

ENSAMBLE, DISEÑO Y ENSAYO DE UN POTENCIOMETRO COMPUTARIZADO.

Rocio Bojacá B., José García G. **, Hernando Arias P. *

Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Santa Fe de Bogotá- Colombia.

CEIF (Centro de Equipos Interfacultades) Universidad Nacional de Colombia, Santa Fe de Bogotá

Keywords: Potenciometric Unid, titration software

RESUMEN

Se ha ensamblado una unidad potenciométrica (U.P.) para mediciones de pH y fuerza electromotriz en procesos estáticos y de titulación. La reproducibilidad en mediciones de pH es de 0.013 unidades de pH y 0.01 ml en volumen. El potenciómetro consta de un acoplador de impedancias, un amplificador de ganancia variable y una interfase (convertidor analógico/Digital). El computador utilizado es un Kaypro II y el graficador es Phillips 8154. El software desarrollado incluye los programas calibra (estandarización de la U.P. en dos pH diferentes), titula, tit140 y Tit1400 (titulaciones ácido-base y Redox) y Ajus (cálculos de volumen como función de pH o potencial).

En los ensayos de la U.P. se insiste en las diferencias que se observan en las gráficas cuando se titula un Ácido Fuerte o un Ácido Débil. En el primer caso se propone la denominación Zona Estabilizadora y en el segundo Zona Buffer o amortiguadora, donde se forma el típico sistema Ácido/Sal.

ABSTRACT

A Potentiometric Unit (P.U.) has been assembled for measurements of pH and electromotive force in static and titration processes. The reproducibility in pH measurements is 0.013 pH units and 0.01 in volumen. The potentiometer consists of an impedance coupler, an amplifier with variable gain and an interface (analog/digital converter). A Kaypro II computer and a Phillips 8154 plotter were used. The developed software includes the programs calibra (for standarization of the P.U. at two different pH values), Titula, Tit140 and Tit1400 (for pH and redox titrations), Ajus (for volumen calculations as a function of pH or potential).

It is noteworthy that differences are observed in region of the plots when a strong acid and when a weak acid are titrated. We propose this region to be called Stabilizing Zone in the former case, and Buffer Zone in the latter, where a typical system Acid/Salt is formed.

INTRODUCCION

Los computadores se han utilizado en el campo de la Química desde hace más de 20 años (1). Inicialmente se utilizaron para hacer cálculos y rutinas fuera del aparato de medida (off line), posteriormente efectuando ciertas rutinas fijas (in line) y últimamente mediante programas adecuados a cada una de las operaciones o funciones que vayan siendo utilizadas en el manejo de un aparato, a voluntad del operario (on line). Esta última modalidad es base de diseño de la Unidad Potenciométrica (U.P.).

El desarrollo de computadores personales de alto desempeño, de gran rapidez

y bajo costo, ha hecho posible su irrupción en el campo de la Instrumentación química (2).

El papel de un instrumento en el laboratorio es simple: Se producen interacciones con una variable física o Química, cuya información es transferida al operario. Todos los aparatos utilizan el mismo diseño estructural: Un detector de medida (transductor) interactúa con la cantidad de interés produciendo una pequeña señal eléctrica relacionada con la magnitud de esta cantidad (3). Esta señal, generalmente analógica, está acondicionada por circuitos de amplificación simple y pasa al procesador de datos que efectúa sobre ella operaciones algebraicas, produciendo en últimas un número significativo que es presentado al observador mediante un dispositivo de medida.

La construcción y diseño de potenciómetros está ampliamente descrita en la literatura (4)(5). En el presente trabajo se desea desarrollar un aparato de altas especificaciones, a diferencia de un instrumento de uso general de laboratorio, que sirva como base para hacer operaciones potenciométricas con máxima exactitud, que pueda utilizarse para calibrar otros equipos y en el que se pueda hacer diagnóstico sobre las propiedades y funcionamiento de electrodos tanto en operaciones acidimétricas como en sistemas redox y en electrodos ión-selectivos.

Especialmente digno de notarse en esta U.P. es el diseño del software que proporciona mucha autonomía, flexibilidad y precisión al sistema en su totalidad.

MATERIALES Y METODOS

1- Modulos de la U.P.

Consta de 10 módulos como puede observarse en el diagrama 1.

Por considerarlo de interés para el lector se describen algunos de los componentes de la U.P.

CELDA POTENCIOMETRICA

Desarrollada y construida en este trabajo (ver diagrama 2)

POTENCIOMETRO

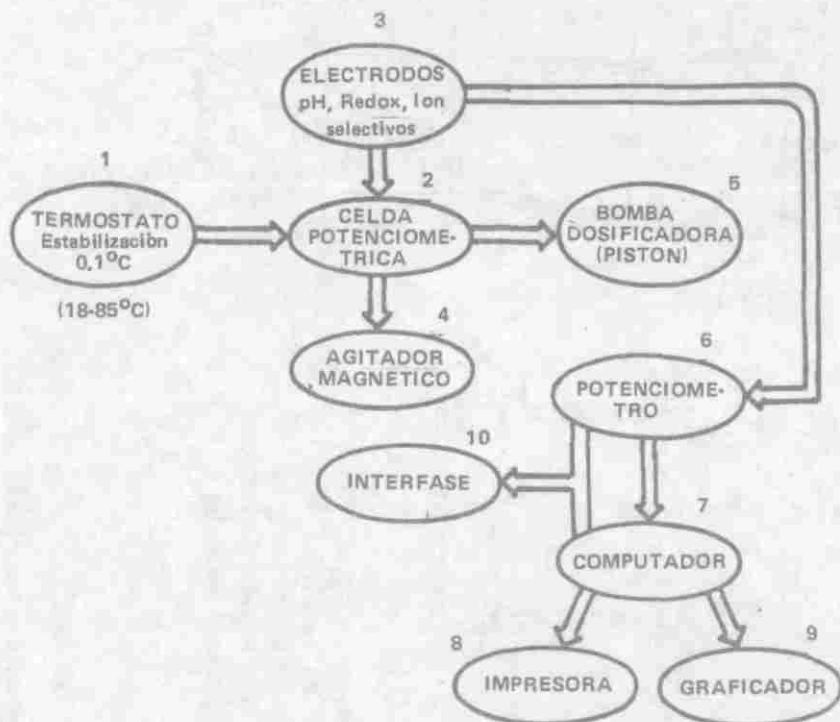
Diseñado y construido en el Centro de Equipos Interfacultades (CEIF) de la Universidad Nacional de Colombia. Consta de tres unidades básicas:

Acoplador de impedancias - Tiene una impedancia de entrada superior al teraohmio, garantizando que no habrá perdidas de señal con ninguno de los posibles electrodos empleados en mediciones potenciométricas. El electrodo de vidrio, que presenta impedancias típicas de 100 megaohmios se acopla bien al sistema. Los electrodos redox e ion selectivos presentan impedancias menores lo que simplifica aún más la medición de fuerzas electromotrices.

La corriente de entrada del acoplador es de 50 picoamperios. Con estas dos características se puede considerar que el sistema de amplificación es casi ideal frente a cualquier electrodo.

Amplificador de Ganancia Variable - Permite amplificar señales con valores que están en la décima del milivoltio hasta 250 MV en la primera escala y hasta +2,5 V en la segunda. Tiene además la posibilidad de amplificar la escala de pH de 0 a 14.

Diagrama 1
DIAGRAMA EN BLOQUES DE LA UNIDAD POTENCIOMETRICA

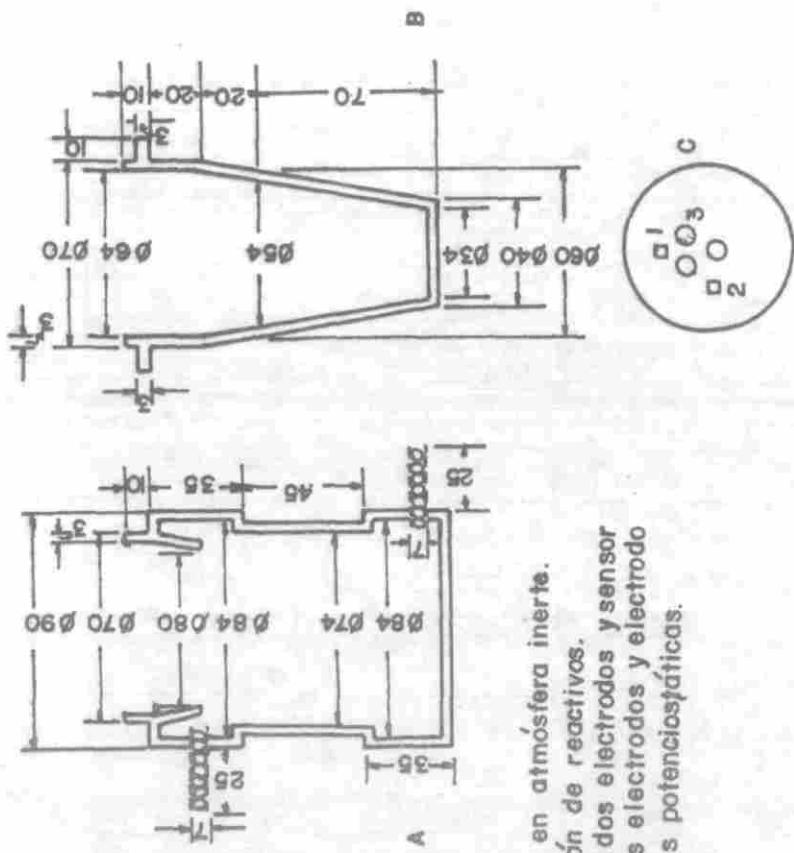


Interfase - El principal componente de la interfase es un convertidor análogo-digital (A/D) de tres y medio dígitos lo que significa una resolución digital de $\pm 1/3999$ ó $+0,03\%$ de la escala total de medida, con un tiempo de conversión de 200 ms, ó 5 conversiones por segundo.

La interfase además sincroniza el envío de información entre el convertidor A/D y el computador, cambia las escalas del amplificador de ganancia variable y controla el encendido de la bomba de pistón para la dosificación de las sustancias de acuerdo a un programa preestablecido por el usuario, o bien controla el encendido o apagado de un accesorio extra.

El A/D conectado al amplificador de ganancia variable permite obtener las siguientes escalas de lectura

RESOLUCION		
Escala de pH	0 - 14	$\pm 0,01$ Unidad pH
Escala Potencial	± 140 ± 1400	$\pm 0,1$ mV $\pm 1,0$ V



A.- Sistema para trabajo en atmósfera inerte.
 B.- Sistema de dosificación de reactivos.

C... Tres orificios para: a.. dos electrodos y sensor de temperatura; b.. dos electrodos y electrodo auxiliar en operaciones potenciométricas.

Diagrama 2

A.- Camisa de la celda; B.- Celda potenciométrica
 C.- Tapa de la celda (Escala 1:4)

COMPUTADOR

La U.P. se ha ensamblado con un microcomputador marca Kaypro II con microprocesador Z80A con memoria RAM de 64 KB y dos unidades de disco duro de 240 KB cada una. El sistema operacional del computador es CPM y el lenguaje que se empleó para escribir los programas fue Pascal. Se utilizó Turbo Pascal Versión III para CPM de la firma Borland.GRAFICADOR (plotter)

Como sistema de presentación de la información se empleó un graficador Phillips PM8154.

2 - PROGRAMAS DE LA U.P.

El desarrollo del software para la U.P. proviene de largas e instructivas discusiones, de un vivo intercambio de ideas para lograr que tuvieran un mínimo posible de programas, que presentaran el máximo cubrimiento de operaciones y funciones de la U.P.

Para comenzar el funcionamiento de la U.P. se utiliza un programa de trabajo del aparato, perteneciente al sistema operacional del mismo que se denomina BAUD. Tiene por objeto regular la velocidad de intercomunicación de los diferentes módulos electrónicos del sistema. Se utiliza la opción D (1200 baud).

Los programas desarrollados en este trabajo son:

Calibra

Se procede a calibrar el potenciómetro por medio de 2 soluciones de pH patrón. El programa presenta la opción de efectuar rápidamente la calibración o en forma lenta si así se desea, mediante un tiempo de retardo arbitrario con varias opciones.

En cada solución patrón de pH se toman 50 lecturas (en milivoltios). A partir de estas dos series de datos, el programa calcula la pendiente y el intercepto de la recta obtenida.

Estación

La función de este programa es recolectar datos de pH en función del tiempo. Está prevista una cuenta regresiva para estabilizar el electrodo antes de comenzar el proceso de lectura propiamente dicho. Los datos se pueden tomar rápida o lentamente. El programa recolecta 245 datos.

Titula

En este programa existe la posibilidad de tomar el número de datos que se quiera, pero para el entrelazamiento con el graficador, resulta conveniente tomar 148 datos. Se pueden tomar los datos en función del tiempo. También se ha previsto una cuenta regresiva para lograr la estabilidad del electrodo antes de comenzar la operación de adición de titulante por medio de la bomba dosificadora. Pasada esta cuenta, el motor de la bomba se enciende automáticamente.

Tit 140 Tit 1400

Estos programas hacen las mismas operaciones del programa Titula, pero en función del potencial. Se emplea en titulaciones REDOX, trabajando en rango estrecho (Tit 140) ó en rango amplio (Tit 1400).

Ajus

Los datos que producen los programas Titula, Tit 140 y Tit 1400, están en función del tiempo transcurrido en las operaciones de titulación y por consiguiente del volumen total añadido, medido en una bureta conectada a la

bomba dosificadora. Cuando se desea distribuir este volumen en el total de datos recolectados se apela a este programa que automáticamente divide el volumen entre el número total de datos recolectados y produce una tabla de volumen en función de pH (o milivoltios).

El nuevo archivo producido esta listo para ser pasado al graficador.

Plotter2

enlaza al computador con el graficador.

Funciona en base a un programa desarrollado por el Profesor Ramiro Cardona (Departamento de Física, Universidad Nacional, Bogotá)

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

REPRODUCIBILIDAD - El primer paso en el ensayo de la U.P. fue este ensayo. Para tal fin se hicieron varias series de titulaciones y las curvas se superpusieron para hallar diferencias entre las mismas.

La máxima diferencia obtenida fue de 0.013 unidades de pH y la de volumen de 0.01 mL. Estos resultados nos demuestran que la bomba dosificadora, el sistema de agitación y la medición de pH son muy reproducibles.

CALIBRACION - La U.P. fue calibrada contra los patrones propuestos por el National Institute of Standard and technology (antigamente National Bureau of Standards) (6,7)

SB1 - Solución saturada de Tartrato de Potasio	pH = 3.56
SB2 - Solución 0.05 M de Biftalato de Potasio	pH = 4.01
SB3 - Solución 0.025 M de KH_2PO_4 y 0.025 M de K_2HPO_4	pH = 6.86
SB4 - Solución 0.01 M de Borato de Sodio	pH = 9.13

Por medio del programa Calibra se hace esta operación (a 25 °C) con dos buffer diferentes, con 50 lecturas en cada uno de ellos.

Al hacer diferentes combinaciones de los distintos patrones se obtiene la tabla 1

tabla I

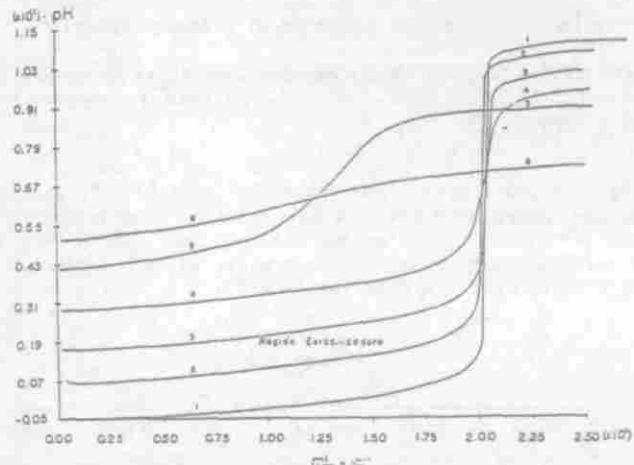
Calibración de la unidad Potenciometrica

Estandarización	Pendiente	Intercepto
SB1 - SB2	3.143×10^{-3}	$- 5.225 \times 10^{-1}$
SB2 - SB3	3.605×10^{-3}	$- 7.688 \times 10^{-1}$
SB3 - SB4	4.330×10^{-3}	$- 0.233 \times 10^{-1}$
SB1 - SB3	3.600×10^{-3}	$- 71150 \times 10^{-1}$
SB2 - SB4	3.911×10^{-3}	$- 12.269 \times 10^{-1}$
SB1 - SB4	3.891×10^{-3}	$- 11.880 \times 10^{-1}$
SB3 - SB1	3.617×10^{-3}	$- 8.340 \times 10^{-1}$

Por medio de estas lecturas, en proceso dinámico, imposibles de efectuar en un equipo corriente, se nota que los cambios de pendiente, aunque pequeños,

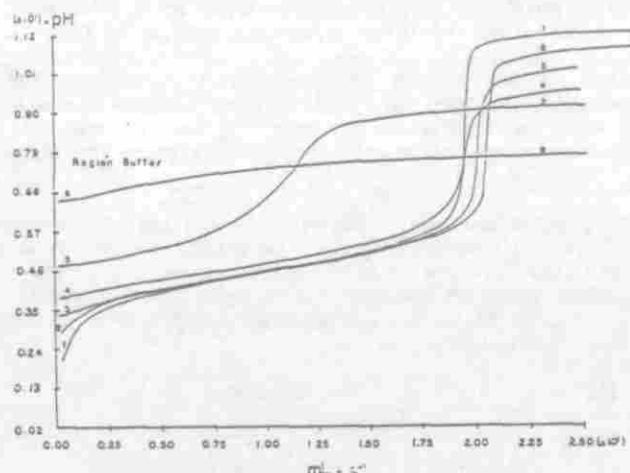
numéricamente, implican un proceso no lineal de funcionamiento de los electrodos en las diferentes zonas de pH cubiertas por los buffer. Lo anterior puede verificarse también al comparar los valores de los interceptos.

Grafica I: Titulaciones ácido fuerte (HCl) Vs Base fuerte 1. HCl 1M Vs NaOH 1M; 2. HCl 1×10^{-1} M Vs NaOH 1×10^{-1} M; 3. HCl 1×10^{-2} M Vs NaOH 1×10^{-2} M; 4. HCl 1×10^{-3} M Vs NaOH 1×10^{-3} M; 5. HCl 1×10^{-4} M Vs NaOH 1×10^{-4} M; 6. HCl 1×10^{-5} M Vs NaOH 1×10^{-5} M;



Experimentalmente se ha encontrado que al cabo de cien segundos se obtiene estabilidad en las medidas. Este hecho ha sido utilizado en la cuenta retrospectiva de los programas de titulación.

Grafica II: Titulaciones ácido fuerte (CH_3COOH) Vs Base fuerte 1. CH_3COOH 1M Vs NaOH 1M; 2. CH_3COOH 1×10^{-1} M Vs NaOH 1×10^{-1} M; 3. CH_3COOH 1×10^{-2} M Vs NaOH 1×10^{-2} M; 4. CH_3COOH 1×10^{-3} M Vs NaOH 1×10^{-3} M; 5. CH_3COOH 1×10^{-4} M Vs NaOH 1×10^{-4} M; 6. CH_3COOH 1×10^{-5} M Vs NaOH 1×10^{-5} M;



CALIBRACION - FUERZA IONICA - Se ensayó la respuesta que se efectuaba en los diferentes patrones de calibración al variar la fuerza iónica. El ajuste de ella se hizo con Cloruro de Potasio y los resultados aparecen en la tabla II

Se considera que esta metodología para calibrar un sistema potenciométrico es de mayor utilidad para diagnosticar también sobre la estabilidad y el estado de funcionamiento de un electrodo en particular.

Estas observaciones se hicieron mediante el programa Estación.

En todos los casos se observa un descenso en el valor de pH y en SB1 se produce una estabilización, mientras en SB4 se nota un descenso permanente en función del tiempo.

REGION ESTABILIZADORA - REGION AMORTIGUADORA (buffer) - Para ensayar la U.P. ha parecido muy interesante volver sobre el viejo tema de qué le sucede a un Ácido Fuerte (AF) cuando es titulado con una Base Fuerte (BF) y en qué se diferencia este fenómeno cuando el proceso se efectúa sobre un Ácido Débil (AD) que es titulado con una base Fuerte (BF).

TABLA II
Fuerza Ionica

Solución Buffer	pH Inic.	0.01	0.1	0.5	1.0	2.0
SB1	3.59	3.56	3.49	3.42	3.42	3.42
SB2	4.01	3.92	3.93	3.79	3.72	3.63
SB3	6.86	6.84	6.75	6.61	6.52	6.41
SB4	9.19	9.14	9.16	9.01	9.01	8.93

Analicemos primeramente lo que le sucede a un AF (HCl) o un AD (CH_3COOH) en el curso de una titulación con Hidróxido de Sodio (BF) (ver tabla III)

Podemos observar de la tabla III que el cálculo de pH de un AF depende únicamente de la molaridad inicial, mientras que en el AD depende de la raíz cuadrada de la molaridad inicial y de su constante de equilibrio.

Adicionalmente, en los puntos intermedios el pH depende, en el AF de concentraciones que cada vez van siendo menores a medida que se añade la BF, en tanto que en el caso de un AD, aparece la familiar relación Acido/Base, en la cual podemos reconocer la expresión de un sistema Amortiguador, Tampón o Buffer.

Los AF no incluyen esta denominación mientras que los AD siempre aparece la relación Acido/Sal. Al respecto, parece interesante transcribir lo escrito por Hammett en 1940 (8): "... Una solución buffer es una que contiene un ácido y su base conjugada, ambas en concentraciones relativamente altas. Puede ser del tipo NH_4^+ , NH_3 , de CH_3COOH más CH_3COO^- de H_2PO_4^- y HPO_4^{2-} o cualquier otro sistema similar. En cualquier caso

$$\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{Base}]} = K_a \quad \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{Acido}]} = \frac{K_b}{K_a}$$

la propiedad buffer depende del hecho que una pequeña cantidad del ácido o la base añadidos puede solamente convertir una pequeña fracción de los iones oxonio o hidroxilo.

TABLA III
Formulas para el calculo de H^+ y OH^-

Sustancia Titulada	Punto Inicial	Puntos Intermedios	Punto de Equivalencia	Exceso de Reactivo
V_0 (ml de sól. de M_0 molar)	$[H^+]_0 = [OH^-]_0$	V_1 ml de reac. M_1 Molar		$V_t = Vol. total$
Ac. Fuerte	$[H^+] = M_0$	$[H^+] = \frac{V_0 M_0 - V_1 M_1}{V_0 + V_1}$	$\sqrt{K_w}$	$[OH^-] = \frac{V_0 M_0 - V_1 M_1}{V_t}$
Ac. Débil	$[H^+] = \frac{[H_0]}{K_a}$	$[H^+] = \frac{[Ac.] * K_a}{[sal]}$	$[OH^-] = \sqrt{\frac{K_w C}{K_a}}$	$[OH^-] = \frac{V_1 M_1 - V_0 M_0}{V_t}$

Si el ácido es H_3O^+ y la base agua, como la solución de un AF en agua, la propiedad buffer de resistir el cambio de acidez está de hecho presente y aparece en la ecuación, aunque la solución usualmente no se denomina buffer."

Para conocer las diferencias de comportamiento experimental en los dos casos, se ha procedido a efectuar una serie de titulaciones de AF Vs. BF, tomadas en la U.P. cuyos resultados aparecen en el gráfico #1. También se han tomado las curvas de titulación de un AD vs BF (NaOH) gráfico #2. En el gráfico #1 las curvas tienen una apariencia totalmente diferente a las de un AD. En el primer caso, la señal que representa el fenómeno de neutralización de un AF va ascendiendo gradualmente, hasta las cercanías del Punto de equivalencia donde se produce un ascenso brusco siendo el pH en el punto de equivalencia igual a 7.

En el caso del AD Vs. BF inicialmente se presenta un típico bucle, al comienzo de la titulación muy diferente al del AF.

Estas diferencias de comportamiento han sido claramente establecidas por Charlot (9), cuando al tratar las curvas logarítmicas distingue muy bien aquellas que dependen únicamente de la concentración de una sola sustancia, como en el caso de un AF, donde $Y = \log(c)$ ($pH = -\log[HCl]$) y el sistema AD donde se forma un buffer representado mediante la ecuación $y = \log(A/B)$ o sea $pH = \log[\text{base}] / [\text{ácido}] - P_k$

Puesto que se trata de dos fenómenos distintos, se propone la denominación "región Estabilizadora" para el caso de calcular el pH en una curva de titulación de un AF y la de "Región Buffer o Amortiguadora" cuando el proceso se realiza sobre un AD.

Cuando las concentraciones de AF y AD son menores de 10^{-3} N se empiezan a producir series anomalas en la respuesta del electrodo.

Para realizar las diferencias que existen en los dos casos aludidos, se ha obtenido en la U.P. una familia de curvas que se obtienen al mezclar un AF (HCl) con un AD (CH_3COOH) y titularlas conjuntamente con hidróxido de Sodio (BF). En ellas, la Región Estabilizadora siempre precede a la Región Buffer.

DILUCION - Otro ensayo interesante producido en el presente trabajo para probar el funcionamiento de la U.P. ha sido el de dilución. Una alfiquota se solución de AF, AD, o BF se coloca en la celda de la U.P. Por medio de del programa Titula se va dosificando agua destilada al sistema y se registran las lecturas de pH obtenidas.

En algunos casos, el electrodo va reaccionando paulatinamente a medida que se produce el proceso de dilución mientras que en otros casos, al cambiar el electrodo, únicamente se registran los cambios de pH cuando alcanzan ciertos volúmenes o umbrales de dilución.

Este ensayo ha sido muy utilizado como un valioso auxiliar para decidir sobre el funcionamiento y control de calidad de un electrodo de vidrio.

AGRADECIMIENTOS

Manifestamos nuestros agradecimientos al Departamento de Química de la Universidad Nacional de Colombia y al Centro de Equipos Interfacultades por su apoyo financiero y colaboración permanente en el desarrollo de este trabajo.

BIBLIOGRAFIA

1. Goddard,M.C.; Figeras, J. **Computers in Chemical Research Physical Methods in Chemistry**, Vol 1, Cap 1, Weissberger, A. Eds, Wiley Interscience New York, 1971.
2. Amend, J.R.; Furstenau, R.P.; Howald, R.A.; Yvey, B.F.; Tucker, B.F. **J. Chem. Ed.**, 1990, 67, 333.
3. Phillips, L.F. **Detection (Transducers) Computers in Chemical Research Physical Methods in Chemistry**, Vol 1, Cap 6 Weissberger, A. Eds,Wiley Intercience New York, 1971.
4. Willard, H.H.; Merritt, L.L.; Dean, J.A.; Settle,E.K. **Instrumental Methods of Analysis** 6th Ed. Wadsworth Publishing Co., Belmont 1981.
5. Bates, R.G. **Determination of pH Theory and Practice** Cap. 6 John Wiley & Sons New York 1973.
6. Meites **Handbook of analytical Chemistry**, Mc Graw Hill Book Co. New York 1963
7. Bates, R.G. **ibid** Cap 4
8. Hammett, L.P. **J. Chem. Ed.**, 1940,17,131.
9. Chariot, G. **Les methodes de la Chimie Analytique**, Cap. 5 Masson & Cie Editeurs, Paris, 1961