg)	$\frac{\partial n}{\partial V} = \frac{t}{zRF}$	6,3E-09	mol/kg	
	Certificado de calibración	30	s	2,00E-09	B	2,00E-09	1	s				
	U por retraso	30	s	3,00E-05	B	3,00E-05	1	s				
	Error tiempo bas	30	s	1,00E-09	B	1,00E-09	1	s				
	Error por disparo	30	s	1,00E-09	B	1,00E-09	1	s				
Aporte por Tiempo		30	s		B	3,00E-05	2,073E-05	mol/(s kg)	$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{V}{zRF}$	6,2E-10	mol/kg	
Aporte por CONSTANT E DE FARADAY	U reportada	96485,306	coul/mol	0,0078	B	3,90E-03	6,445E-09	mol <sup>2</sup> /(coul kg)	$\frac{\partial n}{\partial F} = -\frac{Vt}{zF^2R}$	2,5E-11	mol/kg	
	Linealidad de la balanza	5,00E-03	kg	0,00006	B	0,00003	1	kg				
	Repetibilidad	5,00E-03	kg	4,45E-06	A, n = 7	1,68E-06	1	kg				
Aporte por masa		5,00E-03	kg		A,B	4,251E-05	0,1243719	mol/kg <sup>2</sup>		5,3E-06	mol/kg	
Repetibilidad	por diversas mediciones	0,098	mol/kg	0,0013	A, n = 6	0,000531	1			5,3E-04	mol/kg	
Aporte de cantidad de sustancia		0,098	mol/kg							5,31E-04	mol/kg	

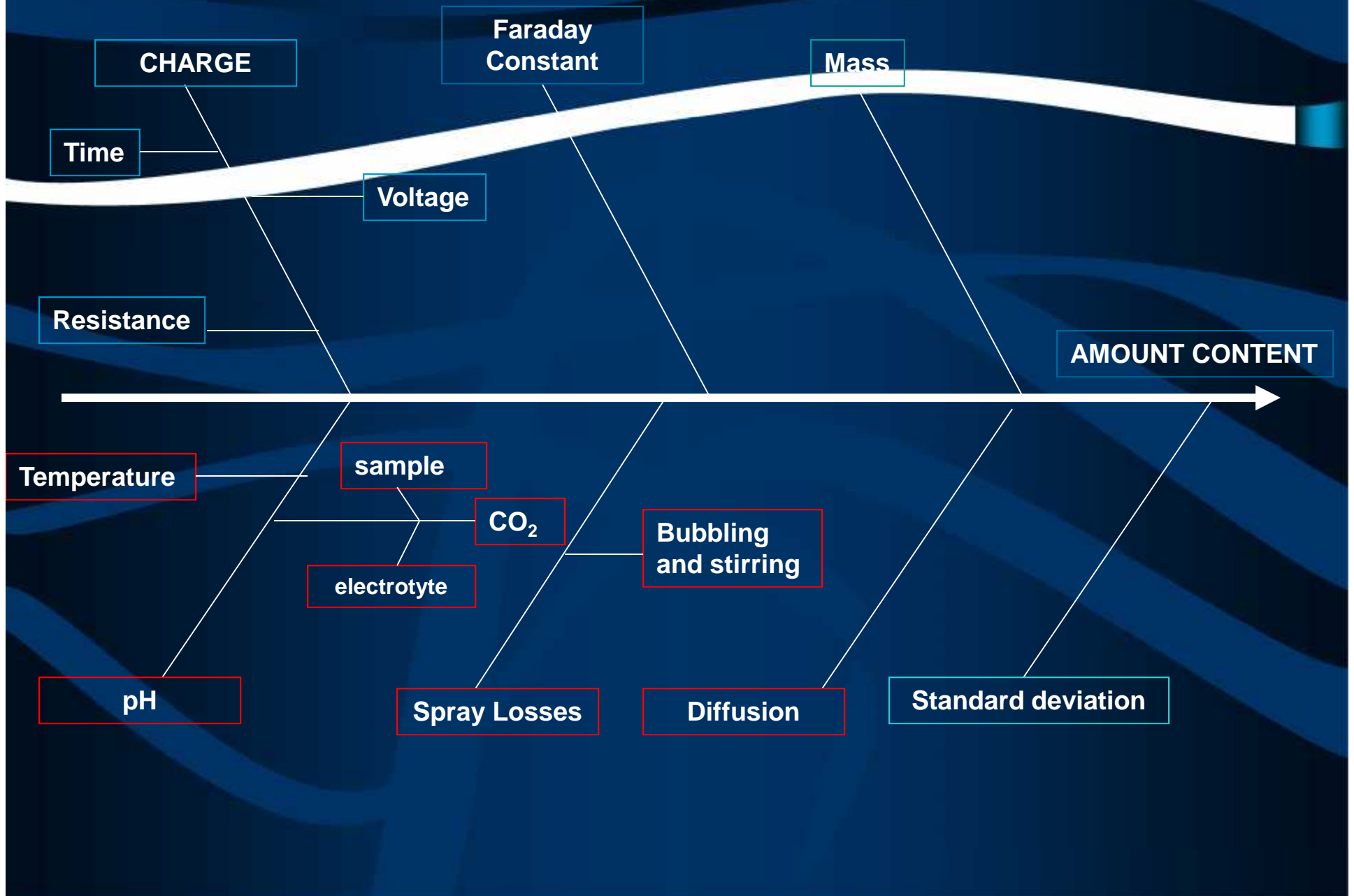


# UNCERTAINTY SOURCES

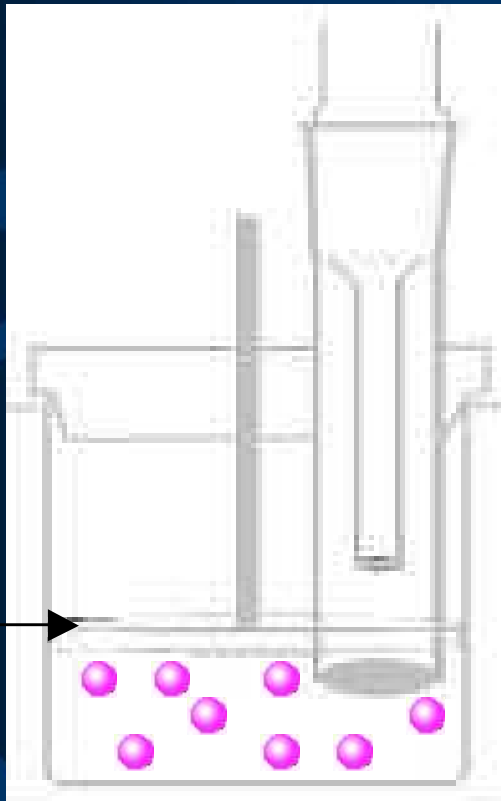


CHEMICAL SOURCES

# CAUSE-EFFECT DIAGRAM



# SPRAY LOSSES



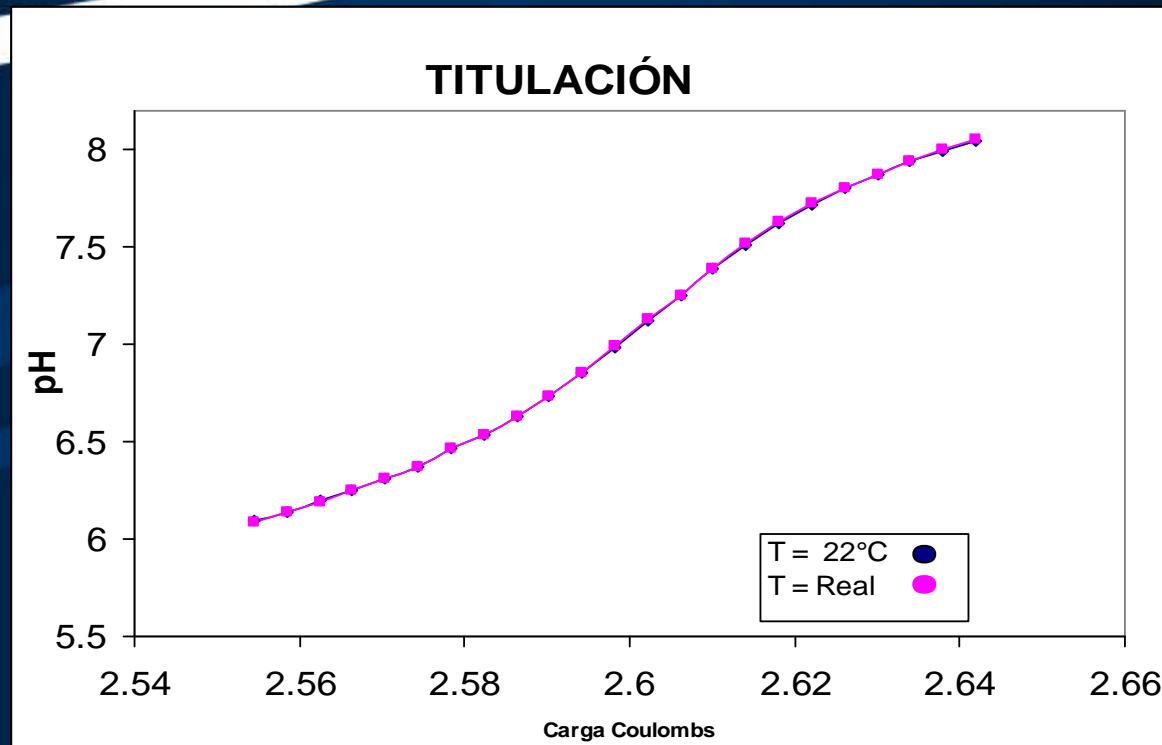
TAPA

**BEFORE: 0,003 %**

**NOW: 0,001 %**

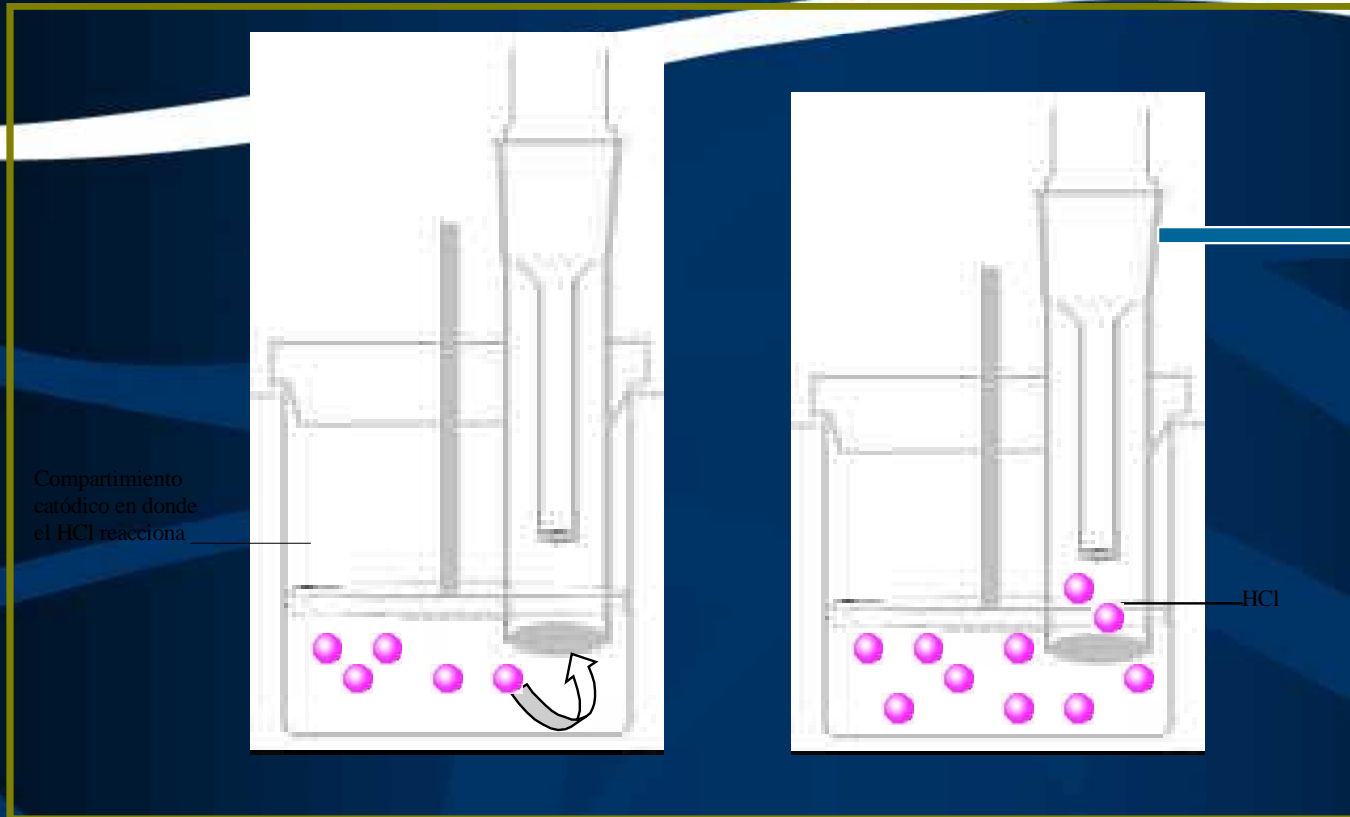


# TEMPERATURE



**BEFORE: 0,00003%**

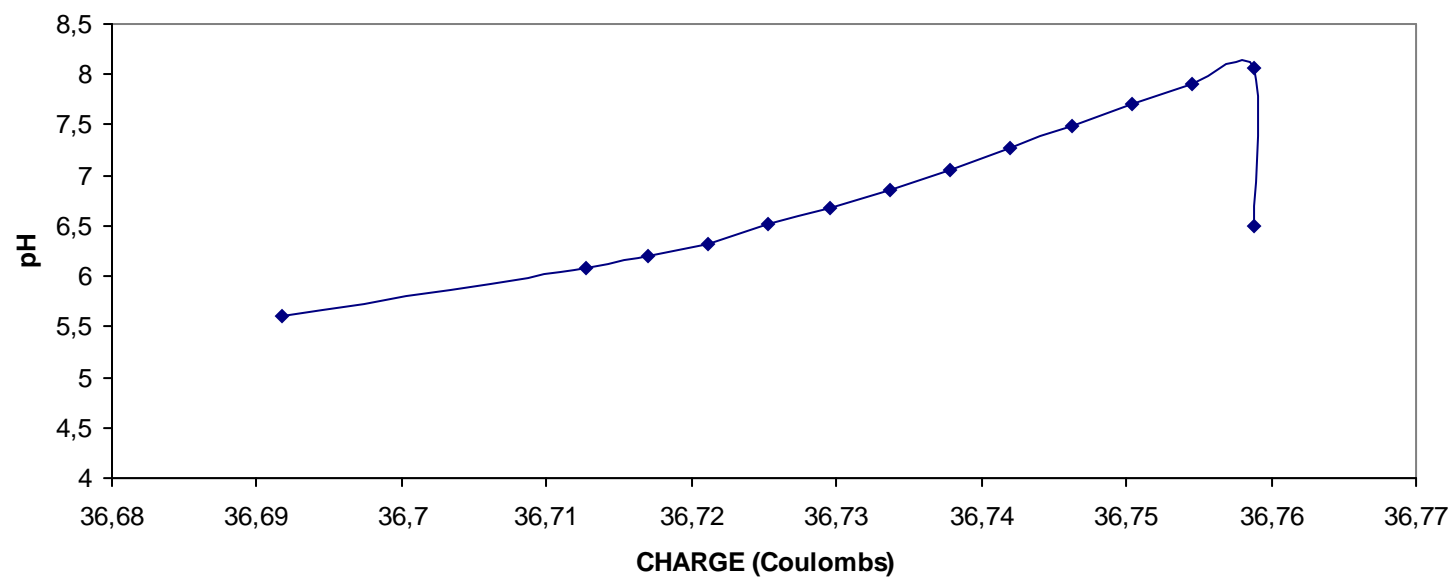
# DIFUSSION



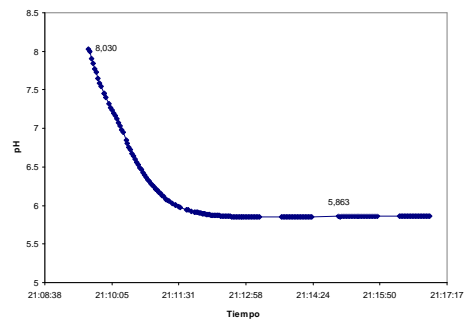
**BEFORE: 0,03 %**

**NOW: 0,0004 %**

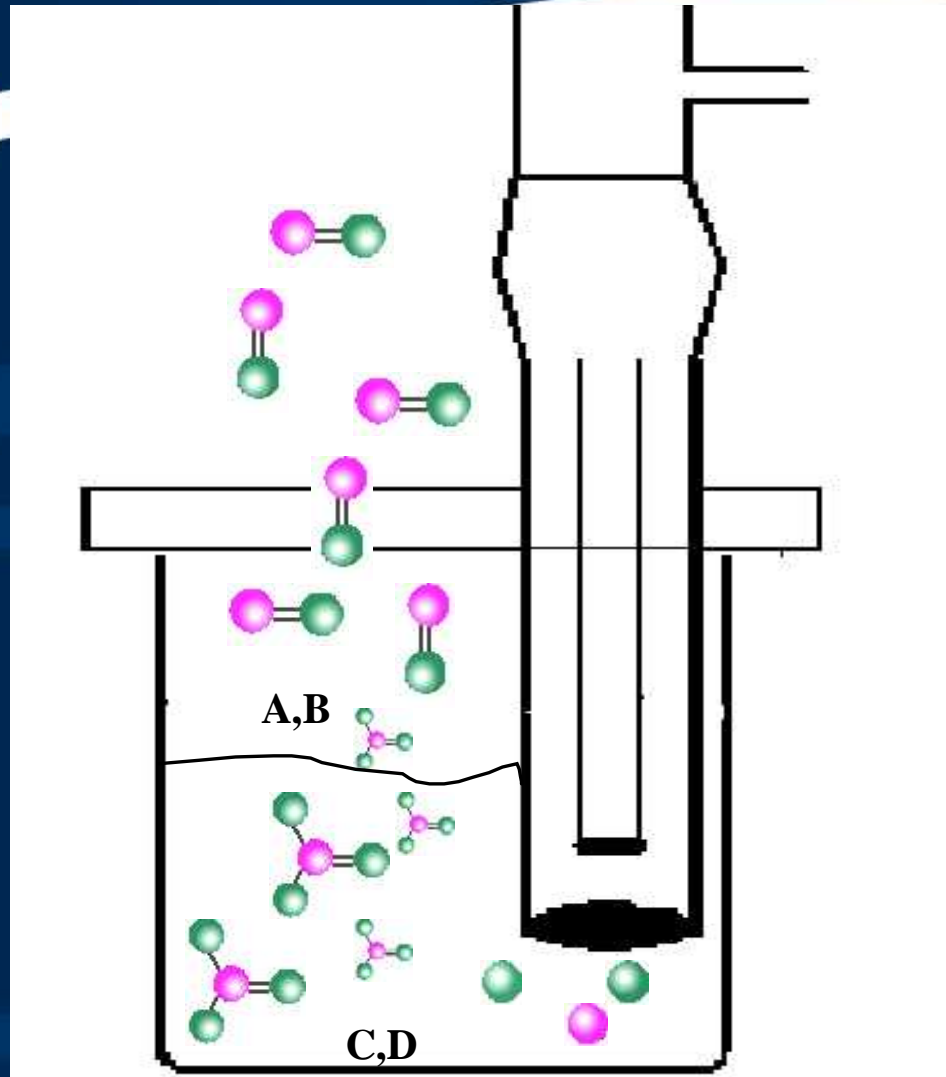
### Main Titration (DIFFUSION)



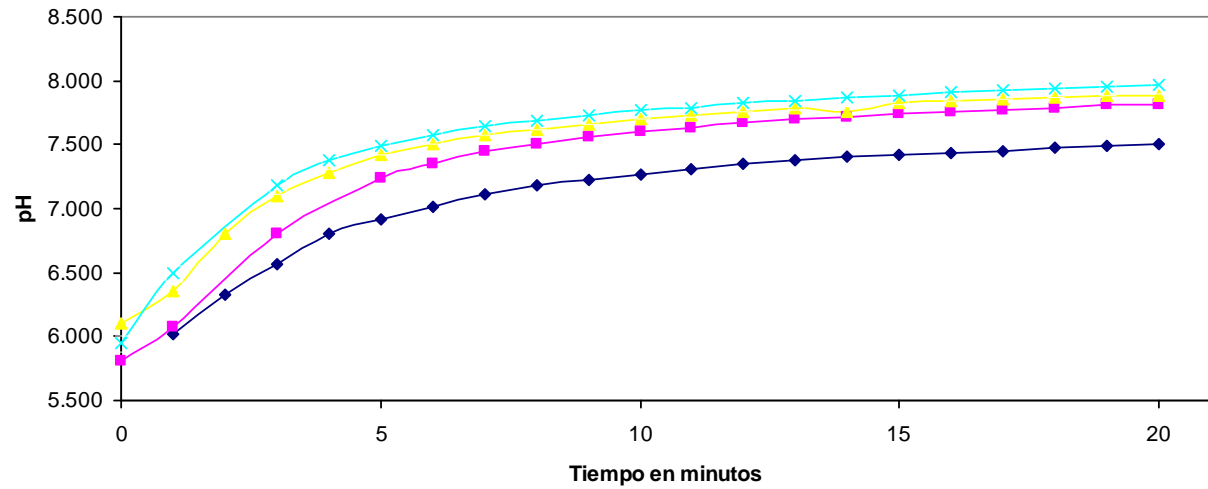
### Cambio de pH por enjuague



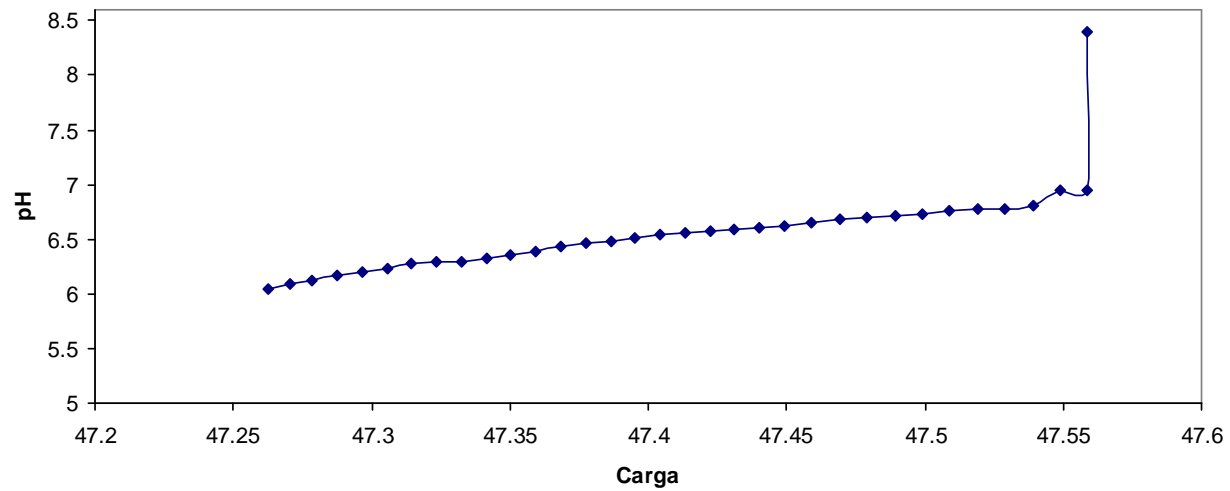
CO<sub>2</sub>



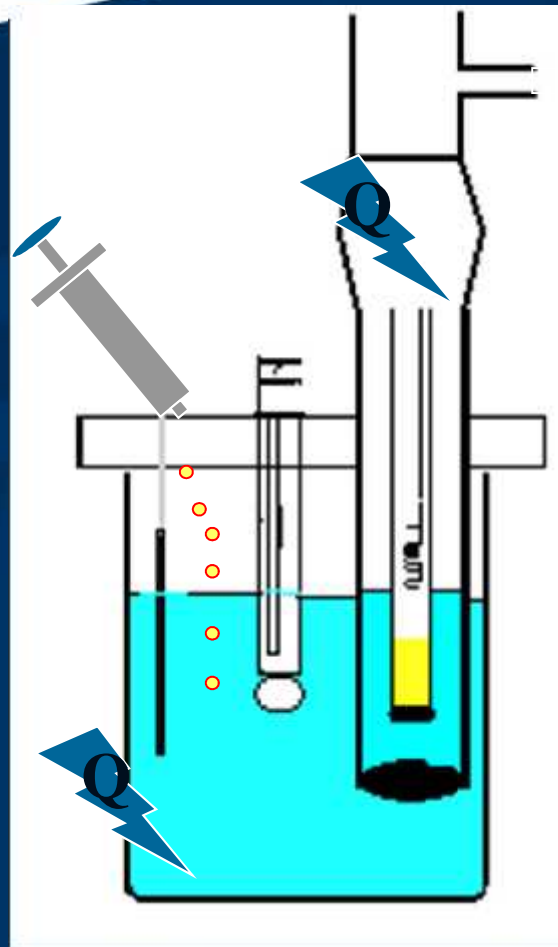
**Cambio de pH vs tiempo**  
**Agitación de 900 rpm**



**Titulación sin Argón**

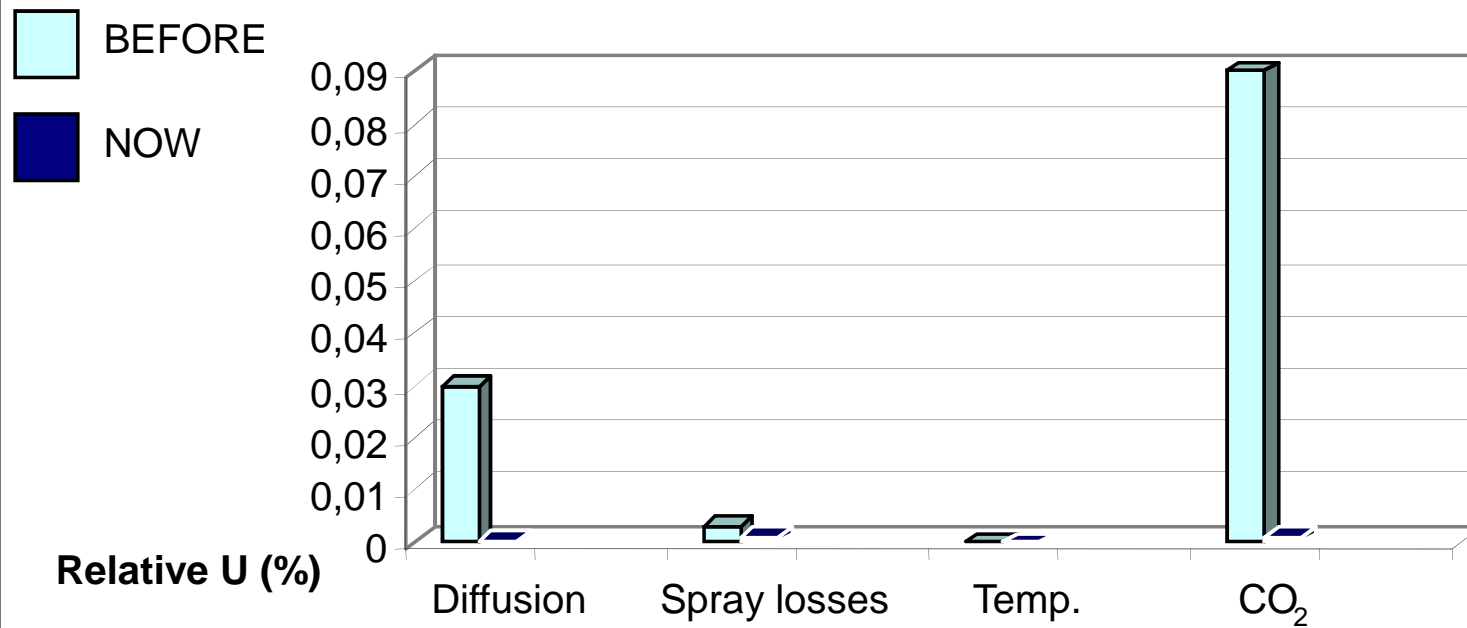


# CO<sub>2</sub> IN SAMPLE



Argón

## UNCERTAINTY CONTRIBUTIONS OF CHEMICAL SOURCES

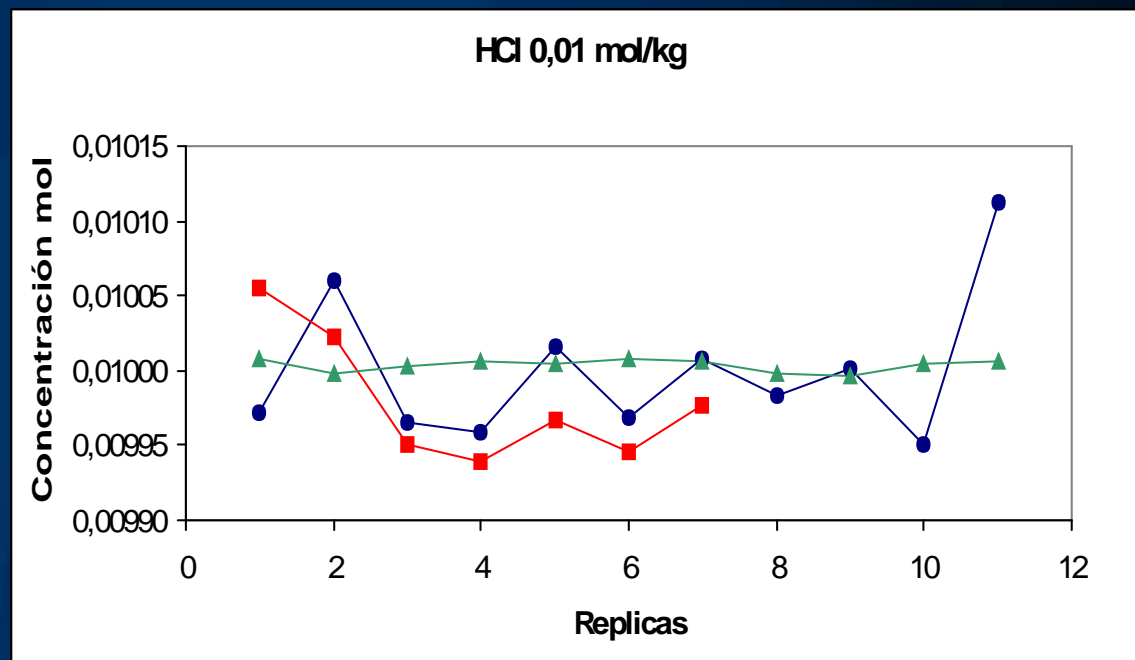


# RELATIVE STD UNCERTAINTY

● 1,3 %

■ 0,13 %

▲ 0,013 %

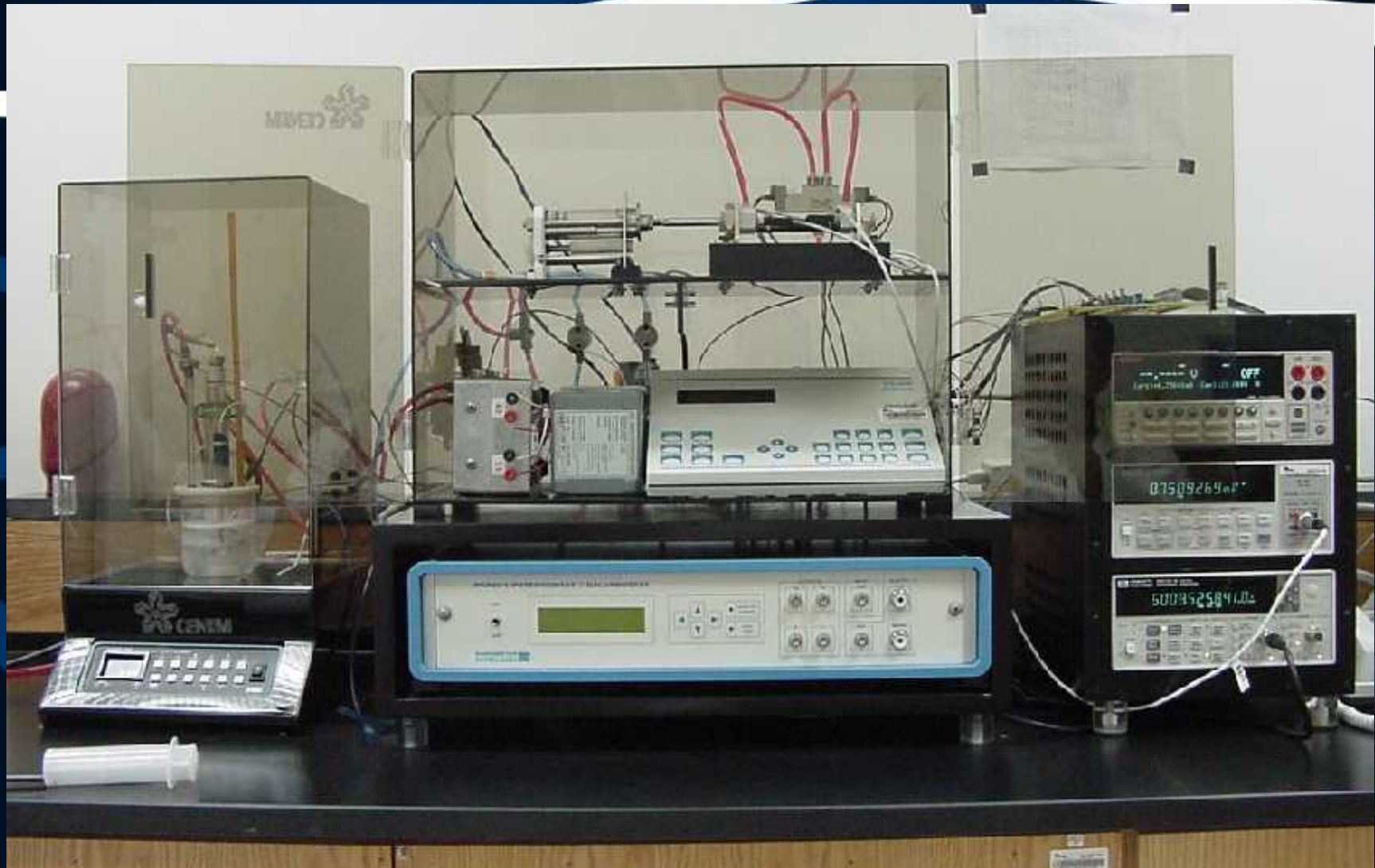




# February 2001 CENAM SYSTEM



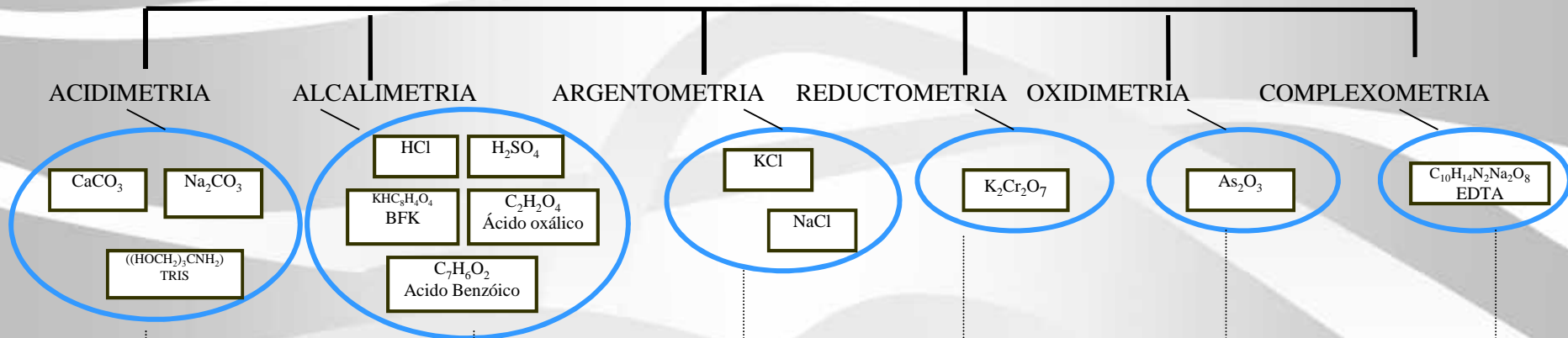
# November 2001 CENAM SYSTEM



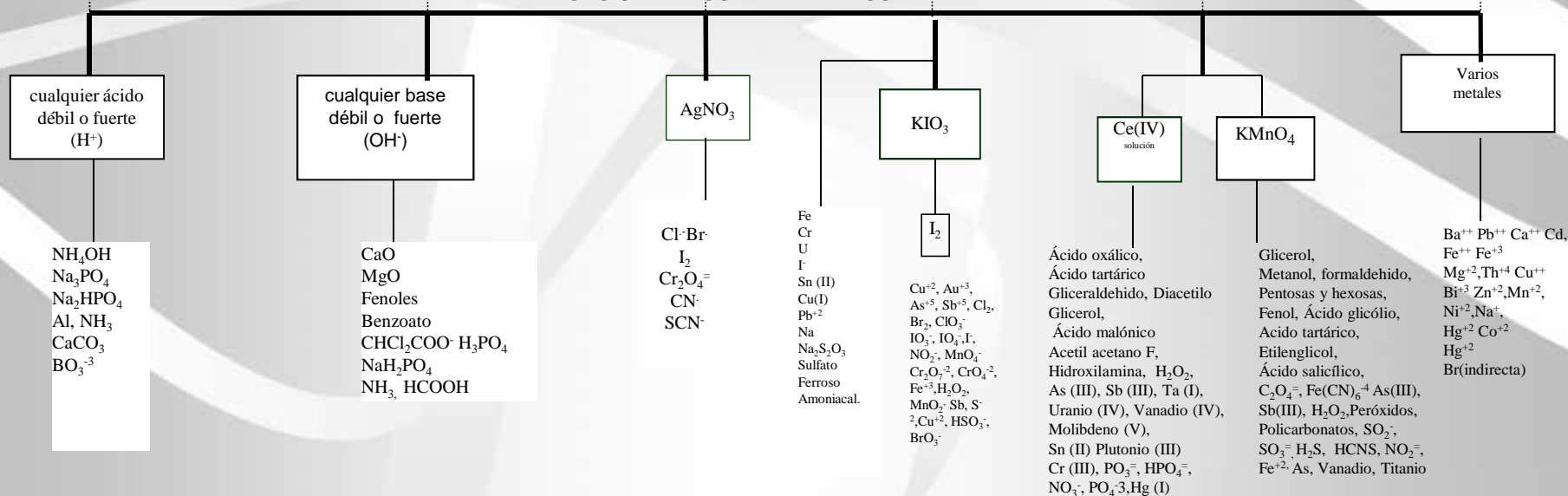
# SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES (mol)

## SISTEMA PRIMARIO DE TITULACIÓN COULOMBIMÉTRICA

### MATERIALES DE REFERENCIA PRIMARIOS



### APLICACIÓN DE LOS MR PRIMARIOS



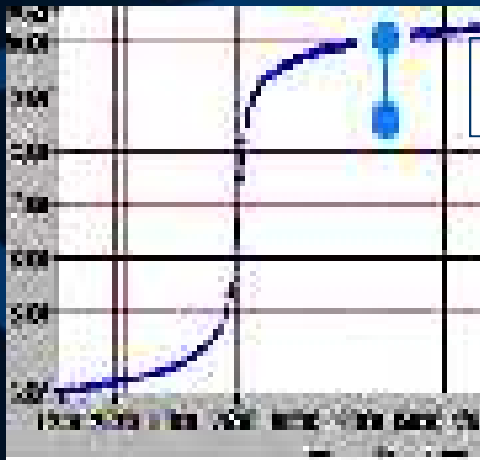
The background is a dark blue gradient with several abstract, flowing white and light blue lines that create a sense of movement and depth. The lines are smooth and curved, resembling waves or stylized paths. The overall aesthetic is clean and modern.

Thank you

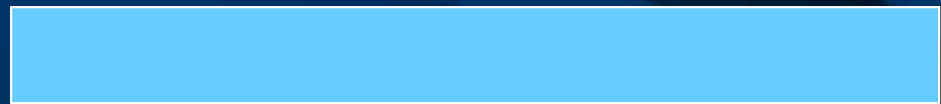


# ESTIMACIÓN DE LAS FUENTES DE U.

- 1) Obtención de la gráfica de Q vs pH:  $ax^3+bx^2+cx+d$ , se minimizan los demás factores que no están en estudio
- 2) Medición del cambio de pH debido a la fuente en estudio y obtención de las cargas relacionadas a estos valores.



a



a+

a-

$$\text{Incertidumbre estándar} = a/\sqrt{3}$$

**“CARACTERIZACIÓN DE LAS  
FUENTES DE INCERTIDUMBRE Y  
OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA  
PRIMARIO DE TITULACIÓN  
COULOMBIMÉTRICA”**

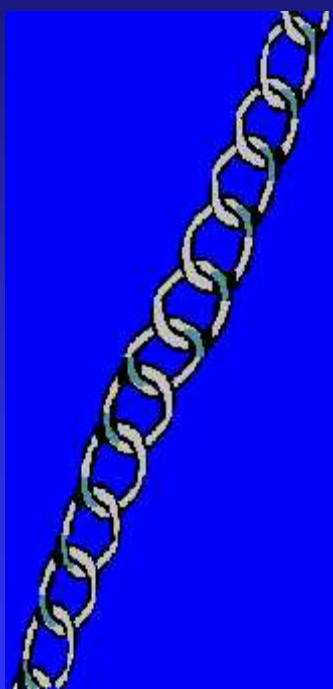
# Sistema Internacional de Unidades



*Optimización y caracterización de las fuentes de incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*

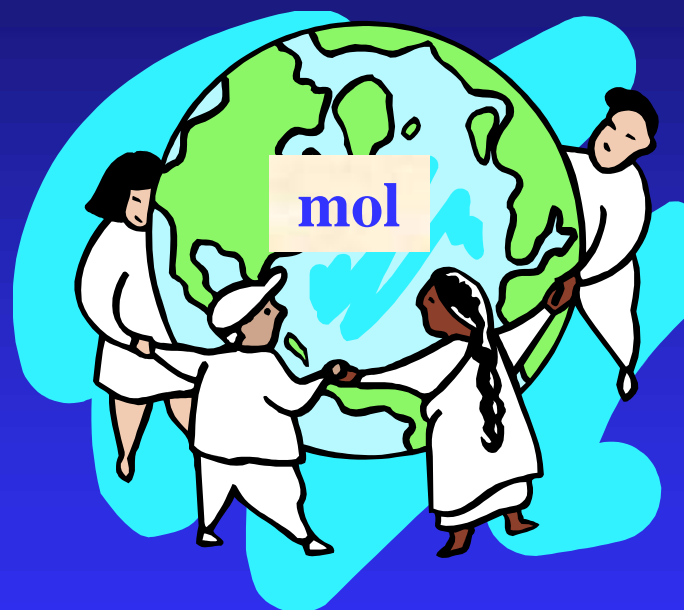


SI



Laboratorios de campo

Comparabilidad a referencias comunes en química



Métodos primarios para la medición de la cantidad de sustancia

**COULOMBIMETRÍA**



# ANTECEDENTES





# Coulombimetría

Técnica analítica para la determinación de la cantidad de sustancia mediante la medición de la corriente y que se basa en las Leyes de Faraday de la electrólisis.



n=moles

I= Intensidad de corriente (A)

t=Tiempo (s)

$$n = \frac{It}{zF}$$

F=Constante de Faraday

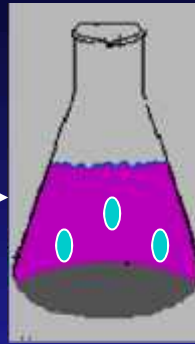
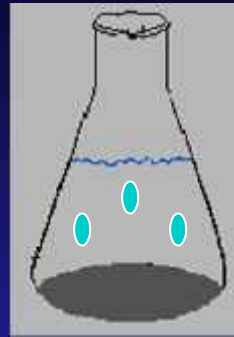
(A s/eq)

z=electrones involucrados (eq/mol)

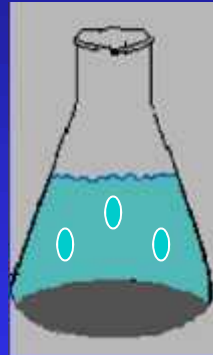
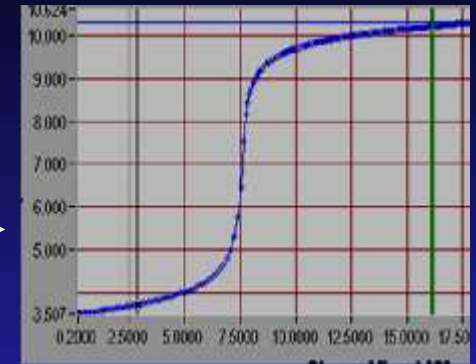




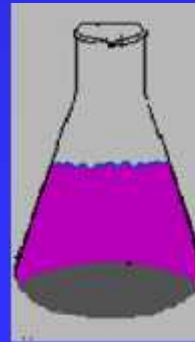
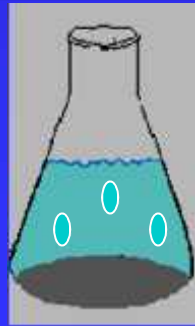
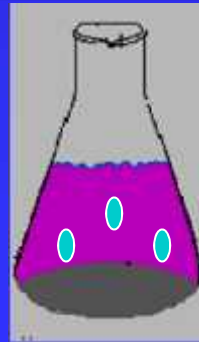
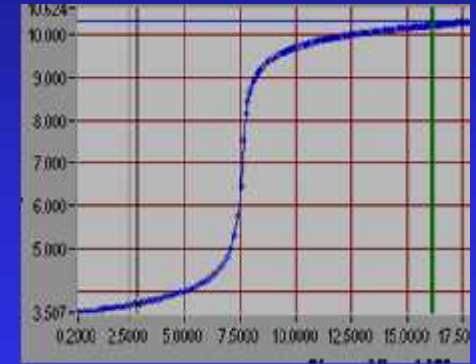
*Optimización y caracterización de las fuentes de incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



MUESTRA



BLANCO





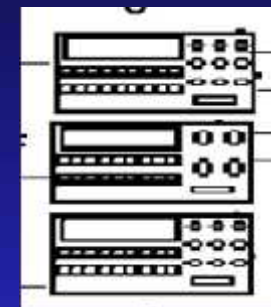
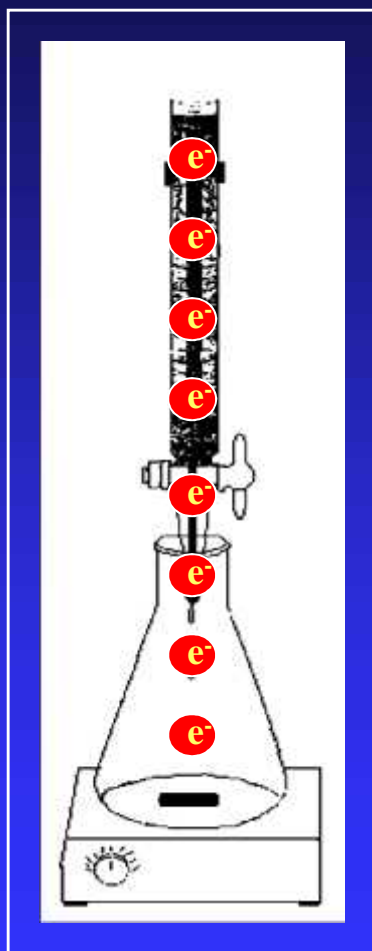
*Optimización y caracterización de las fuentes de incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



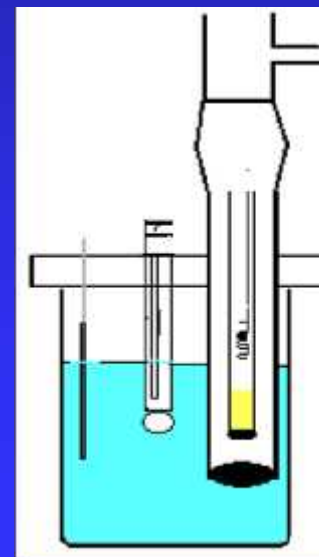
# Titulación Coulombimétrica

TITULANTE

MUESTRA



MEDIDORES DE TIEMPO Y CORRIENTE



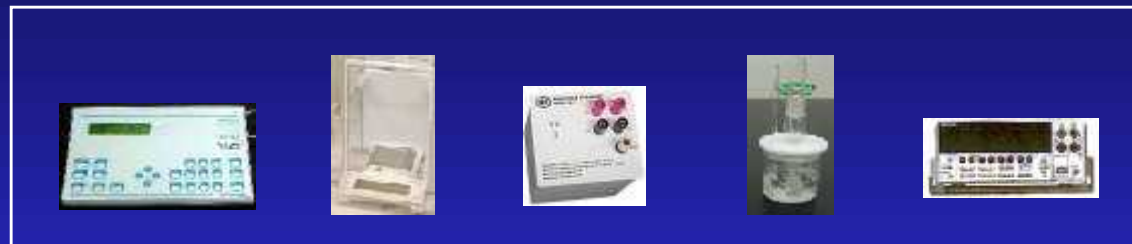
CELDA ELECTROQUÍMICA



# Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica, CENAM



*Optimización y caracterización de las fuentes de  
incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



SPTC

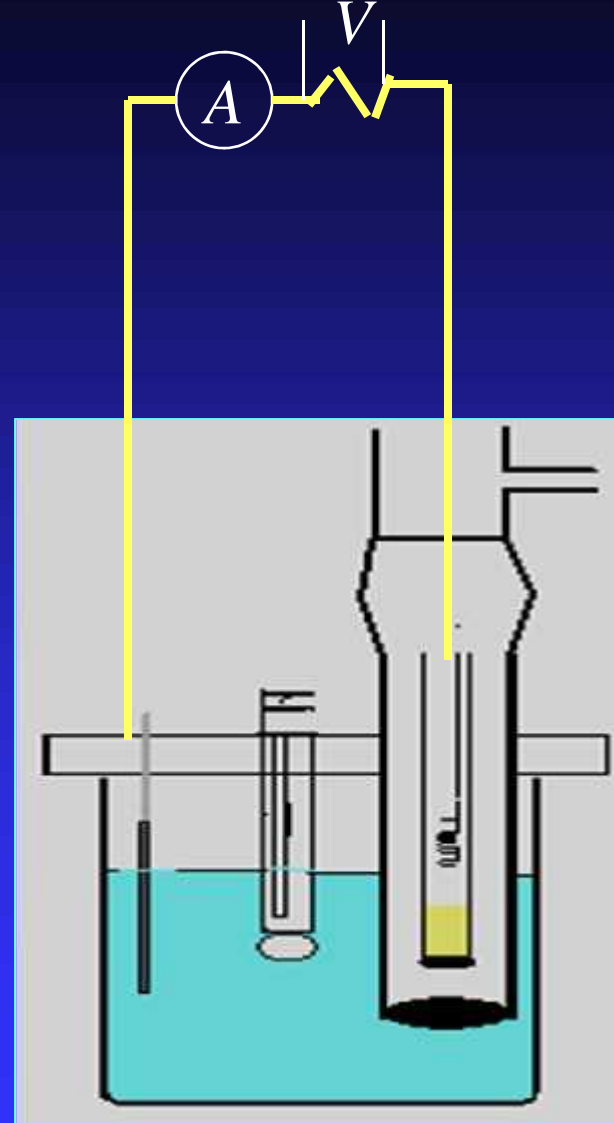




$$n_{\text{Analito}} = \frac{It}{zF}$$

$$I = \frac{V}{R}$$

$$n = \frac{Vt}{zRF}$$

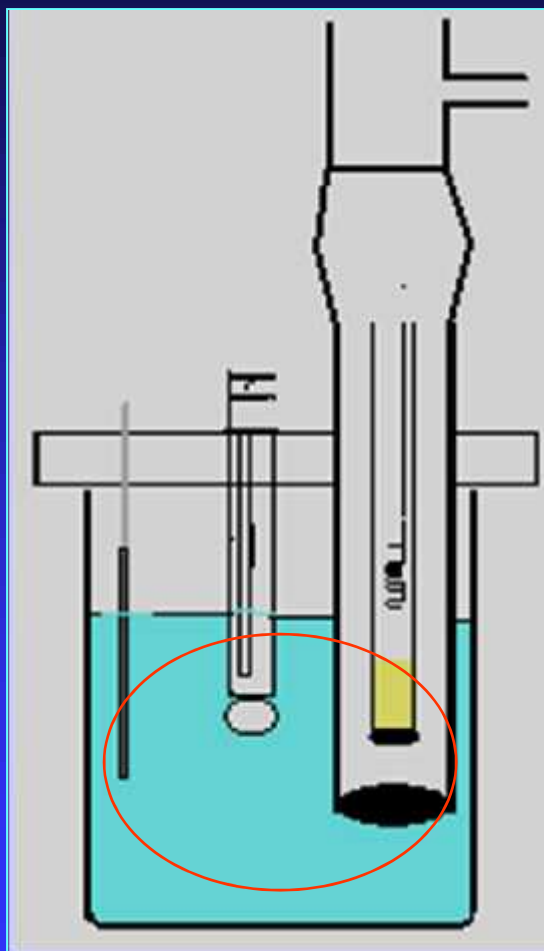




*Optimización y caracterización de las fuentes de  
incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*

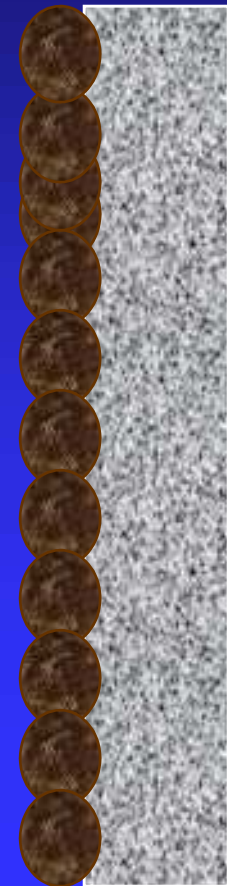
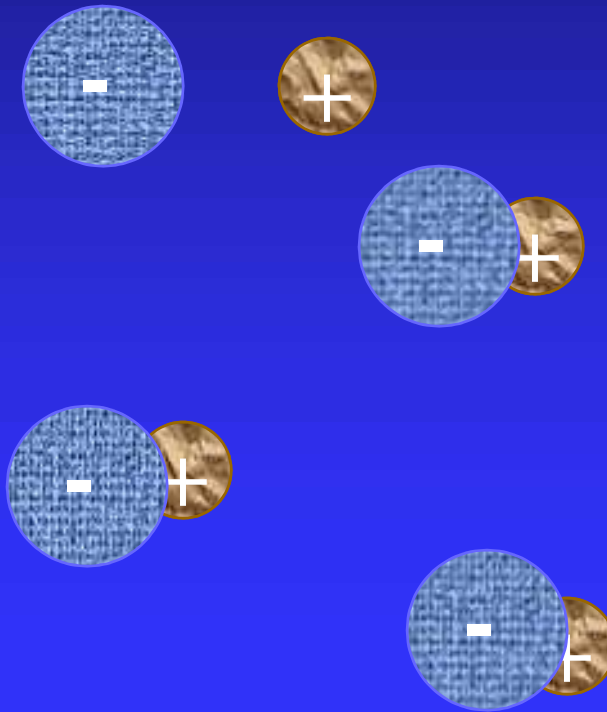


# Celda electroquímica





Cátodo



Ánodo





*Optimización y caracterización de las fuentes de  
incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



# Celda inicial

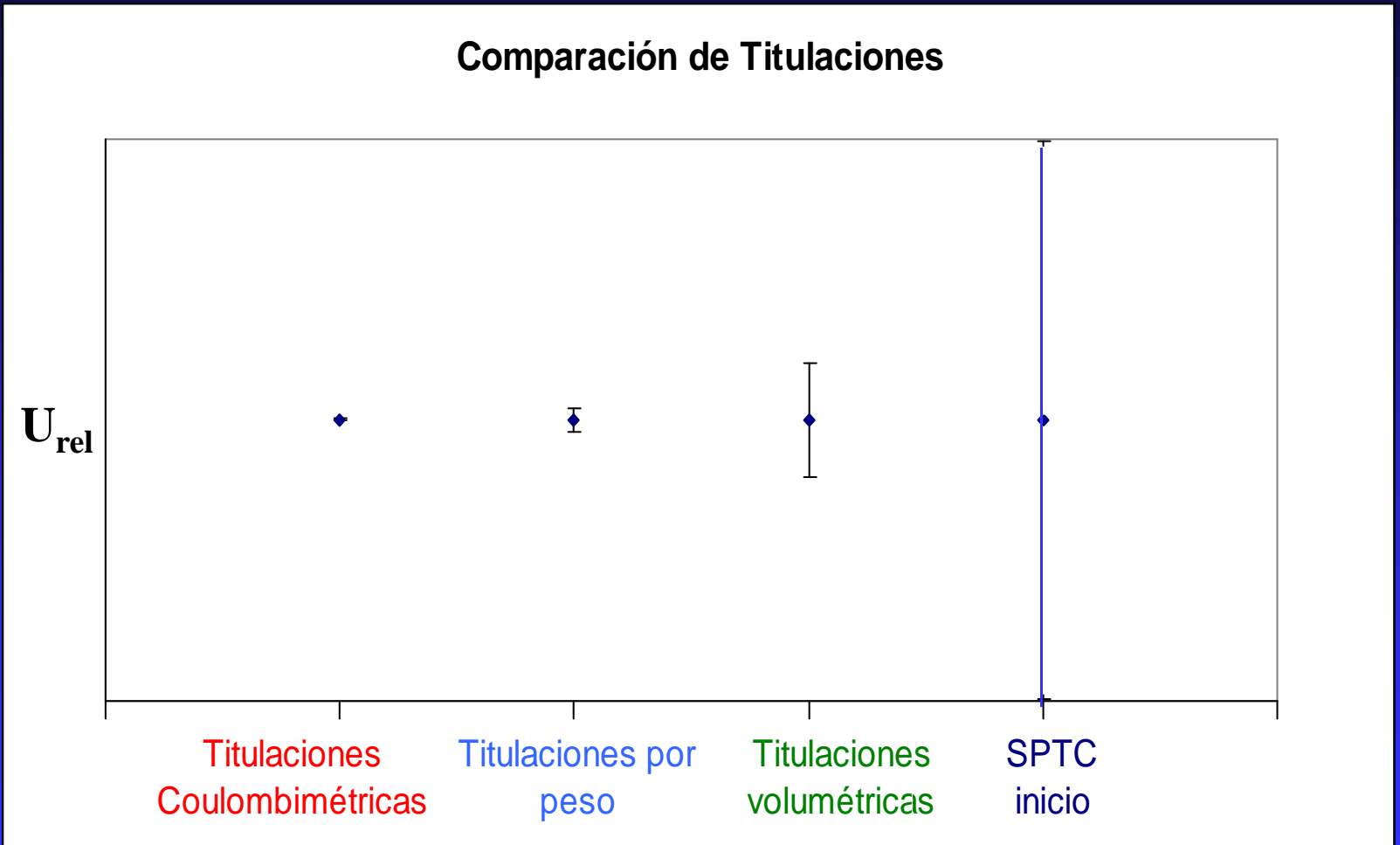
VIDEO







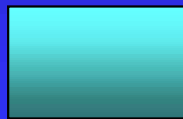
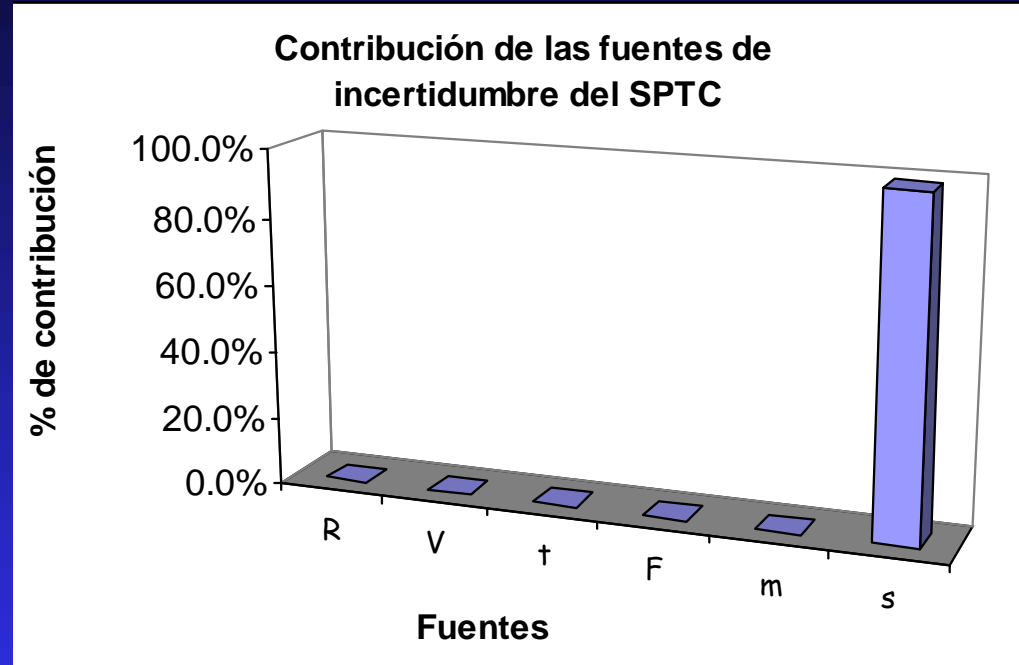
## Comparación de Titulaciones



# Estudio de las Fuentes de Incertidumbre



Optimización y caracterización de las fuentes de incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría



Incertidumbre debida a todos los componentes

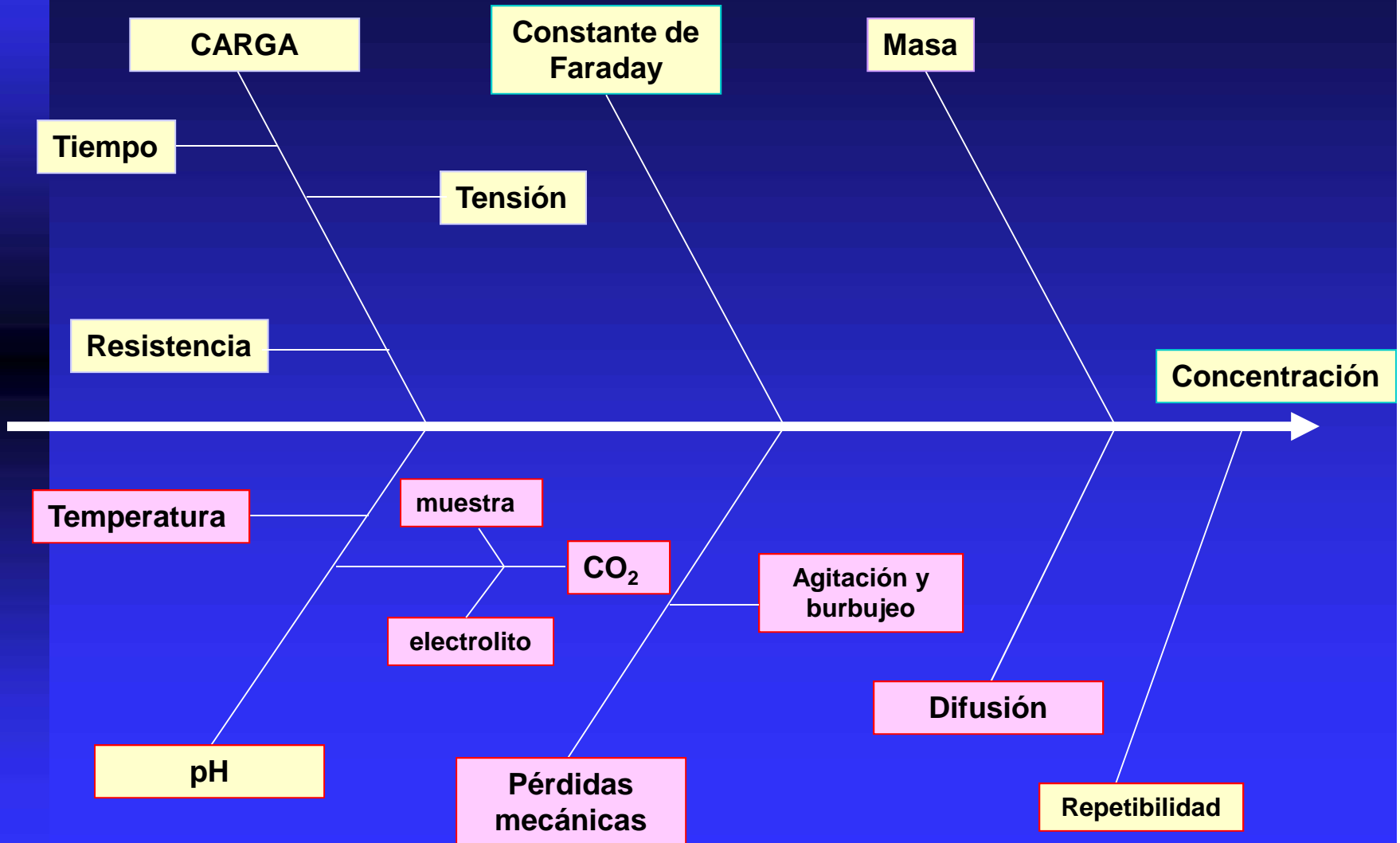
Incertidumbre debida a la reproducibilidad



?



# Diagrama Causa-Efecto





# Hipótesis

- ❑ Las fuentes de incertidumbre para la titulación del HCl que presentan mayor influencia son las denominadas fisicoquímicas, tales como la influencia del dióxido de carbono disuelto, la difusión y las pérdidas mecánicas.
- ❑ De estas fuentes, la mayor contribución a la incertidumbre se debe a la presencia del dióxido de carbono disuelto.





# Objetivo General

- ❑ Establecer y optimizar, con la consecuente caracterización de las fuentes de incertidumbre, el Sistema primario de Titulación Coulombimétrica en el CENAM.

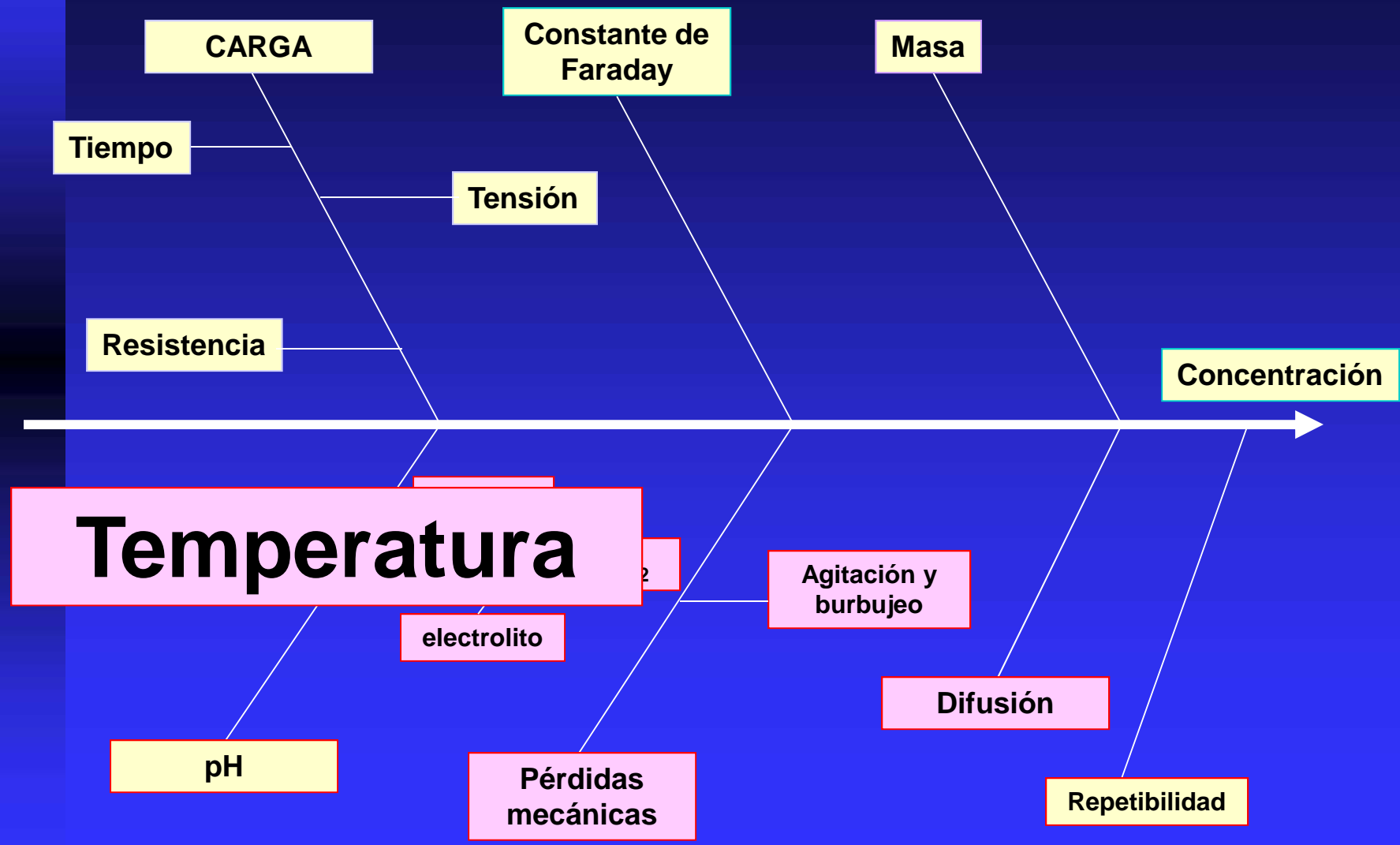




# Objetivos Particulares

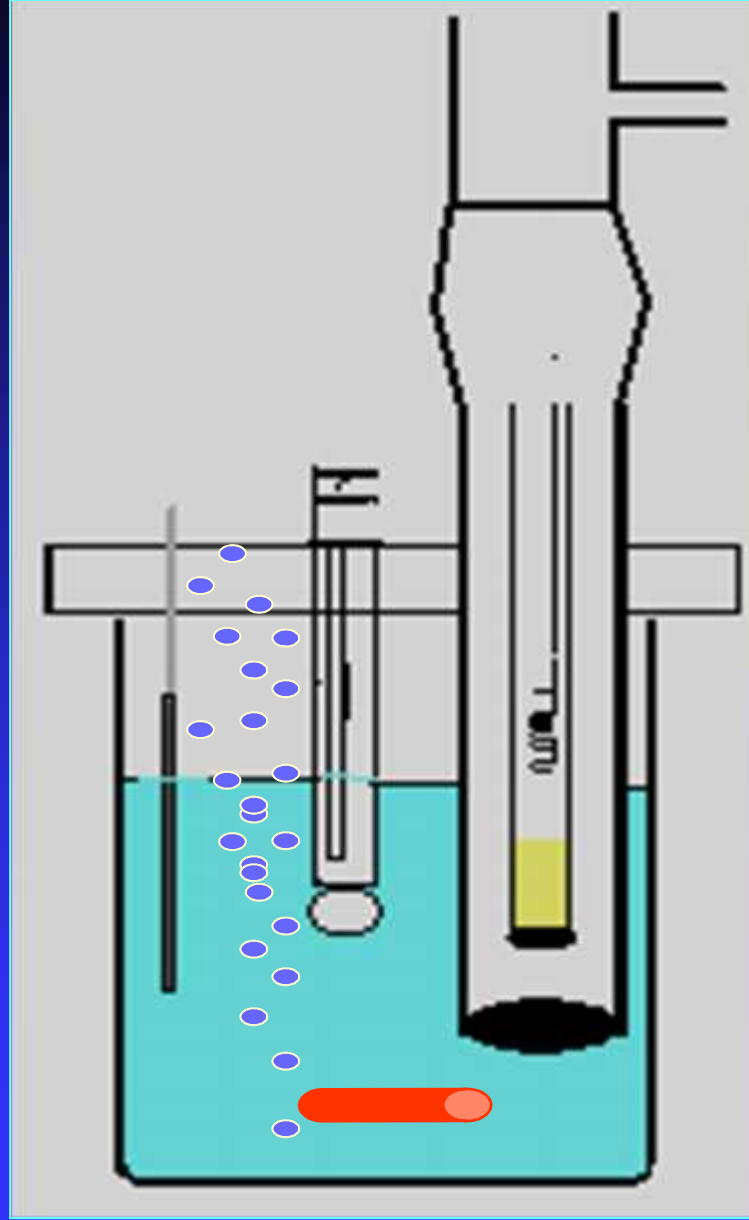
- Implementar el SPTC mediante la adquisición de los componentes y la fabricación de la celda
- Establecer el SPTC
- Estimar la incertidumbre
- Caracterizar las fuentes de incertidumbre
- Optimizar el sistema
- Declarar el sistema como Patrón Nacional







*Optimización y caracterización de las fuentes de  
incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



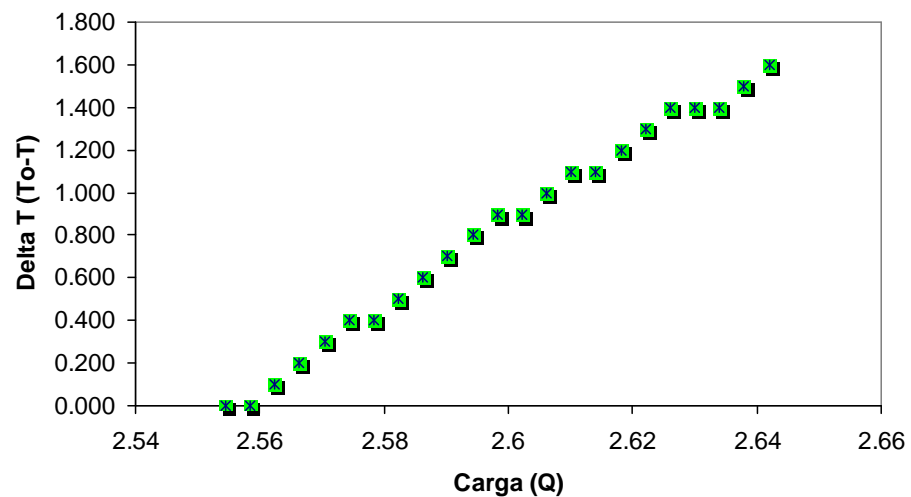
ECUACIÓN DE  
NERST



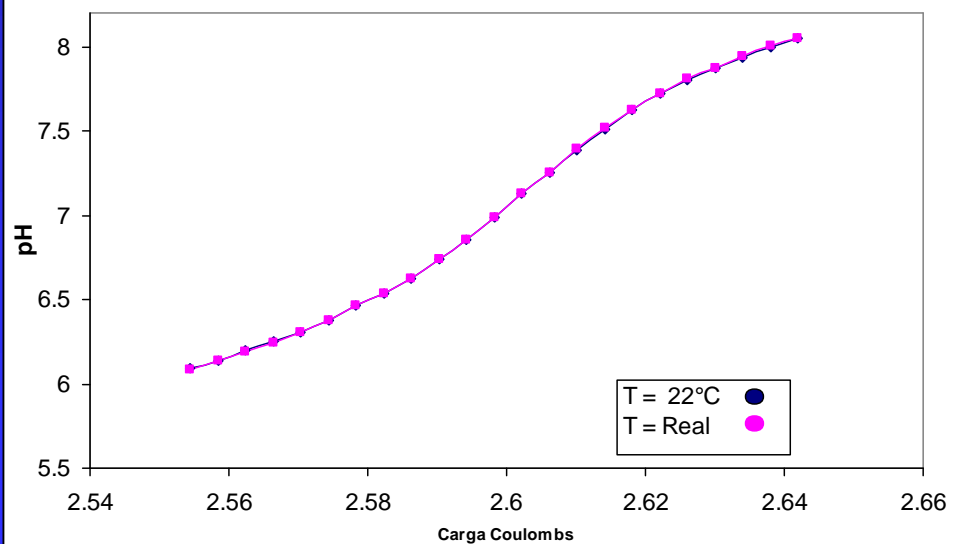


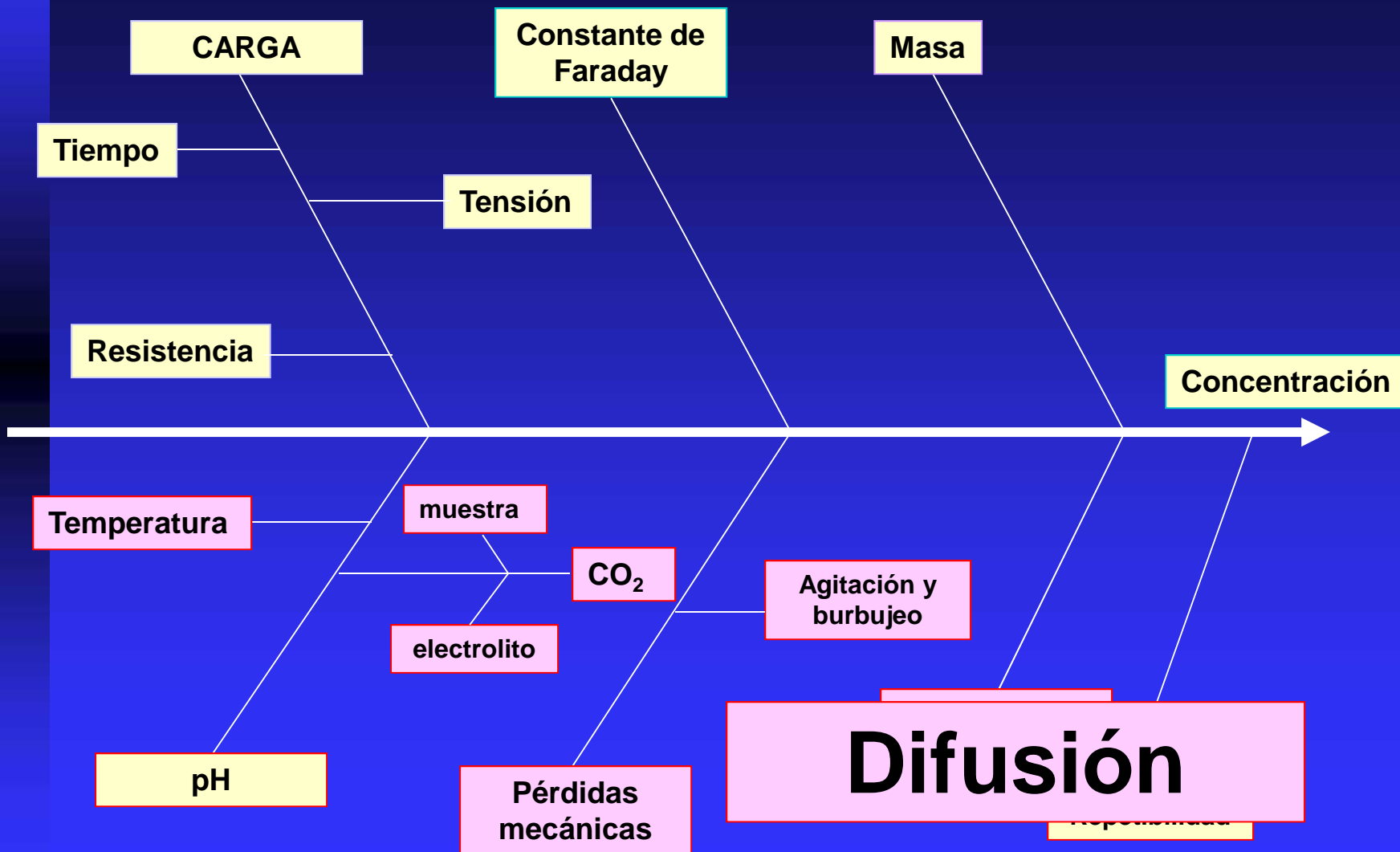


Aumento de la temperatura en la titulación principal



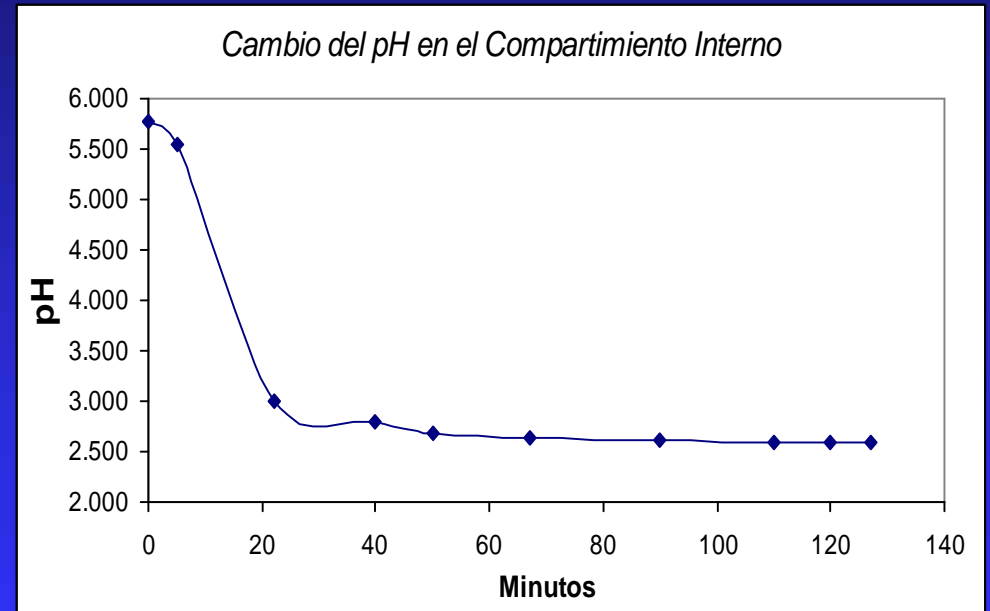
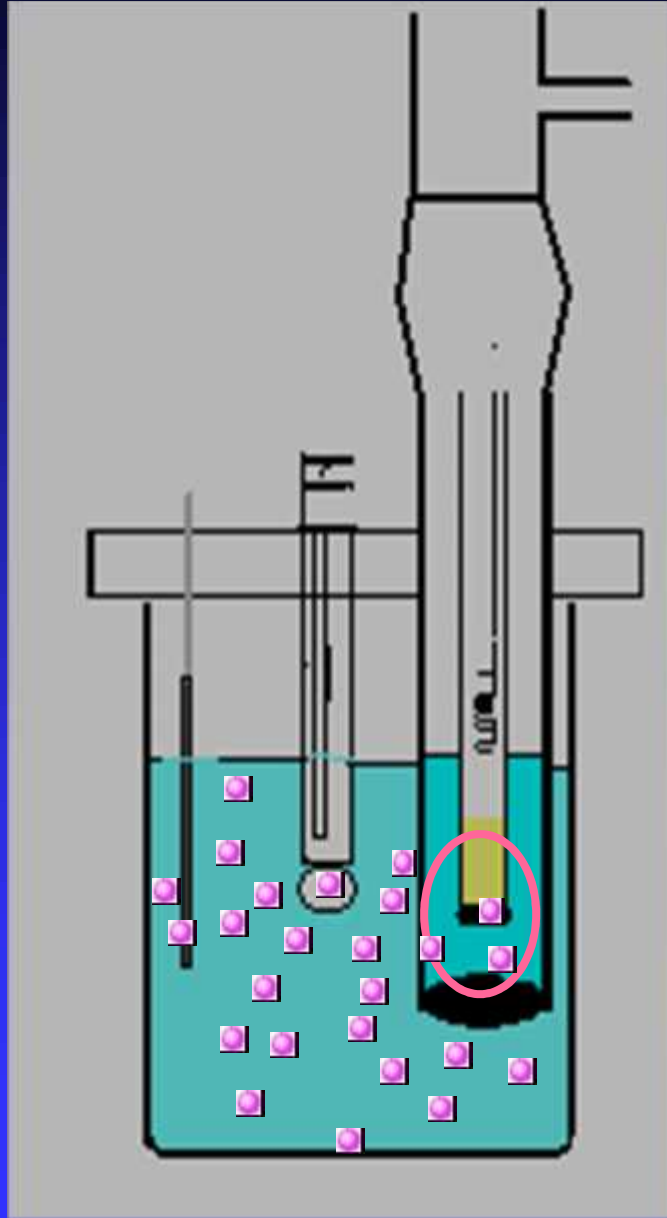
Titulación principal





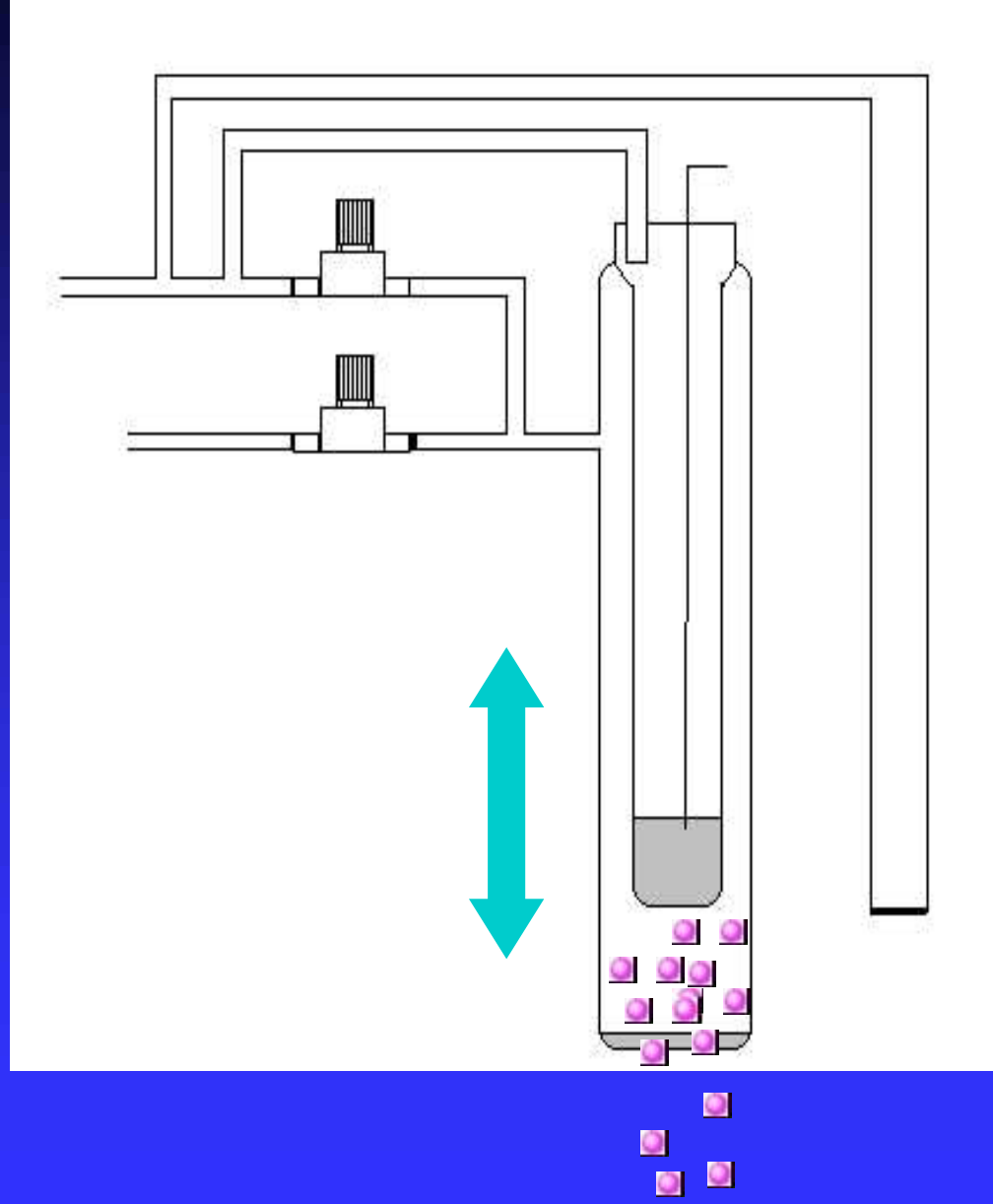


*Optimización y caracterización de las fuentes de incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*





*Optimización y caracterización de las fuentes de  
incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*





*Optimización y caracterización de las fuentes de  
incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*

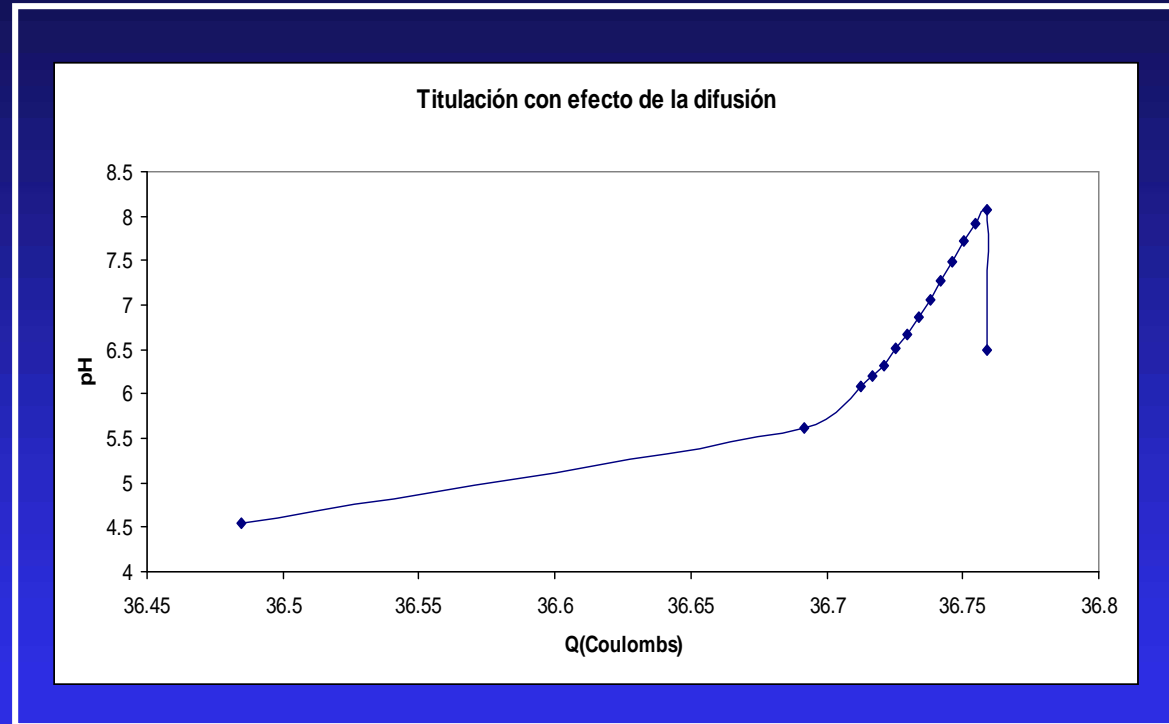


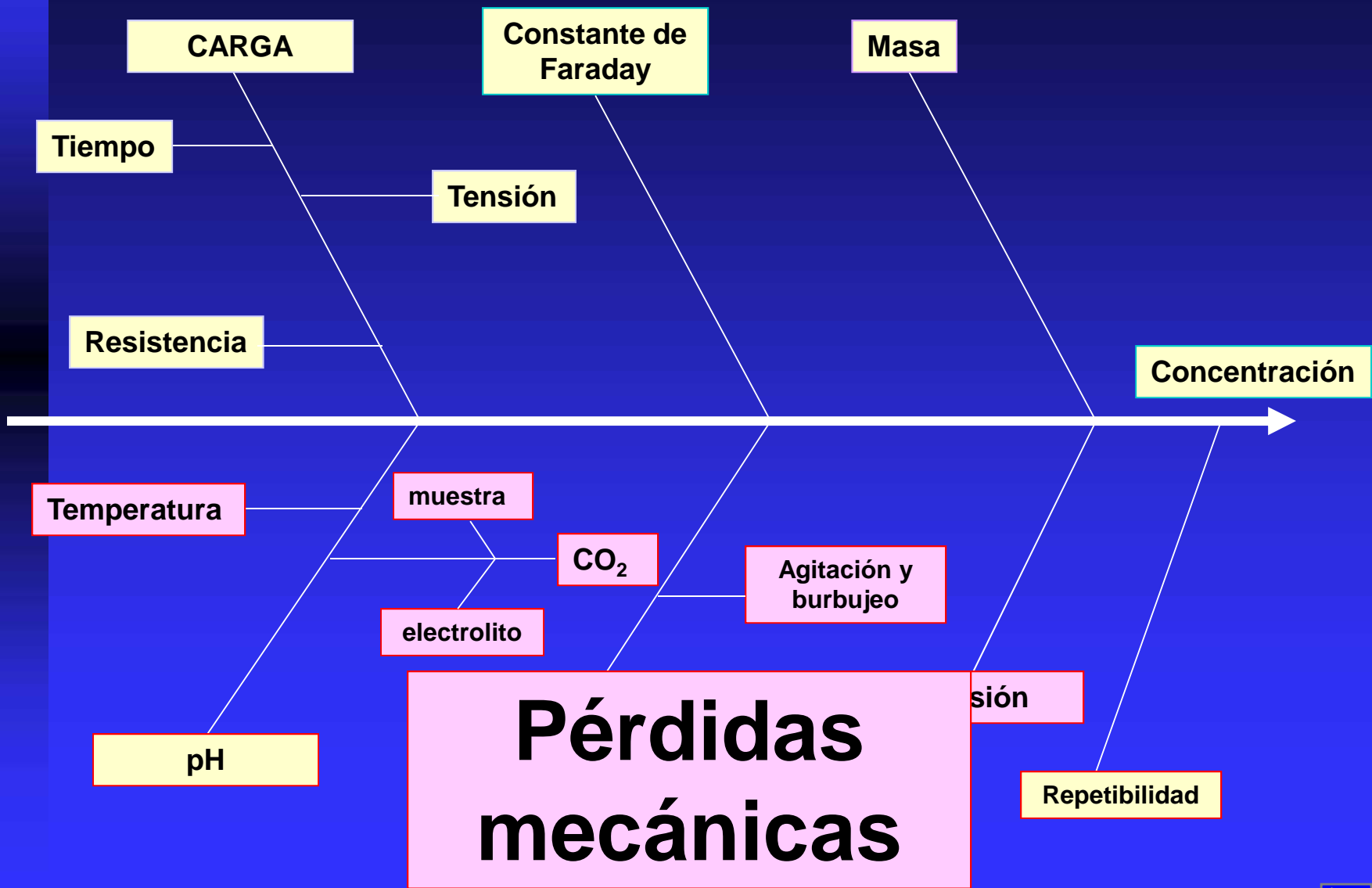


*Optimización y caracterización de las fuentes de  
incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



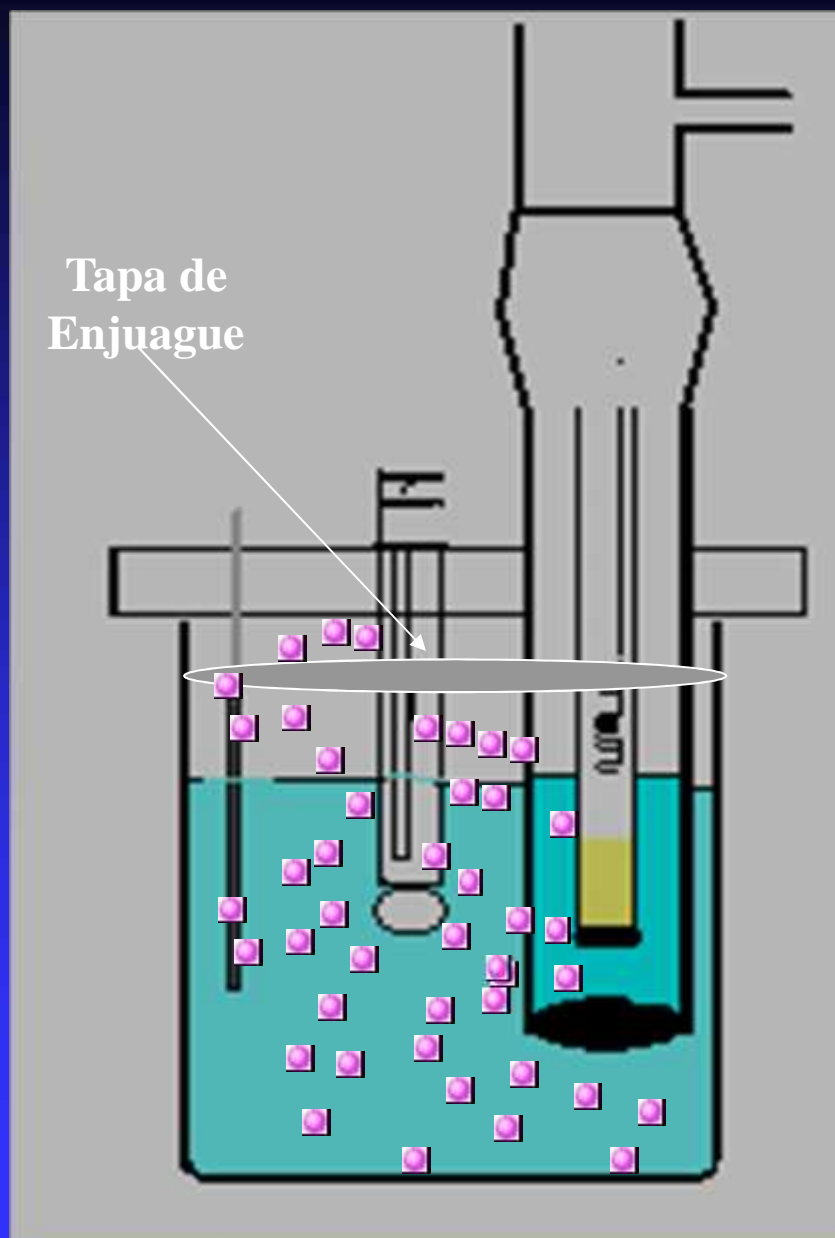
# Difusión







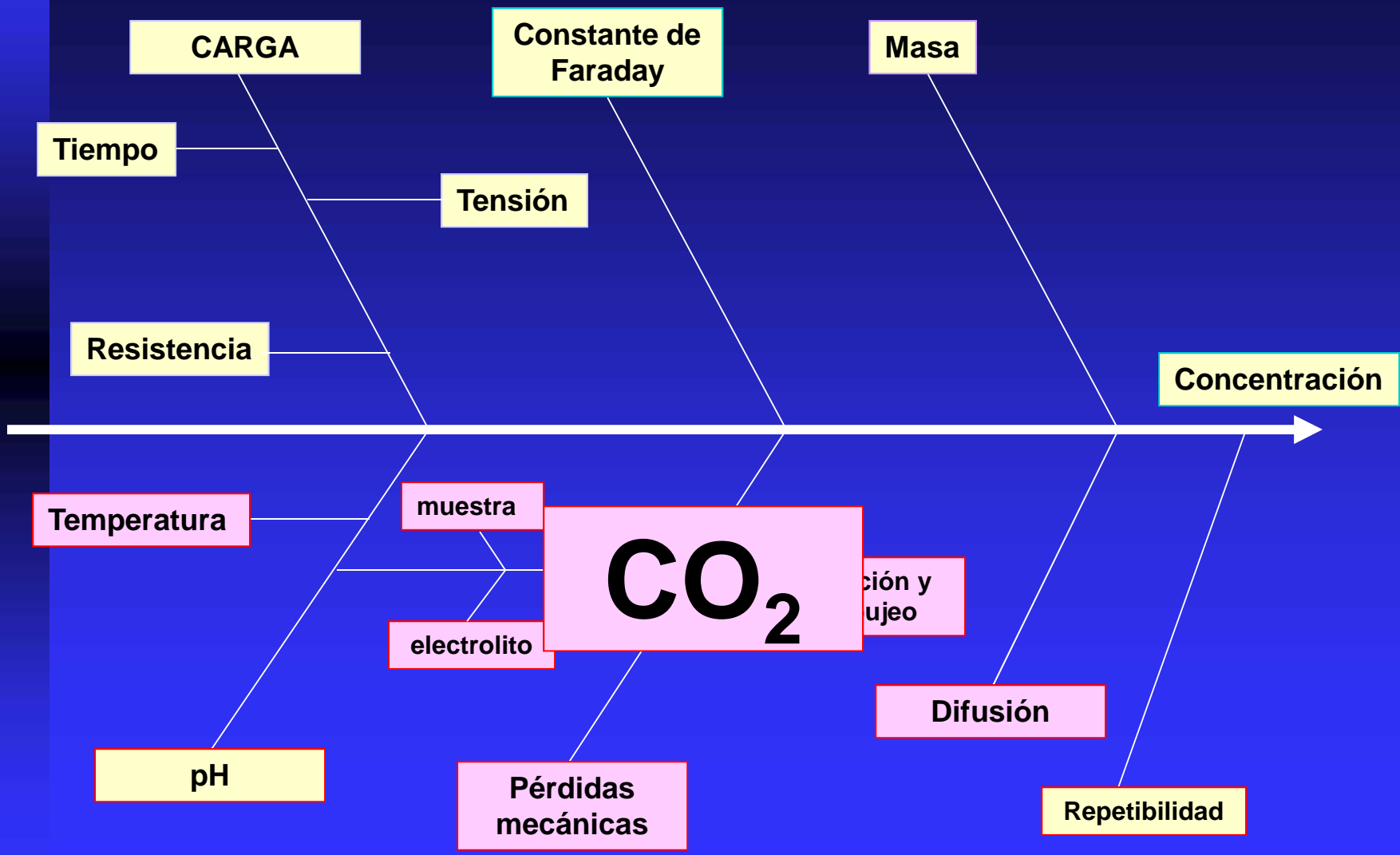
*Optimización y caracterización de las fuentes de incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



Titulación	pH	Cambio
1	8.011	0.052
	7.959	
2	8.068	0.119
	7.949	
3	8.048	0.079
	7.969	
4	8.019	0.109
	7.91	
5	8.023	0.120
	7.903	
6	8.001	0.106
	7.895	

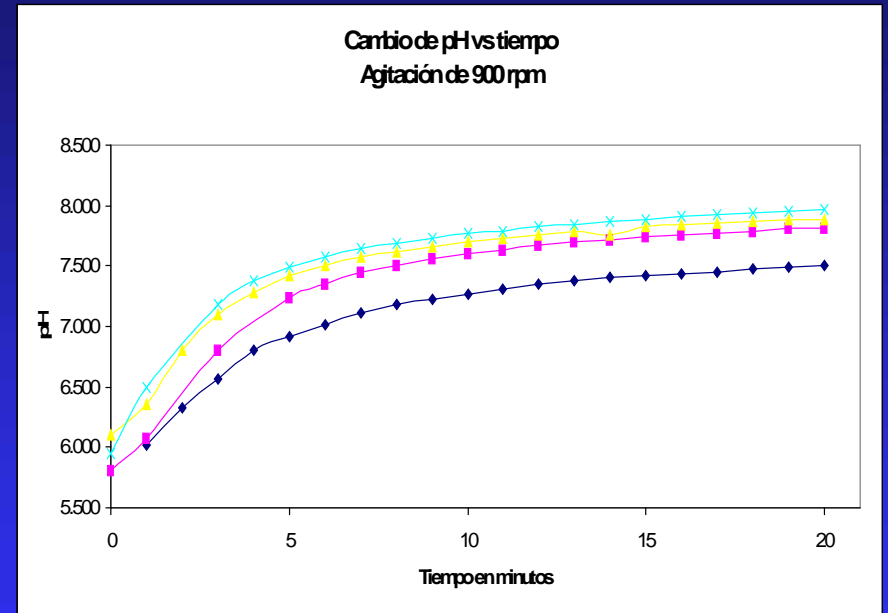
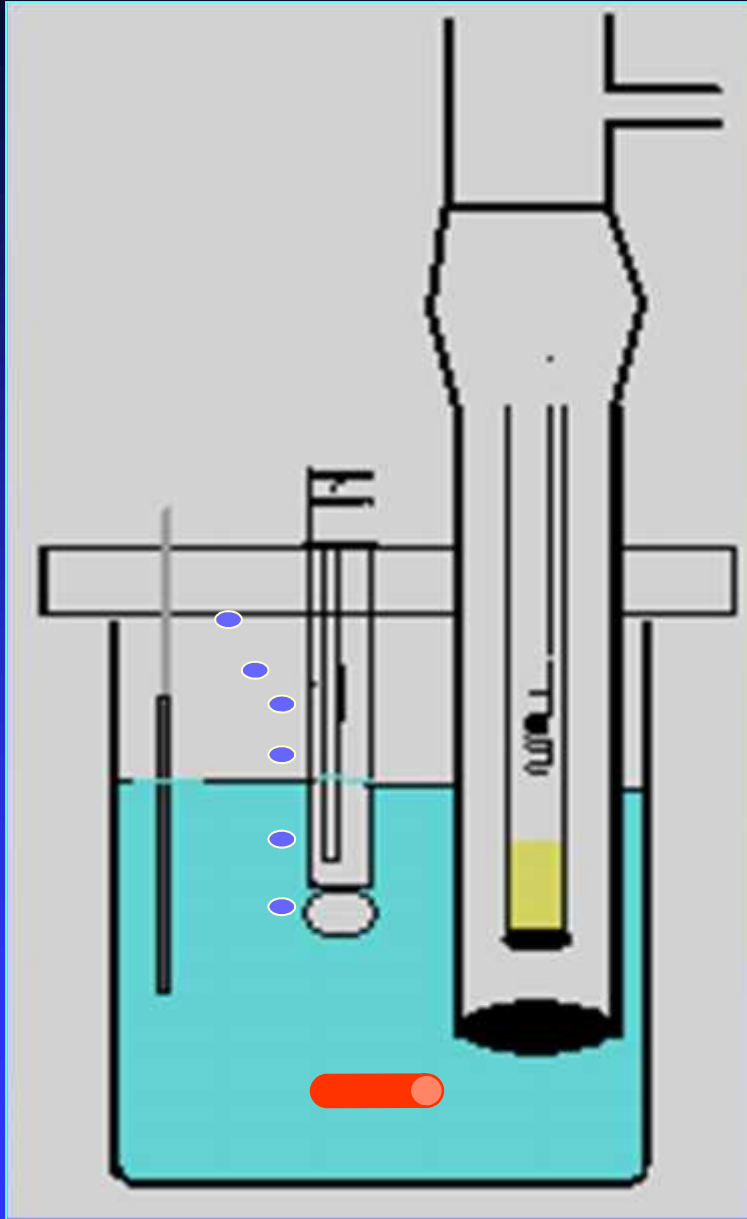


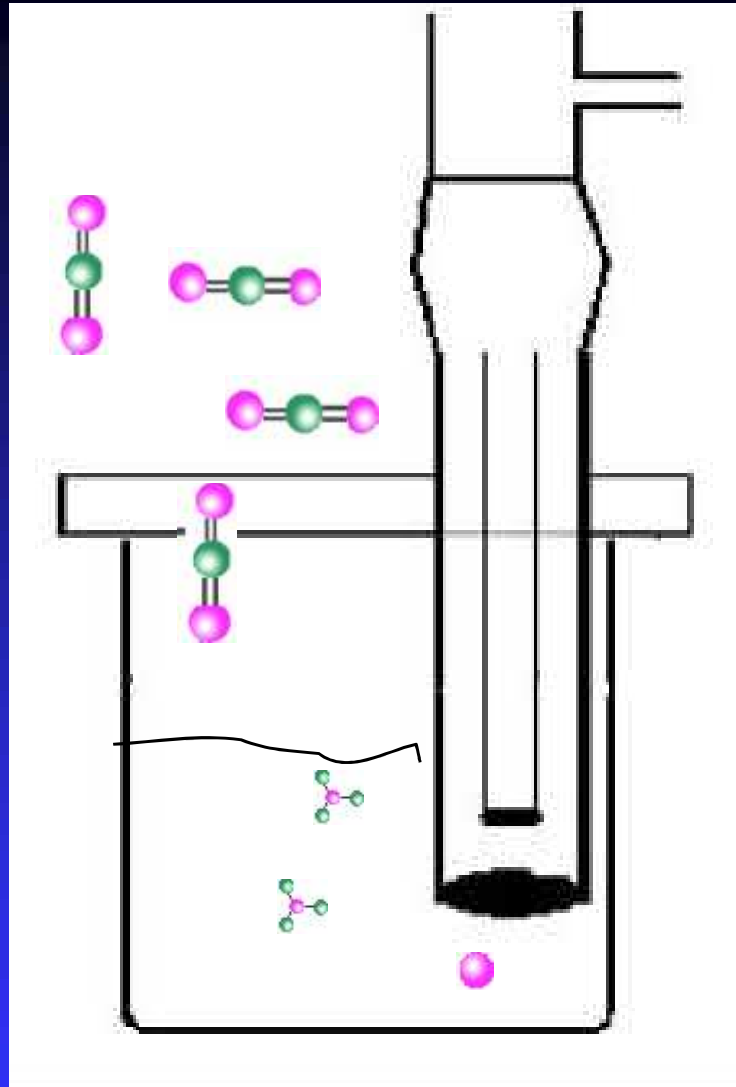






*Optimización y caracterización de las fuentes de incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



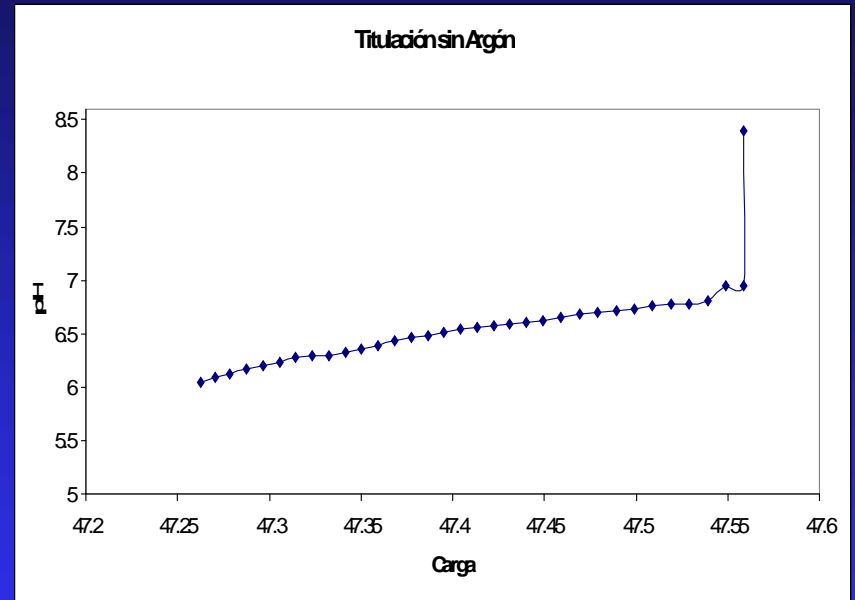
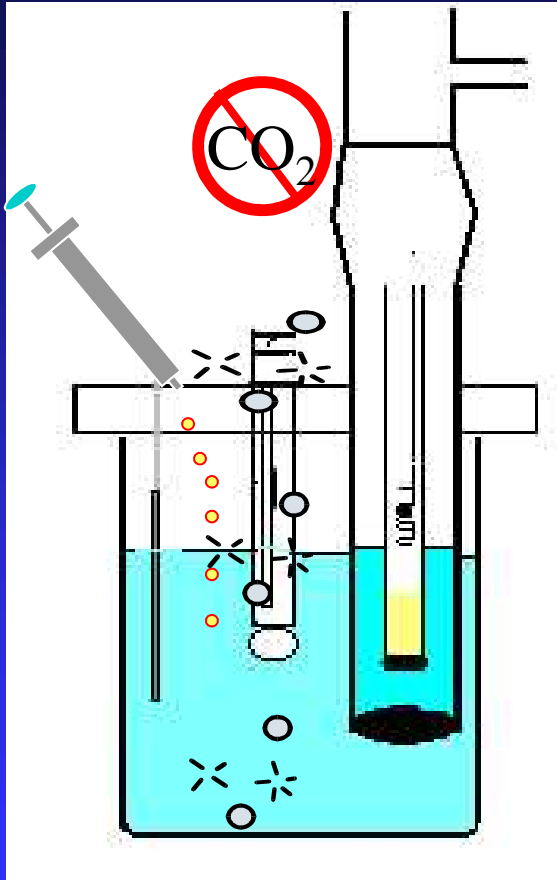


$$[\text{CO}_{2 \text{ ac}}] = k_{\text{H}}$$

$$P_{\text{CO}_2} = 10^{-3.5} \times 10^{-1.5} = 10^{-5} \text{ M}$$

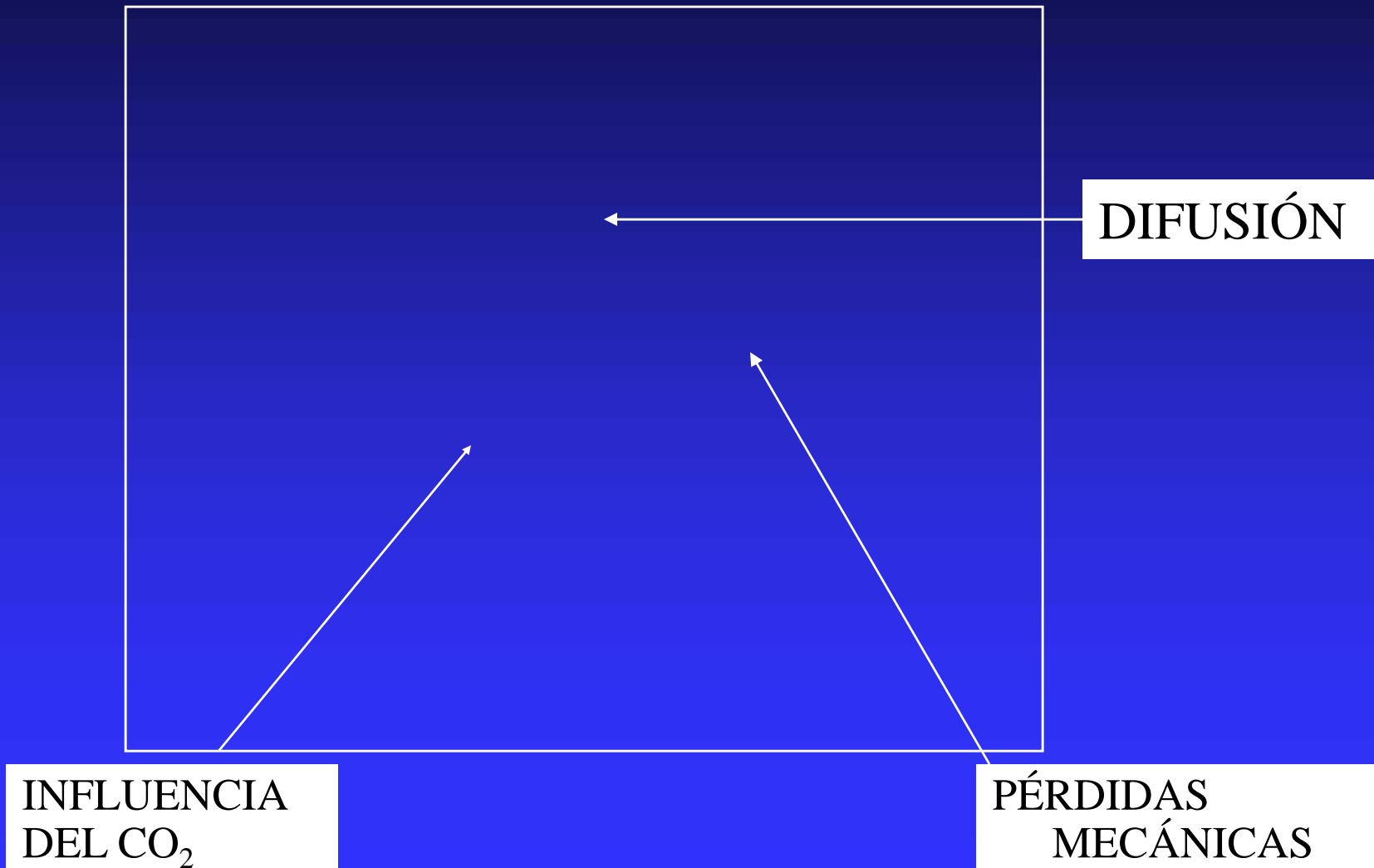
$$66 \sim \text{g/L}$$





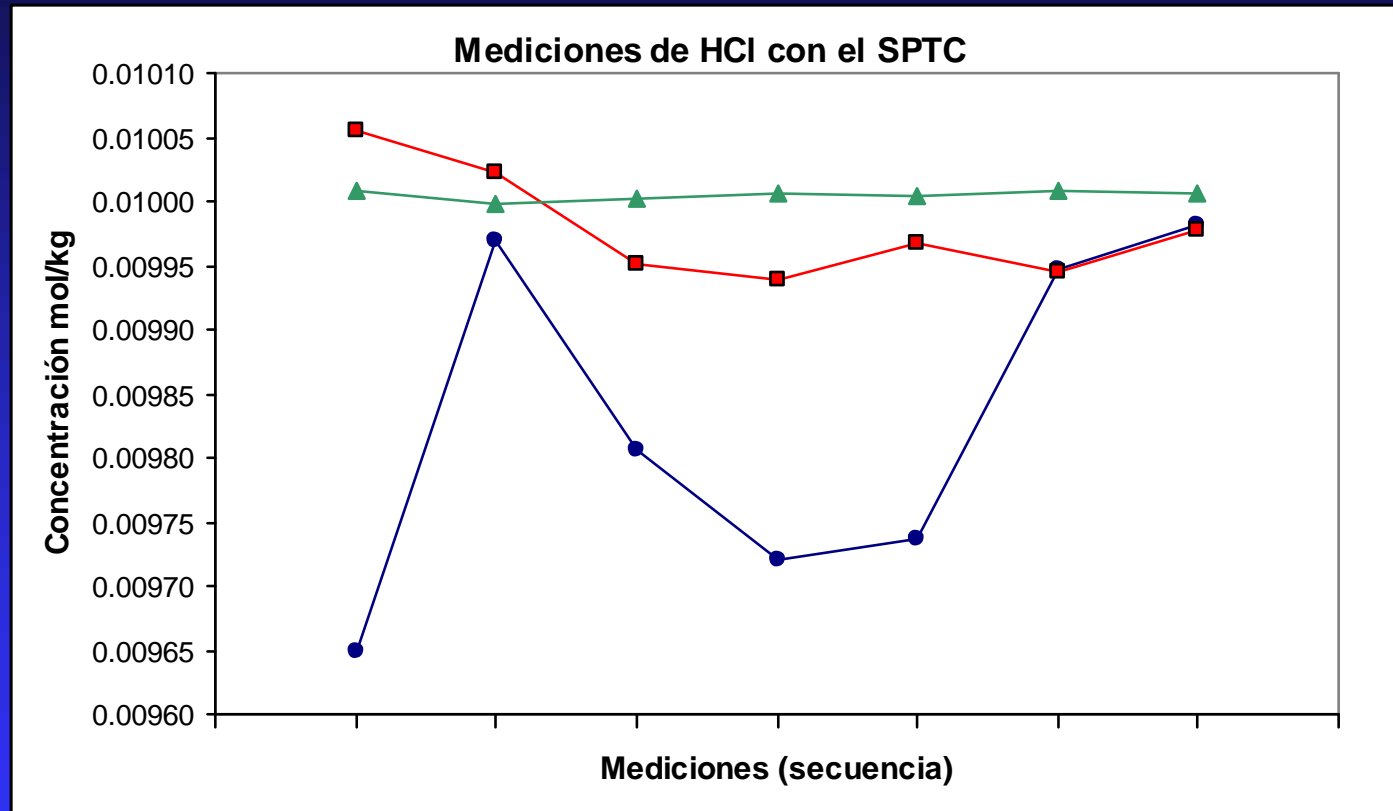


# Disminución de la incertidumbre





# Mediciones

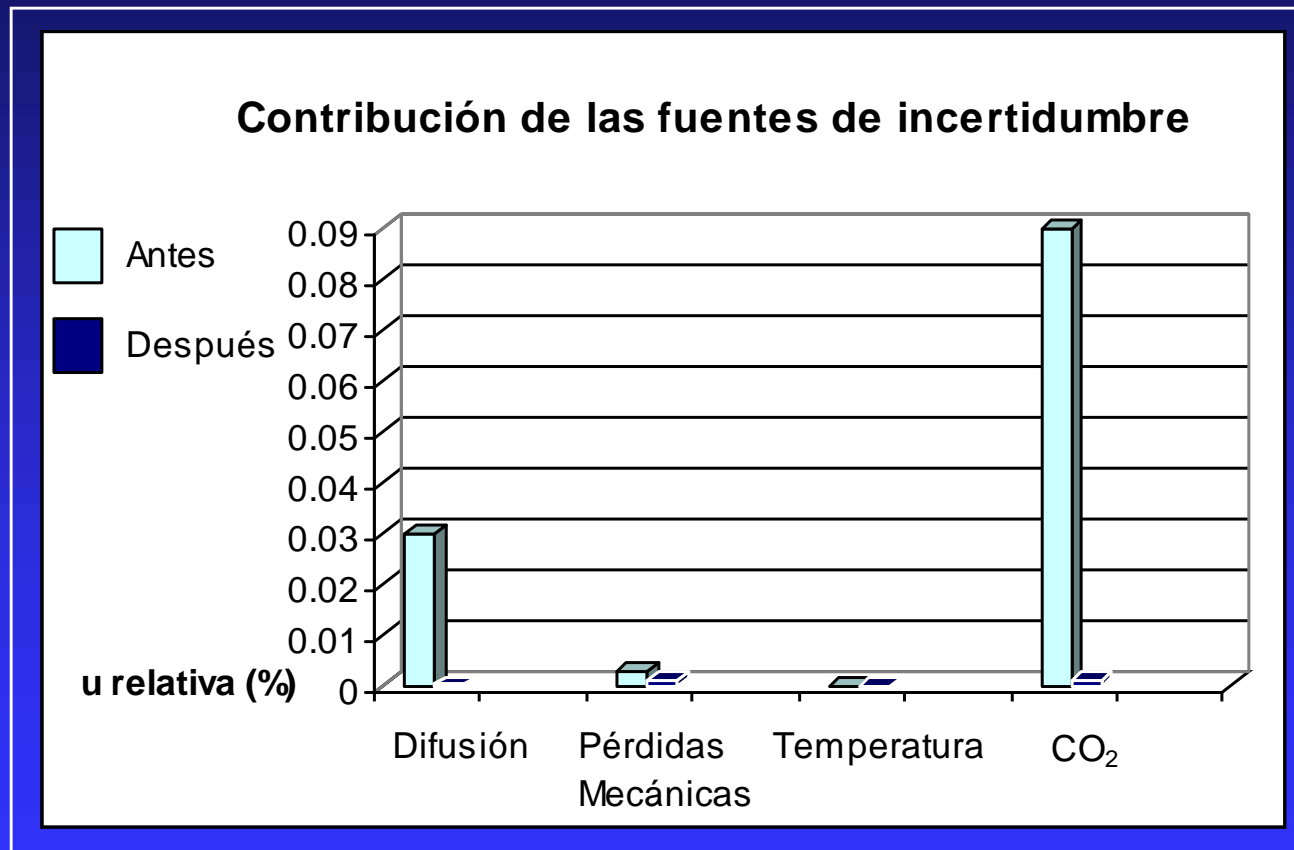


- 1,3 % Incertidumbre relativa
- 0,13 % Incertidumbre relativa
- ▲ 0,013% Incertidumbre relativa





# Fuentes de incertidumbre: antes y después





*Optimización y caracterización de las fuentes de incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



# Cromatografía de gases







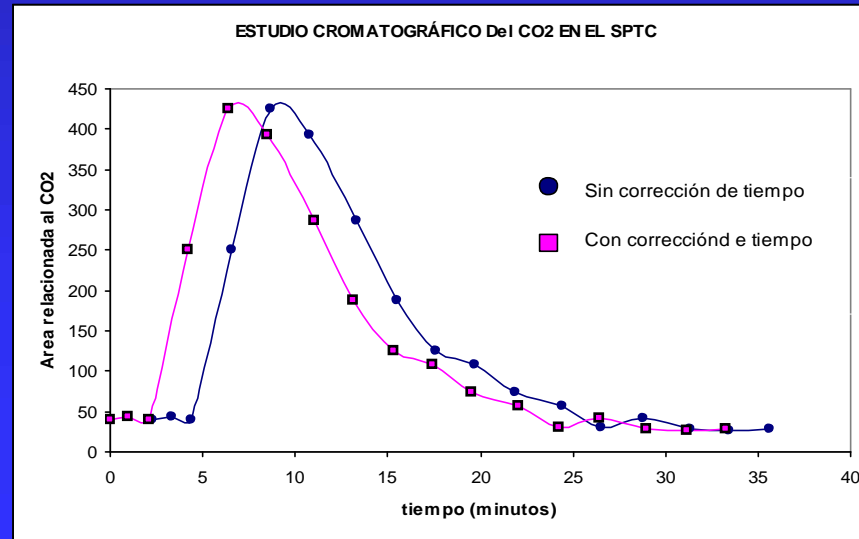
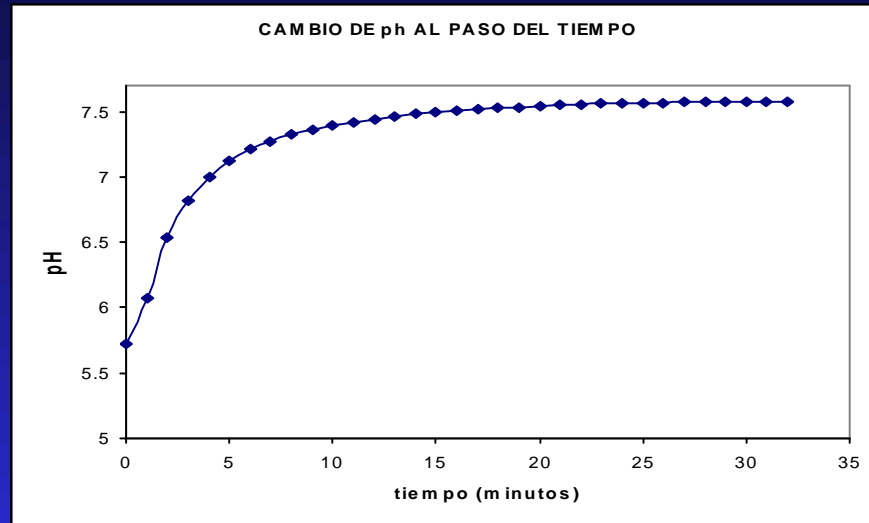
Optimización y caracterización de las fuentes de incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría



# Desgasificación del electrolito

CONCENTRACIÓN MÁXIMA DE CO<sub>2</sub>

0,15 C/L

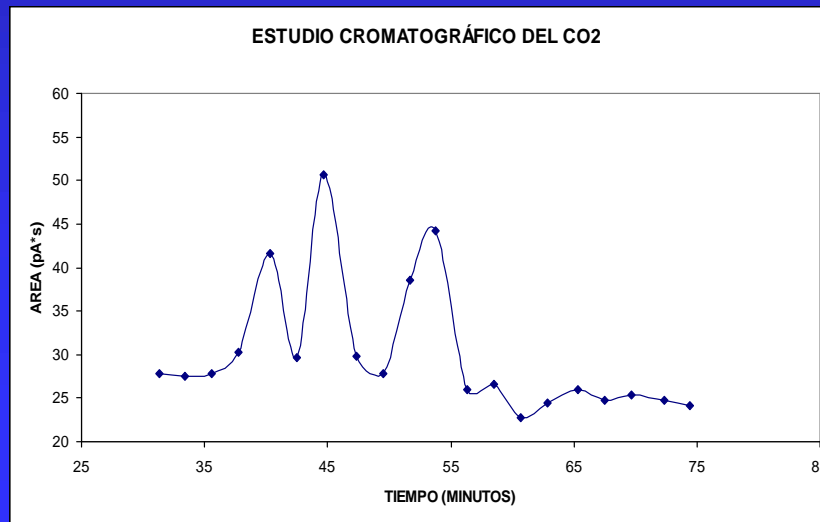
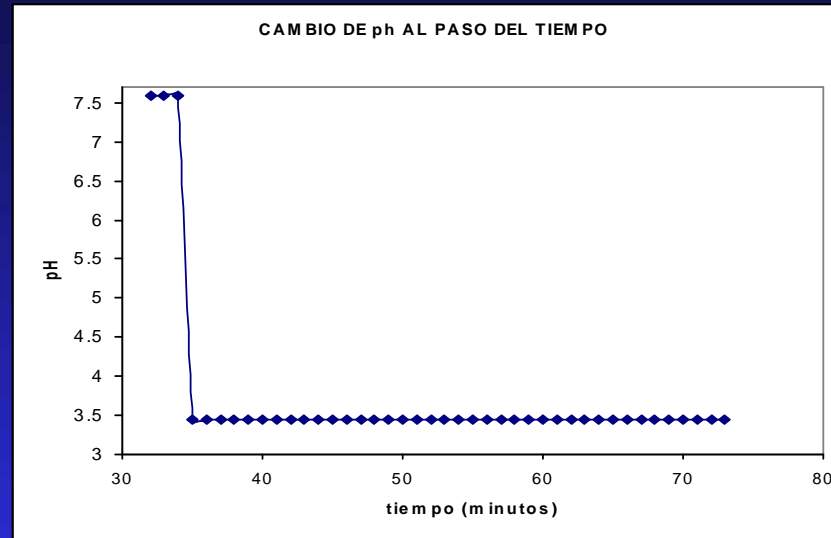




*Optimización y caracterización de las fuentes de  
incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



# Desgasificación muestra





*Optimización y caracterización de las fuentes de  
incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



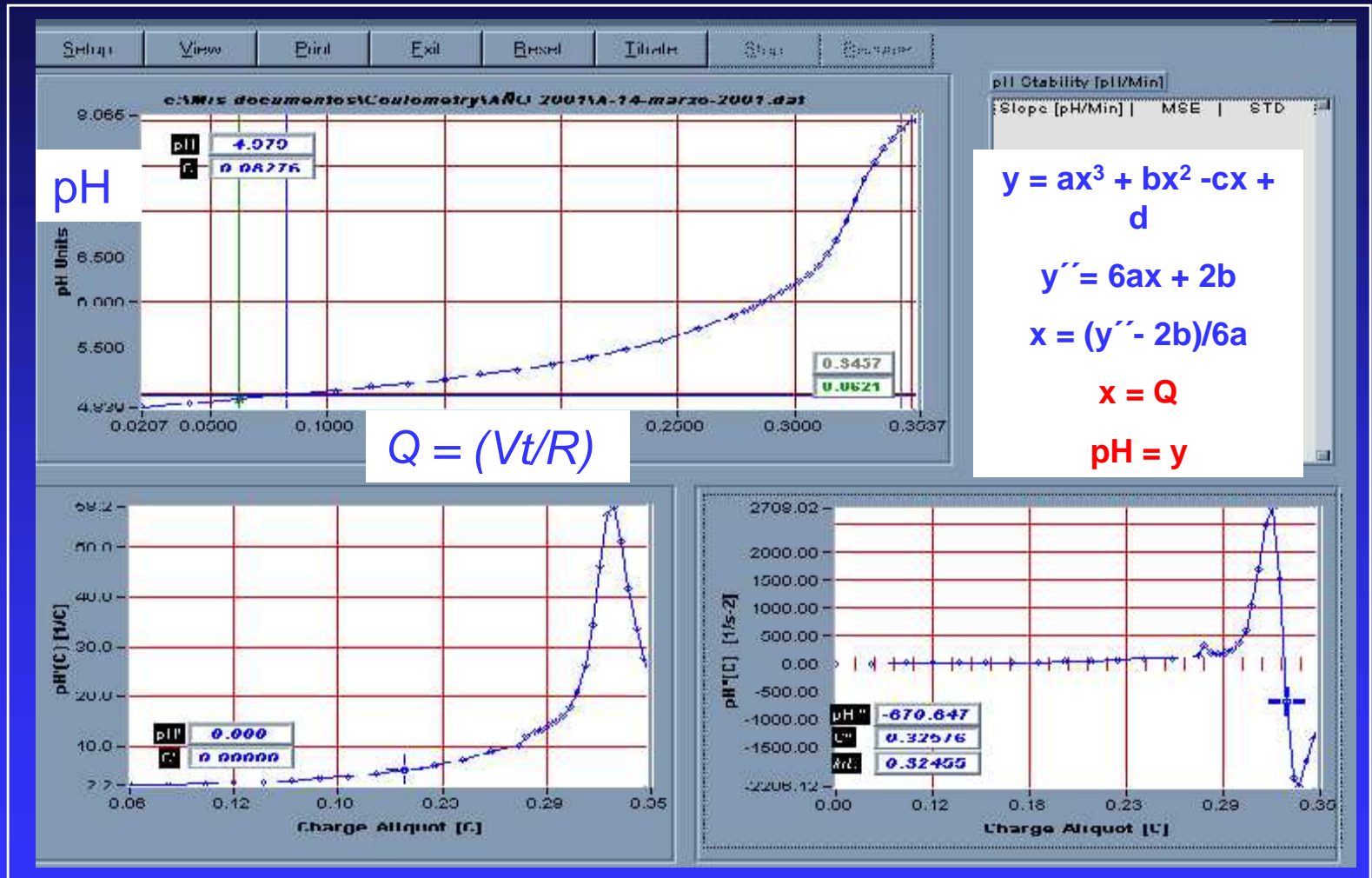
# OTRAS MEJORAS



Optimización y caracterización de las fuentes de incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría



# PUNTO FINAL

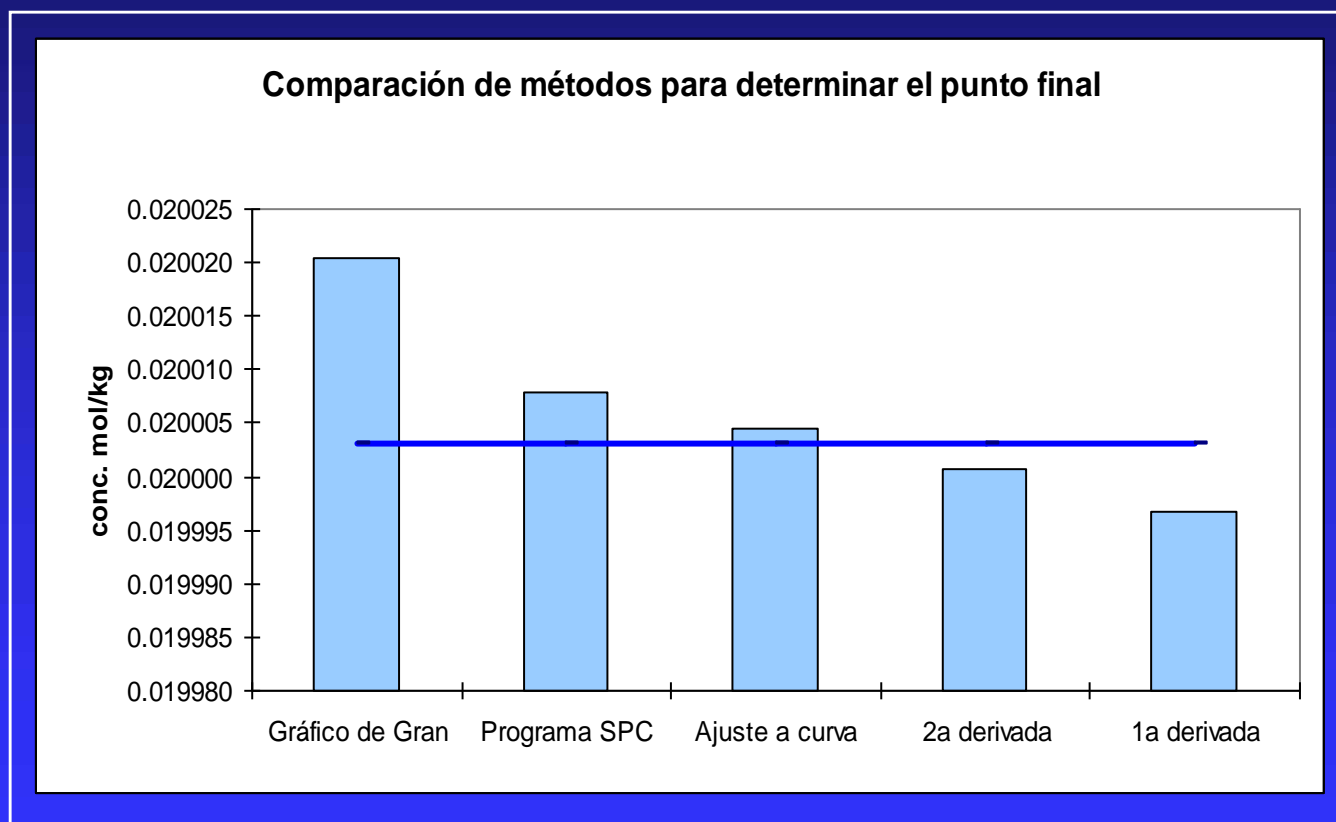


AMS





# Determinación del punto final





*Optimización y caracterización de las fuentes de  
incertidumbre del Sistema Primario de Coulombimetría*



# Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica





# Conclusiones

- El Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica se implementó exitosamente en el Centro Nacional de Metrología. La implementación consistió en la adquisición de partes eléctricas la creación de la celda, la adecuación de un programa de captura de datos y el ensamble de todas las partes para integrar el sistema.
- El Sistema Primario de Titulación Coulombimétrica, desarrollado como parte de este trabajo ha sido establecido como patrón nacional.





- Se optimizó el sistema mediante tres mejoras relevantes:
  - disminución de las pérdidas mecánicas con el uso de una tapa interna,
  - disminución de la difusión con un sistema de enjuague y,
  - aumento del flujo de argón para la eliminación del dióxido de carbono disuelto en el electrolito soporte y en la muestra.
- Con la optimización del sistema la incertidumbre de los resultados para la disolución de ácido clorhídrico alcanzó los niveles máximos de incertidumbre establecidos para otros sistemas primarios similares en el mundo (0,01% en términos relativos).







- El valor de la incertidumbre disminuyó en dos órdenes de magnitud.
- Las hipótesis mostradas al inicio de este trabajo se aceptan ya que las fuentes de incertidumbre que presentan mayor influencia son las fuentes denominadas fisicoquímicas, tales como la influencia del dióxido de carbono disuelto, la difusión y las pérdidas mecánicas. De estas fuentes, el  $\text{CO}_2$  disuelto es la mayor contribución de la incertidumbre de las fuentes químicas.





# ÍNDICE

- ▶ Sistema Internacional
- ▶ Coulombimetría(definición)
- ▶ Matraces (blanco)
- ▶ Titulación con electrones
- ▶ SPTC, partes
- ▶ Fórmula, Ohm
- ▶ Celda electroquímica
- ▶ Reacciones
- ▶ Video, celda inicial
- ▶ Comparación de titulaciones
- ▶ Fuentes de U, gráfica
- ▶ Diagrama causa-efecto
- ▶ Hipótesis
- ▶ Objetivo General
- ▶ Objetivo particular
- ▶ Temperatura
- ▶ Gráfica de temperatura
- ▶ Difusión C.I.
- ▶ Válvulas para evitar difusión
- ▶ Fotos de sistema de enjuague
- ▶ Gráfica de difusión
- ▶ Pérdidas mecánicas
- ▶ CO<sub>2</sub> Gráfica de pH
- ▶ Ley de Henry
- ▶ Gráfica de CO<sub>2</sub>
- ▶ Video con mejoras
- ▶ Mediciones
- ▶ Fuentes U. antes y después
- ▶ Fotos Cromatografía G.
- ▶ Desgasificación electrolito
- ▶ Desgasificación muestra
- ▶ Determinación punto final
- ▶ Métodos
- ▶ Video del SPTC
- ▶ Conclusiones