

O SISTEMA PRIMÁRIO DE COULOMETRIA E O SEU USO NA CERTIFICAÇÃO DE MATERIAIS DE REFERÊNCIA

Paulo Paschoal Borges, Isabel Cristina S. Fraga, Bianca S. Rossini Marques, Júlio C. Dias

Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - Inmetro
Diretoria de Metrologia Científica e Industrial - Dimci
Divisão de Metrologia Química - Dquim
Av. Nossa Senhora das Graças 50, Xerém, Duque de Caxias, RJ
e-mail: ppborges@inmetro.gov.br

Resumo: A coulometria é um método primário para a medição da quantidade de substância reconhecido pelo Comitê Consultivo para a Quantidade de Matéria (CCQM), órgão máximo da Metrologia Química, e está baseado nas leis de Faraday de equivalência eletroquímica. Um método primário é aquele que possui as mais altas qualidades metrológicas, cuja operação é completamente descrita e compreendida em termos das unidades do Sistema Internacional de Unidades (SI) e cujos resultados são aceitos sem referência a um padrão de mesma grandeza. A principal utilidade do sistema primário de coulometria no Inmetro, cujo método é considerado como o de maior confiabilidade na cadeia de rastreabilidade para a análise de padrões primários, de grande utilização nos Institutos de Nacionais de Metrologia, será na certificação de materiais de referência primários cuja composição está diretamente relacionada ao componente principal. Este trabalho tem por objetivo apresentar o sistema primário de coulometria implantado no Laboratório de Eletroquímica (Label) da Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro e os procedimentos de medição, bem como a importância do método coulométrico na certificação de padrões primários, através da caracterização de uma solução diluída de ácido clorídrico como meio de disseminação da rastreabilidade às medições químicas realizadas em diversos laboratórios do País.

Palavras-chave: coulometria, material de referência primário, rastreabilidade.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais de referência (MR) são os padrões de transferência da rastreabilidade mais importantes nas medições químicas, pois disseminam as unidades de medição ao usuário final. Os MR têm o seu uso [1] na calibração de um sistema de medição, na avaliação de um procedimento, no estabelecimento de valores a outros materiais e no controle de qualidade para validar procedimentos de medição. Através da rastreabilidade garante-se a comparabilidade e confiabilidade das medições. Como existem poucos MR rastreáveis ao SI, faz-se o uso dos materiais de referência certificados (MRC) [1], cujos procedimentos para a sua produção e certificação constam

nas ISO Guides 34 [2] e 35 [3]. Devido a carência de MRC no Brasil, para garantir a rastreabilidade das medições químicas, os Institutos de Metrologia utilizam a técnica de coulometria para certificar materiais de referência primários [4-5]. O Inmetro implantou o seu sistema primário de coulometria [6], método primário reconhecido pelo CCQM, para a certificação de MR de compostos químicos puros [7]. A Figura 1 mostra o grande potencial da coulometria como um método utilizado na certificação de materiais de referência primários.

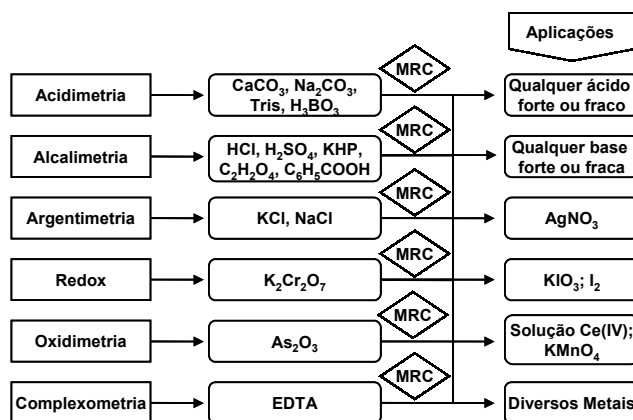


Figura 1. Materiais de referência caracterizados por coulometria.

Este trabalho tem por objetivo apresentar o sistema primário de coulometria e a sua utilização na certificação de materiais de referência, considerando como exemplo a caracterização de uma solução de ácido clorídrico de valor nominal de 0,01 mol·kg⁻¹.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Para a caracterização de materiais de elevado valor metrológico, equipamentos de alta qualidade são necessários para minimizar ruídos e a incerteza de medição, sendo primordiais ao bom desempenho e desenvolvimento

adequado da técnica coulométrica. O sistema primário de coulometria implantado no Label compõe-se de um sistema de controle eletrônico composto por uma fonte de corrente de elevada exatidão, uma unidade indicadora (utilizada tanto para métodos potenciométricos quanto amperométricos), uma bureta automática 765 da Metrohm, uma unidade composta por 8 válvulas (controlam o fluxo de argônio para o interior da célula coulométrica nos compartimentos anódico, catódico assim como para a entrada e saída de eletrólito no compartimento intermediário da célula através da bureta automática), um microcomputador (para o controle automático dos dados, seus registros e armazenamento), um sistema para injeção de gás argônio, um banho termostaticado e um agitador magnético. A Figura 2 mostra, esquematicamente, o sistema primário de coulometria utilizado para a determinação da concentração de uma solução de HCl de valor nominal de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$. O reagente utilizado (HCl Suprapur, 30%) foi de alta pureza proveniente da Merck e as soluções foram preparadas usando-se água deionizada purificada pelo sistema Milli-Q, com condutividade aproximada de $0,06 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

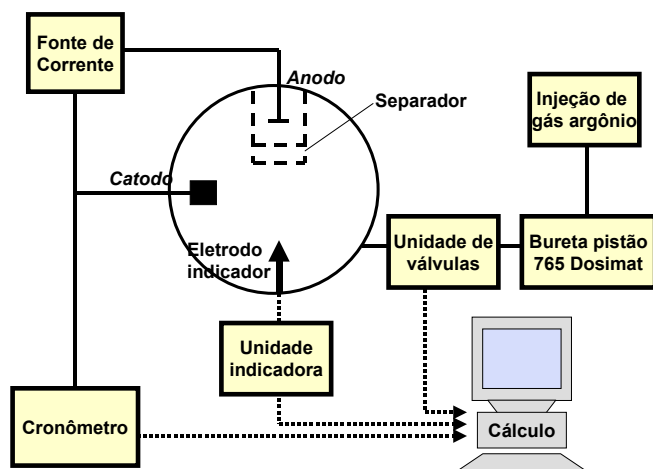


Figura 2. Sistema Primário de Coulometria.

Na coulometria a corrente constante, a carga é adicionada em 3 etapas [4]. A Equação 1 apresenta as etapas utilizadas na titulação coulométrica: uma pré-titulação, na qual prepara-se o eletrólito para a titulação principal, onde 99,5% da reação eletroquímica é realizada e uma titulação final. A carga elétrica total corresponde à carga utilizada entre os pontos finais da pré-titulação e da titulação final.

$$v = \frac{I}{zFm} (I_{\text{pré}}t_{\text{pré}} + I_{\text{princ}}t_{\text{princ}} + I_{\text{final}}t_{\text{final}}) \quad (1)$$

Onde v corresponde à concentração do analito em quantidade de substância por kg de solução ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$); I , à corrente, em mA; t , ao tempo de titulação, em segundos; z , ao nº de eletrons da reação eletroquímica; F , à constante de Faraday ($96.495,3399 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) e m , à massa do analito em gramas.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Uma solução de HCl de valor nominal de $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ foi utilizada para análises de titulação coulométrica a corrente constante através do sistema primário de coulometria para determinação com exatidão da sua concentração. A Tabela 1 apresenta os resultados das titulações coulométricas para a referida solução.

Tabela 1. Titulações coulométricas do HCl $0,01 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$.

Composto	n*	Média ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Desvio Padrão ($\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Desvio Padrão Relativo (%)
HCl	4	0,0101038	$3,8693 \times 10^{-6}$	0,03

* número de titulações

Este resultado representando um desvio padrão relativo de 0,03% produz uma incerteza padrão relativa de 0,015%, o que se compara com os resultados de coulometria obtidos pelos demais Institutos Nacionais de Metrologia [8].

Os resultados de caracterização de um material de referência certificado (SRM 935a, dicromato de potássio) realizado no Label do Inmetro utilizando o sistema primário de coulometria para validar o método coulométrico mostraram concordância com o valor certificado. Enquanto o valor certificado apresentava uma pureza de 99,97%, o sistema coulométrico caracterizou a pureza do dicromato de potássio como 99,9719%. Outras caracterizações de compostos puros estão em andamento no Label, como por exemplo, da solução de HCl $1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, do KHP, Tris e do KCl.

4. CONCLUSÃO

O sistema primário de coulometria implantado na Divisão de Metrologia Química (Dquim) do Inmetro no Laboratório de Eletroquímica (Label) mostra-se adequado para caracterizar e certificar materiais de referência padrão de grande importância em análises químicas. Com os MRC a serem desenvolvidos usando-se a técnica coulométrica, a Dquim estará capacitada para garantir a rastreabilidade e a confiabilidade das medições químicas realizadas pelos laboratórios químicos do País que necessitam desses MRC em suas análises diárias.

AGRADECIMENTOS

Ao Inmetro, ao Finep e ao CNPq pelo suporte financeiro e pela concessão de bolsa de pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] H. Emons, A. Fajgelj, A. M. H. van der Veen., R. Watters, "New definitions on reference materials", *Accred. Qual. Assur.*, DOI 10.1007/s00769-006-0089-9, 2006.
- [2] ISO Guide 34, "General requirements for the competence of reference material producers", *ISO*, 2000.
- [3] ISO Guide 35, "Reference materials – General and statistical principles for certification ", *ISO*, 2006.
- [4] K. W. Pratt, "Automated, high-precision coulometric titrimetry. Part II. Strong and weak acids and bases", *Anal. Chim. Acta*, nº 289, pp. 135-142, 1994.
- [5] M. Máriássy, A. Mathiasová, L. Vyskocil, "Primary RM's of composition-certification and traceability", *CERM'96, Central European Conference on Reference Materials Proceedings*, Eslováquia, 30 Sept-4 Oct., 1996.
- [6] P. P. Borges, I. C. S. Fraga, V. de Souza, B. S. Rossini, J. C. Dias, "Caracterização de uma solução diluída de ácido clorídrico pelo sistema primário de coulometria", *Anais do XVI SIBEE, Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 15-19 abril, 2007*.
- [7] M. Máriássy, L. Vyskocil, A. Mathiasová, "Link to the SI via primary direct methods", *Accred. Qual. Assur.*, nº 5, pp. 437-440, 2000.
- [8] L. Vyskocil, *et al.*, "Report of the study CCQM-P37, Fundamental studies of pH standards (Draft 2)", *Slovak Institute of Metrology*, Bratislava, September, 2002.