

Técnicas de titulación ácido-base: consideraciones metrológicas

Morales-Erazo, Laura; González-Cárdenas, Ivonne; Abella-Gamba, Johanna; Ahumada-Forigua, Diego
Técnicas de titulación ácido-base: consideraciones metrológicas

Revista Colombiana de Química, vol. 48, núm. 1, 2019

Universidad Nacional de Colombia, Colombia

Disponible en: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309058491010>

Técnicas de titulación ácido-base: consideraciones metrológicas

Acid-base titration techniques: metrological considerations

Técnicas de titulação ácido-base: considerações metrológicas

Laura Morales-Erazo

Instituto Nacional de Metrología de Colombia, Colombia

lvmorales@inm.gov.co

Redalyc: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=309058491010>

Ivonne González-Cárdenas

Instituto Nacional de Metrología de Colombia, Colombia

iagonzalez@inm.gov.co

Johanna Abella-Gamba

Instituto Nacional de Metrología de Colombia, Colombia

jpabella@inm.gov.co

Diego Ahumada-Forigua

Instituto Nacional de Metrología de Colombia, Colombia

dahumada@inm.gov.co

Recepción: 24 Mayo 2018

Aprobación: 21 Agosto 2018

RESUMEN:

Se evaluaron diferentes sistemas de medición para titulaciones ácido-base, con el propósito de determinar cuál presenta mejores características metrológicas. Estos sistemas incluyen volumetrías y gravimetrías, las cuales se combinaron con diferentes métodos de detección del punto de equivalencia: (i) potenciometría, (ii) indicador ácido-base y (iii) conductividad electrolítica. Este artículo propone una nueva aproximación para la estimación de la incertidumbre de medición asociada a la detección del punto de equivalencia. Los resultados indicaron que, para la determinación del punto de equivalencia, las incertidumbres más bajas se obtienen mediante el método potenciométrico en comparación con el método conductimétrico cuyo sesgo es hasta 78 veces mayor. Sin embargo, se encontró que el método potenciométrico es fuertemente dependiente de la resolución del instrumento y/o la cantidad de agente titulante que se adiciona en la cercanía al punto de equivalencia. También se encontró que la incertidumbre disminuye cerca del 40% empleando métodos gravimétricos en comparación con los volumétricos. Al realizar la evaluación del sesgo de los sistemas de medición acorde con la guía ISO 33:2015, los resultados mostraron que, de los métodos evaluados, el método gravimétrico con detección potenciométrica presentó las mejores características metrológicas, pues se obtuvieron sesgos e incertidumbres menores.

PALABRAS CLAVE: incertidumbre de medición, punto de equivalencia, indicador ácido-base, potenciometría, conductividad electrolítica, gravimetría, volumetría.

ABSTRACT:

Different measurement systems for acid-base titrations were evaluated to determine which one had the best metrological characteristics. These systems included volumetric and gravimetric titrations, which were combined with different detection systems: (i) potentiometry, (ii) acid-base indicator, and (iii) electrolytic conductivity. This article proposes a new approach for estimating the measurement uncertainty associated with the detection of the equivalence point. The results showed that, for the determination of the equivalence point, the lowest uncertainties were obtained by the potentiometric method in comparison with the conductometric method, whose bias was 78 times higher. The potentiometric method, however, was strongly dependent on the instrument resolution and/or the titrant amount that is added close to the equivalence point. It was also found that uncertainty

NOTAS DE AUTOR

dahumada@inm.gov.co

decreases about 40% using gravimetric methods as compared to volumetric methods. When performing bias evaluation of the measurement systems according to the ISO 33:2015 guide, results showed that, among the evaluated methods, the gravimetric method with potentiometric detection presented the best metrological characteristics, with the lowest biases and uncertainties.

KEYWORDS: uncertainty measurement, equivalence point, acid-base indicator, potentiometry, electrolytic conductivity, gravimetric analysis, volumetric analysis.

RESUMO:

Foram avaliados diferentes sistemas de medida para titulações ácido-base, a fim de determinar quais possuem as melhores características metrológicas. Estes sistemas incluem titulações e gravimétricas, que foram combinadas com diferentes sistemas de detecção do ponto de equivalência: (i) poteniometria, (ii) indicador ácido-base e (iii) condutividade electrolítica. Este artigo propõe uma nova abordagem para estimar a incerteza de medição associada à detecção do ponto de equivalência. Os resultados indicaram que, para a determinação do ponto de equivalência, as incertezas mais baixas são obtidas pelo método poteniométrico enquanto que a incerteza do método condutométrico é até 78 vezes maior que a obtida pela poteniometria. Além disso, a potencimetria é altamente dependente da resolução do instrumento e/ou da quantidade de titulante para ser adicionado na proximidade com o ponto de equivalência. Também verificou-se que a incerteza diminui em torno de 40% utilizando métodos gravimétricos. De acordo à guia de norma ISO 33:2015, os resultados mostraram que os métodos de titulação ácido-base avaliados gravimetricamente com detecção poteniométrica proporcionaram as melhores características de metrologia, porque obtiveram os menores distorções e incertezas.

PALAVRAS-CHAVE: incerteza de medição, análise gravimétrica, análise volumétrica.

INTRODUCCIÓN

Las titulaciones corresponden a un grupo de técnicas que son empleadas para la determinación cuantitativa de múltiples mensurandos. En la actualidad, se reconoce que los avances y aplicaciones de estas técnicas han contribuido enormemente al desarrollo de la industria química y por lo tanto al desarrollo de la química misma [1]. En 1729, se publicó el primer artículo en el que se empleó la titulación para la cuantificación de ácido acético en vinagre [2]. Desde entonces, la titulación ha evolucionado y, en la actualidad, se emplea para la determinación de constantes de equilibrio [3], evaluación de procesos de adsorción [4], cuantificación de medicamentos [5], especiación [6], determinaciones de proteína [7], evaluación de acidez [8-12], entre otros.

El Comité Consultivo de Cantidad de Sustancia (CCQM, por sus siglas en francés) ha reconocido que la titulación es uno de los métodos primarios para la determinación de magnitudes químicas [13]. Por lo anterior, la titulación ha despertado un enorme interés en los institutos nacionales de metrología [14] sobre todo lo relacionado con los aspectos metrológicos de esta técnica como la trazabilidad metrológica, la detección del punto de equivalencia, la estimación de la incertidumbre de medición, entre otros.

En Colombia, diferentes encuestas y publicaciones han identificado a la titulación ácido-base como uno de los métodos de medición más empleados, lo cual se relaciona principalmente con la evaluación de la conformidad, el control de calidad de materia prima, la producción agropecuaria y el medio ambiente [15, 16]. De igual manera, el sistema ácido-base es una de las aplicaciones de la titulación de mayor importancia a nivel internacional, según el amplio número de investigaciones realizadas sobre este tema [9-10] [17-18]. Por estos motivos, la comunidad científica ha realizado múltiples esfuerzos con el propósito de evaluar las variables de influencia [19], la minimización e identificación de errores [20-21], la mejora en la detección del punto de equivalencia [22-23] y la estimación de incertidumbre [3, 11, 24-25]. La incertidumbre, a su vez, es de gran importancia para diversos laboratorios, en especial aquellos que buscan el cumplimiento de los requisitos de la norma ISO 17025:2017 [26].

La estimación de la incertidumbre de medición y la evaluación de los parámetros de validación, además de ser requisitos para demostrar competencia de los laboratorios, se han convertido en un tópico de gran interés para las entidades encargadas de la regulación, pues estas estimaciones sirven para tomar decisiones respecto al cumplimiento de una norma o ley [27]. La mayor parte de los trabajos realizados sobre la estimación de incertidumbre en titulaciones ácido-base se han centrado en la aplicación de la guía ISO GUM [27] y la guía

Eurachem [27]. De esta manera, se ha tenido un enfoque clásico (tipo *bottom up*) en el cual se da prioridad a las especificaciones, tolerancias, certificados de calibración y los instrumentos empleados. Como consecuencia de esto, es común encontrar en la literatura que las principales fuentes de incertidumbre corresponden a la pureza del material de referencia, la resolución y calibración de los instrumentos, el peso molecular de las especies, la cantidad de agente titulante empleado y la repetibilidad del procedimiento de medición [11, 25, 29]. Algunos autores han realizado estimaciones de la incertidumbre de estas mediciones mediante los enfoques tipo *bottom up* (Guía GUM) y *top down* (a partir de interlaboratorios), encontrando que mediante el enfoque clásico se obtiene, en la mayoría de los casos, una subestimación de la incertidumbre de medición de hasta 4 veces [30].

Algunos estudios han mostrado que la detección del punto de equivalencia de las titulaciones es una de las principales fuentes de error, por lo cual se han diseñado múltiples estrategias para realizar la detección de este punto a través de cálculo diferencial, transformación matemática e, inclusive, el empleo de métodos gráficos [11, 24-25]. Tradicionalmente, el error sistemático asociado al punto de equivalencia no se corrige, sino que, en su lugar, se trata como una fuente de incertidumbre y se estima mediante Ec. (1) [30]:

$$u_{Q_{pf}} = \frac{R}{2\sqrt{3}} \quad (1)$$

Donde $u_{Q_{pf}}$ corresponde a la incertidumbre en el punto final y R corresponde a la resolución del instrumento volumétrico o gravimétrico. Sin embargo, en el desarrollo de este estudio, se encontró que esta ecuación no aplica para todos los casos y solo se cumple si el error sistemático es igual a la resolución del instrumento.

Figura 1. Esquema general de la comparación de los sistemas de medición.

Ahora bien, aunque el empleo de titulaciones volumétricas es una de las modalidades de titulación más empleada en los laboratorios, se recomienda el uso de métodos gravimétricos con el propósito de establecer una cadena de trazabilidad más corta y lograr incertidumbres más bajas. Así, el presente estudio tiene como objetivo realizar la comparación de las características metrológicas de diferentes métodos de titulación ácido-base y realizar la estimación de incertidumbre para estos sistemas, proponiendo el uso de una nueva aproximación para estimar la incertidumbre en el punto de equivalencia, basada en la estimación del sesgo en este punto. La Figura 1 presenta los métodos comparados en términos de incertidumbre y sesgo.

Figura 1. Esquema general de la comparación de los sistemas de medición.

MATERIALES Y MÉTODOS

Instrumentos y reactivos

Las titulaciones volumétricas se realizaron con una bureta de 25 mL de resolución 0,05 mL. Para las titulaciones gravimétricas se empleó una balanza Mettler Toledo PB 303 (Estados Unidos) y una balanza Kern EW 2200-2NM (Alemania), cada una de estas con una resolución de 0,01 g. Se utilizó una balanza Mettler Toledo XPE 204 (Estados Unidos) con resolución de 0,1 mg para medir la masa de materiales de referencia primarios (MRP) o HCl. Todos los instrumentos volumétricos y gravimétricos se calibraron en el Instituto Nacional de Metrología de Colombia y las mediciones realizadas fueron corregidas por el respectivo certificado de calibración.

Para la detección del punto de equivalencia de la titulación se empleó un potenciómetro/conductímetro marca Metrohm 914 (Suiza), con una celda de conductividad Metrohm $C = 0,10 \text{ cm}^{-1}$ (Suiza) y un electrodo medidor de pH LL-Aquatrode plus Metrohm (Suiza). Tanto la celda de conductividad como el electrodo de

pH cuentan con un sensor de temperatura Pt1000. El potenciómetro y el conductímetro se ajustaron con materiales de referencia INM-001 e INM-002 del Instituto Nacional de Metroología de Colombia.

El agente titulante de hidróxido de sodio (NaOH) se preparó gravimétricamente a partir de granallas (Merck, Alemania), a una concentración de 0,05 mol/kg, para lo cual se empleó una balanza de 0,1 mg de resolución. La estandarización se realizó empleando un MRP obtenido del Instituto Nacional de Metroología de Eslovaquia (SMU), el cual correspondió a ftalato ácido de potasio a una pureza de $99,91\% \pm 0,08\%$ con $k = 2$. El pretratamiento del MRP se realizó acorde con las instrucciones del certificado del material de referencia.

Para la comparación entre los sistemas de medición evaluados, se emplearon 50 g de ácido clorhídrico (HCl) (Titrisol® marca Merck: 0,010 mol/kg $\pm 0,004$ mol/kg, $k = 2$) con el propósito de evaluar el sesgo de cada uno de los métodos.

La detección del punto de equivalencia se realizó mediante el empleo de un indicador acido-base (fenolftaleína), así como seguimiento potenciométrico y conductimétrico de manera simultánea.

Preparación del MRP para la estandarización del NaOH

La estandarización del NaOH se realizó pesando 0,2 g del ftalato ácido de potasio sobre un vaso de precipitados de 250 mL. El vaso se dispuso en una plancha de agitación y, posteriormente, se le adicionaron aproximadamente 130 mL de agua tipo I, se agitó hasta disolución completa. Seguidamente, se realizaron las titulaciones gravimétricas y volumétricas que se presentan en la Figura 1 y se detallan a continuación.

Titulación gravimétrica: modo 1

En el primer modo, el vaso de precipitados con la disolución de MRP (o el HCl) se colocó sobre el platillo de la balanza de resolución 0,1 mg. Se adicionaron dos gotas de fenolftaleína y se sumergió el electrodo de pH (se empleó un soporte para sostener el electrodo). Posteriormente, se realizaron adiciones de la disolución de NaOH mediante un dispensador manual HandyStep® (Brand, Alemania); con cada adición se registró la masa, se agitó el sistema y se registraron las mediciones de pH. La masa de agente titulante se determinó como la suma de las masas registradas en las adiciones anteriores y la masa actual. Después de cada adición, se taraba la balanza y se realizaba una nueva adición de agente titulante hasta realizar toda la titulación.

Titulación gravimétrica: modo 2

En el segundo modo de titulación, el vaso de precipitados, con la disolución de MRP (o HCl) se colocó sobre una plancha de agitación, se adicionaron dos gotas de fenolftaleína y se sumergió el electrodo de pH y la celda de conductividad electrolítica. Paralelamente, se dispuso la disolución de NaOH en un recipiente (frasco gotero con tapa esmerilada) y se pesó en una balanza de 0,01 g de resolución (masa inicial). La disolución de NaOH se adicionó a la disolución del MRP mediante el frasco gotero, el cual era pesado después de cada adición. La masa de agente titulante se determinó como la diferencia entre la masa registrada después de la adición y la masa inicial. Posterior a registrar los valores de pH y conductividad electrolítica, se realizó una nueva adición de agente titulante hasta finalizar la determinación.

Titulación volumétrica

Al vaso de precipitados con la disolución del MRP (o HCl) se le adicionaron dos gotas de fenolftaleína, luego se sumergió en él el electrodo de pH y la celda de conductividad electrolítica. La bureta se cargó y se aforó

con la disolución de NaOH. La titulación volumétrica se realizó dispensando desde la bureta la disolución de NaOH sobre la disolución del MPR, agitando continuamente la mezcla de reacción. Se registraron los volúmenes dispensados de NaOH, los valores de pH y de conductividad electrolítica (CE). El proceso finalizó después de adicionar cerca del doble del volumen equivalente al cambio de color del indicador ácido-base.

Estimación de incertidumbre de medición

El modelo matemático utilizado para la determinación de la concentración de la disolución de NaOH a través del MRP, viene dado por la Ec. (2):

$$C_{NaOH} = \frac{M_{MRP} P_{MRP}}{MM_{MRP}(Q_{NaOH} - Q_{PF})} \times 1000R \quad (2)$$

Donde C_{NaOH} corresponde a la concentración de la disolución de NaOH en mol/L o mol/kg; M_{MRP} corresponde a la masa de ftalato ácido de potasio en g; P_{MRP} corresponde a la pureza del MRP (%); MM_{MRP} corresponde a la masa molecular del ftalato ácido de potasio; R representa la repetibilidad y tiene un valor de 1 de acuerdo con la guía Eurachem [27]; Q_{NaOH} corresponde a la cantidad empleada de NaOH en g o en mL y Q_{PF} corresponde al error sistemático en la detección del punto equivalencia. La Tabla 1 presenta un resumen de las fuentes de incertidumbre y las ecuaciones empleadas para la estimación de las incertidumbres típicas. Para el caso de la incertidumbre asociada al error del punto final (Q_{PF}), la Tabla 1 no muestra la estimación pues esto se discutirá en el apartado de Resultados y Discusión.

Fuente	Componentes o referencia	Estimación
M_{MRP}	Certificado de calibración y resolución de la balanza	$u_{M_{MRP}} = \sqrt{u_{calibración}^2 + u_{resolución}^2}$
P_{MRP}	Certificado del material de referencia	$u_{P_{MRP}} = U_{certificado} k^{-1}$ donde $k=2$
MM_{MRP}	IUPAC	$u_{MM_{MRP}} = \sqrt{8u_{MM \ de \ C}^2 + 5u_{MM \ de \ H}^2 + 6u_{MM \ de \ O}^2 + u_{MM \ de \ K}^2}$
Q^*_{NaOH}	Certificado de calibración de la bureta, resolución de la bureta, y cambio de temperatura	$u_{Q_{NaOH}} = \sqrt{u_{calibración}^2 + u_{resolución}^2 + u_{cambio \ de \ T}^2}$
Q^{**}_{NaOH}	Certificado de calibración y resolución de la balanza	$u_{Q_{NaOH}} = \sqrt{u_{calibración}^2 + u_{resolución}^2}$
R	Repetibilidad	$u_{QR} = \frac{s}{\sqrt{n}}$ donde s corresponde a la desviación estándar y n corresponde al número de mediciones
Q_{PF}	Error sistemático asociado al punto de equivalencia	Ver Ec. (1)

Tabla 1. Fuentes de incertidumbre y expresión empleada para la determinación de la incertidumbre típica estándar.

* Para titulaciones volumétricas ** para titulaciones gravimétricas.

Para la combinación de las fuentes se empleó la Ec. (3):

$$u_{NaOH} = \sqrt{\left(\frac{\partial C_{NaOH}}{\partial P_{MRP}} u_{MRP}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{NaOH}}{\partial M_{MRP}} u_{M_{MRP}}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{NaOH}}{\partial Q_{NaOH}} u_{NaOH}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{NaOH}}{\partial P_{MRP}} u_{MRP}\right)^2 + \left(\frac{\partial C_{NaOH}}{\partial R} u_R\right)^2} \quad (3)$$

Donde C_{NaOH} corresponde a la Ec. (2).

Las incertidumbres típicas estándar que se presentan en este artículo se muestran con un número alto de cifras significativas con el propósito de mostrar algunas diferencias que no son fácilmente perceptibles con un número reducido de cifras y dificultarían la discusión de los resultados. Lo anterior es una recomendación de la guía para la expresión de la incertidumbre [30].

Evaluación del sesgo de los sistemas de medición

El sesgo de los sistemas de medición se calculó tomando como referencia al ácido clorhídrico Titrisol® (HCl) en lugar del MRP. La evaluación de los valores de sesgo obtenidos para cada sistema de medición se realizó aplicando el criterio sugerido en la Guía ISO 33:2015 [31]. Esta guía considera que, para realizar una adecuada evaluación del sesgo, se deben considerar las incertidumbres asociadas al valor de referencia (HCl) y al proceso de medición. Considerando esto, la guía mencionada ha establecido un criterio que permite evaluar la significancia del sesgo, el cual es presentado a continuación:

$$|X_{medición} - X_{HCl}| \leq k \sqrt{u_{medición}^2 + u_{HCl}^2} \quad (4)$$

En la Ec. (4), X representa los valores del mensurando obtenidos en el proceso de medición ($X_{medición}$) y el valor certificado (X_{HCl}), k es el factor de cobertura y u la incertidumbre estándar de la medición y del $HCl_{(ac)}$.

Análisis de datos

Todos los experimentos se realizaron por quintuplicado y las mediciones de conductividad electrolítica fueron corregidas por la respectiva dilución [33]. Las estimaciones de incertidumbre asociadas a los procesos de regresión se obtuvieron a través del programa estadístico R (v 3.2.5). La combinación de la incertidumbre se realizó mediante el método de Montecarlo empleando 100000 interacciones, a través del paquete “Propagate” [32].

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Estimación de la incertidumbre por determinación del punto de equivalencia

En la Figura 2 se presenta una curva de titulación volumétrica para la determinación de la concentración de la disolución de NaOH. El punto de equivalencia se determinó empleando fenolftaleína como un ejemplo de uso de indicadores ácido-base de coloración y potenciometría. Para cada una de las mediciones se realizó la detección de manera simultánea.

Figura 2. Curva de titulación del material de referencia primario (MRP) ftalato ácido de potasio. Agente titulante: NaOH. Los volúmenes presentados equivalen al promedio obtenido (medidas realizadas por quintuplicado) en el punto de equivalencia mediante cada uno de los sistemas de detección.

En la Figura 2 se observa que, al comparar los dos sistemas de detección, existe una diferencia entre los volúmenes obtenidos para el punto de equivalencia. Esta diferencia se atribuye al intervalo de pH en el cual el indicador de fenolftaleína realiza el cambio de color o viraje, es decir, según el indicador que se emplee en la titulación la diferencia puede aumentar o disminuir. Para la estimación de la incertidumbre asociada al punto de equivalencia, se deben tener en cuenta las características de cada sistema de medición. Por esto, las consideraciones y suposiciones relacionadas con la estimación de la incertidumbre asociada al punto de equivalencia en tres diferentes escenarios son:

- Caso 1: empleo de un indicador ácido-base de coloración
- Caso 2: empleo de potenciometría
- Caso 3: empleo de conductimetría

Caso 1-Empiezo de fenolftaleína

Al considerar el punto de inflexión de la curva potenciométrica como un valor de referencia (V_{ref}), el cual representa una mejor estimación del punto de equivalencia de la reacción, es posible realizar una estimación del error sistemático (D) para la titulación con fenolftaleína, calculando la diferencia entre el volumen obtenido con el uso de fenolftaleína (V_{fen}) y este volumen de referencia (V_{ref}). Por otro lado, asumiendo que la probabilidad de este error sea la misma en este intervalo, se propone que la incertidumbre típica estándar se estime mediante la Ec. (5) [28]:

(5)

Donde D corresponde a la estimación del error sistemático debido al sistema de detección y no al instrumento de medición del agente titulante, como se ha realizado tradicionalmente [30].

Haciendo uso de la Ec. (5), la incertidumbre típica debida al error por detección corresponde a 0,090 mL. Por su parte, al hacer uso del método tradicional (Ec. (1)) se encuentra que la incertidumbre asociada al error por detección corresponde a 0,014 mL. Estos resultados indican que, al aplicar la Ec. (1), se puede llegar a subestimar la incertidumbre más de seis veces, hecho que se correlaciona con algunos estudios [30]. Por otro lado, es de resaltar que mediante la Ec. (3) se considera que el error de detección es función solo del instrumento con el cual se realiza la medición del agente titulante y no considera el error que en realidad implica hacer uso de indicadores de coloración.

Caso 2- Titulación potenciométrica-primer derivada

En este caso la detección del punto de equivalencia se realizó mediante el método de la primera derivada. La Figura 3 muestra la gráfica resultante al aplicar este método.

Figura 3. Método de la primera derivada ($d\text{pH}/dV$) para la estimación del punto de equivalencia en una titulación del material de referencia primario (MRP) ftalato ácido de potasio con NaOH como agente titulante. V_{ape} : volumen antes del punto de equivalencia, V_{pe} : volumen en el punto de equivalencia, V_{ppe} : volumen posterior al punto de equivalencia. ΔAT : cambios de volumen/masa del agente titulante realizados en la cercanía al punto de equivalencia. u_{Qpf} : incertidumbre en el punto final. La sub-gráfica en la parte superior, representa la simulación de la incertidumbre en función de la resolución de la bureta para titulaciones volumétricas.

Para el caso de determinaciones volumétricas o gravimétricas, empleando potenciometría como sistema de detección, la estimación de la incertidumbre viene dada por la siguiente expresión (6) [28]:

(6)

Donde ΔAT corresponde a los cambios de volumen/masa del agente titulante realizados en la cercanía al punto de equivalencia (V_{pe}). La Figura 3 muestra que, para el caso en estudio, ΔAT corresponde a la resolución del instrumento pues se cumple que: $V_{ape}-V_{pe} = V_{pe}-V_{ppe} = 0,05$ mL, por lo cual la incertidumbre por este efecto corresponde a 0,029 mL. Nótese que en la Ec. (6) se divide el error sistemático por el intervalo completo y no por el semi intervalo, por lo cual es importante aclarar que, en el caso en el que $V_{ape}-V_{pe} \neq V_{pe}-V_{ppe}$ (ver Figura 3), se deberá optar por incluir la mayor diferencia en el término ΔAT en la Ec. (6).

Por otro lado, la subgráfica (variación de u_{Qpf} con ΔAT) incluída en la Figura 3 muestra una simulación de la incertidumbre asociada al empleo de buretas de diferentes resoluciones. En esta gráfica se puede observar que la incertidumbre por detección del punto de equivalencia disminuye notablemente al emplear una bureta de resolución de 0,01 mL, respecto a buretas de mayor resolución.

Caso 3- Titulación conductimétrica y método de Gran

La Figura 4 muestra dos ejemplos de las curvas de titulación obtenidas empleando conductividad electrolítica (Figura 4a) y potenciometría con el empleo del método de Gran (Figura 4b). El método de Gran se aplicó acorde a lo publicado [34].

Figura 4. Detección del punto de equivalencia en la determinación de la concentración de hidróxido de sodio mediante titulación volumétrica. a. Conductividad electrolítica. b. Potenciometría-Método de Gran.

Como se puede observar, la determinación de la concentración por cualquiera de los métodos presenta dos regiones lineales, las cuales son representadas por Ec. (7):

y (7)

De tal manera que el volumen en el punto de equivalencia (V_{pe}) viene dado por Ec. (8):

(8)

La estimación de incertidumbre para este caso se puede realizar de dos maneras, (i) analíticamente o (ii) empleando el método de Monte Carlo [35]; para el caso del presente estudio se realizó mediante este último a través del software R [32]. La Tabla 2 muestra un resumen de los resultados encontrados mediante los diferentes métodos de detección.

Tabla 2. Resumen de los resultados en la estimación de la incertidumbre asociada a la detección del punto de equivalencia, mediante los diferentes métodos de detección.

Como se puede observar en la Tabla 2, el método conductimétrico presenta una incertidumbre superior a la de los otros métodos evaluados. Esta situación se puede atribuir a (i) la evaporación del agua durante el proceso de titulación (en un experimento independiente se encontró que esta tasa de evaporación es de cerca de 0,005% p/p por minuto) y (ii) la variación o dispersión en la medición de conductividad electrolítica.

De igual manera, se observa que mediante el método de Gran se obtienen incertidumbres levemente superiores a las obtenidas mediante el método de la primera derivada. La ventaja del método de Gran es que no depende de la adición de agente titulante en las cercanías al punto de equivalencia, pues hace la estimación del punto de equivalencia a través de las mediciones realizadas antes y después del punto de equivalencia. En este sentido, si en el método potenciométrico se empleara una bureta con resolución mayor a 0,05 mL, el método de la primera derivada tendría mayores incertidumbres respecto al método de Gran (ver Figura 3).

Incertidumbres obtenidas en la estandarización del NaOH

La Tabla 3 muestra los resultados obtenidos mediante cada uno de los métodos en la determinación de la concentración de NaOH con el empleo de ftalato ácido de potasio.

Tabla 3. Concentración de NaOH determinada mediante cada uno de los métodos de titulación evaluados.

En la Tabla 3 se observa que existen diferencias en las concentraciones determinadas mediante cada uno de los métodos. Estas se atribuyen al sesgo de cada sistema de detección, pues, como se comentó previamente, los tres sistemas se emplearon de manera simultánea. Es decir, se tituló la misma masa de ftalato ácido de potasio empleando potenciometría, CE y fenoftaleína. Por otro lado, se observa que, al emplear conductividad electrolítica para la detección del punto de equivalencia, se tiene una concentración más baja que la determinada mediante potenciometría, lo que indica que uno de los dos métodos presenta un mayor sesgo, lo que se discutirá posteriormente.

Al observar las incertidumbres estándar presentadas en la Tabla 3, se encuentra que, como era de esperarse, los métodos gravimétricos presentan la menor incertidumbre. Esto se atribuye a las mejores características

metrológicas, en términos de errores e incertidumbres, de los instrumentos de masa comparados con los volumétricos.

Las Figuras 5 y 6 muestran el porcentaje de aporte de cada una de las fuentes a las incertidumbres presentadas en la Tabla 3. En esta Tabla se puede observar que el aporte que hace la masa molecular del ftalato ácido de potasio y su peso a la incertidumbre son fuentes prácticamente despreciables.

Figura 5. Distribución y porcentaje de aporte de las fuentes de incertidumbre para cada uno de los métodos de detección del punto equivalencia evaluado mediante volumetría.

Figura 6. Distribución y porcentaje de aporte de las fuentes de incertidumbre para cada uno de los métodos de detección del punto equivalencia evaluado mediante gravimetría.

En este estudio se evidenció que el término asociado a la repetibilidad no es el componente más significativo si se compara con la estimación tradicionalmente realizada. Lo anterior se atribuye a que en el modelo tradicional no se consideraba significativo el aporte por el error en la detección del punto de equivalencia (u_{Qpf}) (pues se calcula a través de la Ec. (1) con la cual se subestima este componente), dejando la repetibilidad como el término que más aporta. Es de resaltar que la incertidumbre estándar combinada estimada en este estudio (ver Tabla 3) es acorde con los estudios realizados empleando el método *top down* [30].

La Figura 6 muestra que, solo para el caso de conductividad electrolítica, el componente de incertidumbre más importante es el asociado al error por detección del punto de equivalencia (u_{Qpf}), tanto para el método gravimétrico como el volumétrico. Por el contrario, para las titulaciones potenciométricas-gravimétricas, se encuentra que u_{Qpf} es relativamente baja. Lo anterior se asocia a la dependencia de la titulación potenciométrica con ΔAT (ver Ec. (6)), que para este tipo de titulaciones depende de la mínima cantidad de agente titulante que se pueda adicionar, es decir, depende del tamaño de la gota que se adicione. Caso contrario ocurre en las titulaciones volumétricas, en donde esta incertidumbre se encuentra limitada por la resolución del instrumento.

Al comparar las incertidumbres obtenidas por repetibilidad entre las determinaciones gravimétricas y volumétricas, se encuentra que tienen un aporte similar. Sin embargo, al tratarse de incertidumbres relativas (incertidumbre típica/valor de la propiedad) y considerando los resultados que se muestran en la Tabla 3, se puede concluir que mediante los métodos gravimétricos se obtiene una mejor repetibilidad.

Evaluación del sesgo de los sistemas de medición

En la Tabla 4 se presentan los resultados obtenidos en la evaluación del sesgo mediante la Ec. (3).

Tabla 4. Resultados de la evaluación del sesgo obtenidos para cada uno de los métodos evaluados.

Los resultados se obtuvieron mediante la Ec. (3):

Con base en el criterio de evaluación seleccionado, se encuentra que el sesgo no es significativo ($\mu = 0,05$). Sin embargo, en la Tabla 4 se pueden apreciar diferencias importantes entre los errores de los resultados obtenidos para los diferentes sistemas de medición evaluados. Por ejemplo, los errores obtenidos por potenciometría siempre son inferiores a los errores obtenidos por conductividad electrolítica. Esto resulta consistente con los resultados presentados en la Tabla 3, en la que se muestra que la menor concentración se presenta cuando se emplea conductimetría como método para la detección del punto de equivalencia en la valoración del MRP.

Consideraciones generales

Durante el desarrollo de los métodos de medición, se evidenciaron varios problemas en la implementación de los métodos de titulación. Por ejemplo, en el modo 1 de titulación gravimétrica (ver Figura 1) no fue posible realizar detección conductimétrica, pues al parecer existía algún tipo de interferencia entre la celda

de conductividad electrolítica y la balanza, de tal manera que las masas que se registraban eran hasta 20% mayores que las esperadas. Por este motivo, se decidió realizar el modo 2 de titulación gravimétrica en el cual la medición del punto de equivalencia se realizaba sobre una plancha de agitación y la medición de las masas era realizada en un recipiente independiente eliminando así el problema de la interferencia.

La titulación gravimétrica mediante el modo 2 tiene enormes ventajas, respecto a los demás tipos de titulación, algunas de estas son: (i) no se necesita material volumétrico y, por consiguiente, se evitan los costos asociados a calibración de este material; (ii) la trazabilidad de las mediciones se establece más fácilmente; (iii) con una balanza de una resolución de 0,1 g se pueden tener incertidumbres iguales o mejores que las presentas por una bureta de 0,1 mL de resolución; (iv) la balanza se puede emplear para otras mediciones durante la titulación; (v) la velocidad de titulación puede ser mayor que la titulación volumétrica, pues no se tienen variables como tiempo de escurrido y aforo de la bureta y (v) es posible que la estabilidad del agente titulante sea mayor, si se considera que este siempre se encuentra en un sistema cerrado.

Finalmente, en nuestra experiencia, al realizar titulaciones con detección potenciométrica o conductimétrica el tiempo que un analista puede gastar en la titulación, solo depende de la estabilidad del electrodo o de la celda y no del proceso de pesado.

CONCLUSIONES

Se evidenció que, de los métodos de titulación ácido-base evaluados, el método gravimétrico con detección potenciométrica presentó las mejores características metrológicas, pues se obtuvieron sesgos e incertidumbres menores. Esto se atribuye principalmente a las características de los instrumentos de medición de la masa y al uso del método de la primera derivada para evaluar el punto de equivalencia. Sin embargo, se encontró que, para lograr estas incertidumbres, es necesario reducir las cantidades del agente titulante en la cercanía al punto de equivalencia (ΔAT), con el propósito de reducir el aporte de incertidumbre por error del punto de equivalencia. Por otro lado, se encontró que el método de Gran permite obtener incertidumbres levemente superiores a las del método de la primera derivada, teniendo como ventaja que este es independiente del ΔAT .

Se propuso una nueva aproximación para la estimación de la incertidumbre del punto de equivalencia, basada en la estimación del error sistemático. Con esta aproximación se observó que el aporte por el error en la detección del punto de equivalencia es una de las fuentes más significativas en los sistemas de medición evaluados. De igual manera, se encontró que, mediante esta nueva aproximación, se obtienen incertidumbres similares a algunos reportes de literatura [30] cuando se emplea el método *Top Down*.

REFERENCIAS

- [1] A. Johansson. "The Development of the Titration Methods. Some Historical Annotations" *Anal. Chim. Acta*, vol. 206, pp. 97–109, 1988. DOI: [http://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)80834-X](http://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)80834-X)
- [2] R. Madsen. *The Development of Titrimetric Analysis till 1806*. Copenhagen: Gad Publishers, 2016, p. 19
- [3] E. Koort, K. Herodes, V. Pihl, I. Leito. "Estimation of Uncertainty in pKa values determined by potentiometric titration" *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 379, pp. 720–729, 2004. DOI: <http://doi.org/10.1007/s00216-004-2586-1>
- [4] K. Skic, P. Boguta, Z. Sokołowska. "Analysis of the sorption properties of different soils using water vapour adsorption and potentiometric titration methods" *Int. Agrophys.*, vol. 30, pp. 369–374, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1515/intag-2015-0100>
- [5] J. Lochhead, M. Nelson, A. Schneider. "Risks and Benefits of Rapid Clozapine Titration" *Ment. Illn.*, vol. 8, pp. 6457–6461, 2016. DOI: <https://doi.org/10.4081/mi.2016.6457>
- [6] S. Quintar, J. Santagata, V. Cortinez. "Determination of vanadium(V) by direct automatic potentiometric titration with EDTA using a chemically modified electrode as a potentiometric sensor" *Talanta*, vol. 67, pp. 843–847, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2005.04.010>

- [7] H. Wang, N. Pampati, W. McCormick, L. Bhattacharyya. "Protein Nitrogen Determination by Kjeldahl Digestion and Ion Chromatography" *J. Pharm. Sci.*, vol. 105, pp. 1851–1857, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2016.03.039>
- [8] R. Klet, Y. Liu, T. Wang, J. Hupp, O. Farha. "Evaluation of Brønsted acidity and proton topology in Zr- and Hf-based metal-organic frameworks using potentiometric acid-base titration" *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, pp. 1479-1485, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1039/C5TA07687K>
- [9] C. Ophardt. "Acid Rain Analysis by Standard Addition Titration". *J. Chem. Educ.*, vol. 62, pp. 257–258, 1985. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed062p257>
- [10] K. Pratt. "Automated, High-Precision Coulometric Titrimetry Part II. Strong and Weak Acids and Bases" *Anal. Chim. Acta*, vol. 289, pp. 135–142, 1994. DOI: [https://doi.org/10.1016/0003-2670\(94\)80096-0](https://doi.org/10.1016/0003-2670(94)80096-0)
- [11] I. Kuselman, A. Shenhar. "Uncertainty in chemical analysis and validation of the analytical method: acid value determination in oils" *Accredit. Qual. Assur.*, vol. 2 pp. 180-185, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1007/s007690050127>
- [12] R. Capita, S. Llorente-Marigómez, M. Prieto, C. Alonso-Calleja. "Microbiological Profiles, pH, and Titratable Acidity of Chorizo and Salchichón (Two Spanish Dry Fermented Sausages) Manufactured with Ostrich, Deer, or Pork Meat" *J. Food Prot.*, vol. 69, pp. 1183–1189, 2006. DOI: <https://doi.org/10.4315/0362-028X-69.5.1183>
- [13] M. Milton, T. Quinn. "Primary methods for the measurement of amount of substance" *Metrologia*, vol. 38, pp. 289–296, 2001. DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/38/4/1>
- [14] H. Felber, S. Rezzonico, M. Máriássy. "Titrimetry at a metrological level" *Metrologia*, vol. 40, 249–254, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1088/0026-1394/40/5/006>
- [15] Instituto Nacional de Metroología. "Evaluación de los resultados de la encuesta de demanda metrológica en la Industria Colombiana" [En línea]. 2011. Disponible: <http://www.inm.gov.co/images/contenidos/EstudiosSector/INFORME%20EDMIC%20I.pdf>. [Último acceso: 31 07 2018]
- [16] Chavarro, L. A.; Porras, C. E. "Introducción Al Desarrollo de Capacidad Para Producir, Analizar Y Evaluar Materiales de Referencia" 2009. [En línea]. Disponible: http://www.inm.gov.co/images/contenidos/EstudiosSector/Estudio_diagnostico_de_las_necesidades_en.metrologia_en_quimica_en_tres_sectores_estrategicos_de_la_economia_de_Colombia.pdf [Último acceso: 31 07 2018]
- [17] J. Stock. "Amperometric, Bipotentiometric, and Coulometric Titration" *Anal. Chem.*, vol. 50, pp. 1-7, 1980. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac50055a001>
- [18] T. Michalowski, M. Toporek, M. Rymanowski. "pH-Static Titration: A Quasistatic Approach". *J. Chem. Educ.*, vol. 84, pp. 142-150, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed084p142>
- [19] T. Lenoir, A. Manceau. "Number of Independent Parameters in the Potentiometric Titration of Humic Substances" *Langmuir*, vol. 26, 3998–4003, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1021/la9034084>
- [20] A. Olin, B. Wallén. "On the accuracy of acid-base determinations from potentiometric titrations using only a few points from the titration curve" *Talanta*, vol. 24, pp. 303–308, 1977. DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(77\)80006-4](https://doi.org/10.1016/0039-9140(77)80006-4)
- [21] W. Fish, F. Morel. "Propagation of error in fulvic acid titration data: a comparison of three analytical methods" *Can. J. Chem.*, vol. 63, pp. 1185-1193, 1984. DOI: <https://doi.org/10.1139/v85-202>
- [22] R. Brown, M. Milton, P. Brewer. High Accuracy Titrimetry with Application to HCl. Londres: NPL Report COAM 5, 2001, p. 201. ISSN: 1475-6684
- [23] D. Harris. Quantitative Chemical Analysis: W. H. New York: Freeman and Company, 2006. P. 222
- [24] L. Schwartz. "Uncertainty of a titration equivalence point: A graphical method using spreadsheets to predict values and detect systematic errors" *J. Chem. Educ.*, vol. 69, pp. 879, 1999. DOI: <https://doi.org/10.1021/ed069p879>
- [25] M. Pueyo, J. Obiols, E. Vilalta. "Expression of Uncertainty of an Acid-Base Titration" *Anal. Commun.*, vol. 33, pp. 205-208, 1996. DOI: <https://doi.org/10.1039/AC9963300205>

- [26] International Organization of Standardization (ISO), ISO/IEC 17025: General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, Genova: ISO, 2017
- S. Ellison, A. Williams. "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement", 2012. [En línea]. Disponible en: www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/QUAM2012_P1.pdf. [Último acceso: 31 07 2018]
- [28] Joint Committee for Guides in Metrology (JCGM). "Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement" 2008. [En línea]. Disponible en: <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>. [Último acceso: 31 07 2018]
- [29] M.G. Cáñez-Carrasco, A.M. García-Alegría, M.A.G. Corella-Madueño. "Estimación de la incertidumbre expandida en titulaciones ácido-base" EPISTEMUS, vol. 18, No. 9, pp. 5-12N, 2015
- [30] B. Wampfler, M. Rösslein. "Uncertainty due to volumetric operations is often underestimated" Talanta, vol. 78, pp. 113–19, 2009. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.10.047>
- [31] International Organization for Standardization (ISO). ISO Guide 33:2015 - Reference Materials -- Good Practice in Using Reference Materials, Genova: ISO, 2015, p. 32
- [32] R Core Team. "R: A Language and Environment for Statistical Computing" 2018. [En línea]. Disponible en: <https://cran.r-project.org/doc/manuals/r-release/fullrefman.pdf>. [Último acceso: 31 07 2018]
- [33] M. Cáñez-Carrasco, A. García-Alegría, A.T. Bernal-Mercado, R.A. Federico-Pérez, J. D. Wicochea-Rodríguez. "Conductimetría y titulaciones: ¿Cuándo, por qué y para qué?" Educ. quím., vol. 22, pp. 166-169, 2011
- [34] G. Gran. "Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II" Analyst, vol. 77, pp. 661-671, 1952. DOI: <https://doi.org/10.1039/AN9527700661>
- [35] M. Herrador, A. González. "Evaluation of measurement uncertainty in analytical assays by means of Monte-Carlo simulation" Talanta, vol. 64, pp. 415–422, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2004.03.011>
- [36] L. Schwartz, R. Gelb. "Statistical uncertainties of end points at intersecting straight lines" Anal. Chem., vol. 56, pp. 1487–1492, 1984. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac00272a063>