

Potentiometric titration of nitrite ion on a platinum electrode

Graciela González y Valentina Millano

Laboratorio de Electroquímica y Análisis Químico, Ciclo Básico, Facultad de Ingeniería, Universidad del Zulia. Maracaibo, Venezuela. Apartado 10259. Tele-Fax:+58-261-7598736. E-mail: geica@iamnet.com

Abstract

Nitrite stock solution should be tritrated since, this chemical is not a primary standard, it is easily oxidized to nitrate by the oxygen of the air. Back potentiometric titration of a solution c.a 125 mg N-NO₂⁻ /L on a Pt wire electrode vs a Ag/AgCl reference electrode, is presented. Potassium permanganate was used as the titrant solution. The secondary standard, ferrous ammonium sulfate (FAS) was selected for the potentiometric titration of KMnO₄ solution. FAS was previously titrated by potentiometry with K₂Cr₂O₇ solution and the same Pt-Ag/AgCl electrodes were used. Potential steps about 500 mV on the endpoint region were exhibited for all the performed potentiometric titrations. The developed technique is three times faster than colorimetric titration for the same nitrite solution. It also avoids human errors to detect the endpoint volume and increases accuracy of the results with respect to the colorimetric standardized titration.

Key words: Nitrite, potentiometric titration.

Titulación potenciométrica de nitrito con electrodo de platino

Resumen

La determinación de NO₂⁻ indiferente de la técnica analítica utilizada, como cualquier sustancia que no es patrón primario, amerita la valoración de la solución madre; ya que con el oxígeno del aire el NO₂⁻ se oxida a NO₃⁻. En este trabajo se presenta la titulación potenciométrica por retroceso de una solución aproximadamente 125 mg/L de nitrito expresado como nitrógeno (N-NO₂⁻ /L) con solución de KMnO₄, usando un electrodo de platino y electrodo de Ag/AgCl como referencia. La titulación del patrón secundario sulfato amoniacal ferroso (FAS), seleccionado para valorar la solución de KMnO₄, se realizó con una solución de K₂Cr₂O₇. Todas las titulaciones se efectuaron potenciométricamente con el mismo par de electrodos anteriormente mencionados. Se demuestra que la técnica desarrollada, permite disminuir hasta tres veces el tiempo de titulación con respecto a la misma valoración redox basada en el cambio de color del permanganato de potasio. La sustitución de la detección de color del punto final por el salto de potencial de aproximadamente 500 mV exhibido por el electrodo de platino en todas las titulaciones potenciométricas realizadas en este trabajo, aumenta la precisión del resultado y disminuye los errores humanos.

Palabras clave: Nitrito, titulación potenciométrica.

Introducción

La determinación cuantitativa de NO₂⁻ y de NO₃⁻ como nitrito es de interés en estudios ambientales, biológico e industrial [1-3]. Los nitritos

y nitratos presentes en el medio ambiente provienen de fuentes naturales y antropogénicas, tales como fertilizantes nitrogenados, las descargas de desechos a cuerpos de agua, de las industrias del combustible, petrolera y petroquímica. Los nive-

les de NO_2^- y NO_3^- en descargas a cuerpos de agua están regulados en gaceta oficial de Venezuela a 10 mg/L expresado como nitrógeno [4]. La alta toxicidad del NO_2^- para el hombre, se debe a que puede reaccionar con aminas y amidas para formar compuestos con efectos cancerígenos y mutagénicos, también pueden causar anemia anémica o metahemoglobinemia. De allí que es de interés conocer los niveles de NO_2^- en cuerpos de agua y en particulado atmosférico. En el análisis de NO_2^- y NO_3^- como nitrito en fluidos biológicos, las interferencias causadas por aminoácidos conteniendo grupos sulfuro ha sido resuelta con NaOH-ZnSO_4 [2]. Algunos compuestos de los iones NO_2^- y NO_3^- se adicionan a la gasolina para aumentar el octanaje, reducir su reactividad y actúan además como lubricantes [3]. Algunos compuestos del nitrógeno bajo la forma de óxido nítrico, nitrito y nitrato pueden estar presente en un amplio intervalo de concentración en productos del petróleo y en catalizadores usados en refinerías. El nitrito también se emplea como inhibidor de la corrosión [5]. Los catalizadores pueden ser envenenados por el NO y durante la combustión de los productos combustibles el NO puede convertirse en NO_2^- , de allí que la medición de NO_2^- se utiliza como un indicador de los niveles de NO previo a la combustión.

El análisis de NO_2^- y NO_3^- se efectúa por diferentes técnicas analíticas, tanto en el laboratorio como en mediciones "in situ" [1], mediante análisis por inyección en flujo [2]. Dentro del primer grupo se puede mencionar la cromatografía iónica y en el segundo la quimioluminiscencia [3], y especialmente la absorción molecular en el ultravioleta-visible. En esta última el procedimiento más común consiste en la reducción del nitrato a nitrito mediante el uso de una columna rellena de cadmio coperizado, o de otros reductores usados con menos frecuencia [6]. Finalmente, se detecta NO_2^- y $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ como NO_2^- siguiendo una reacción de diazotización desarrollando color a 543 nm. Cualquiera de estos métodos analíticos para evaluar NO_2^- y NO_3^- requieren incrementar la exactitud de los resultados, partiendo de soluciones patrón cuya concentración sea bien conocida. La rutina en los laboratorios de análisis en ocasiones hace que se obvie la titulación de soluciones que no son patrón primario y se preparan directamente las soluciones de diferentes concentración, supuestamente co-

nocida, para aplicar análisis de alta sensibilidad y exactitud. La titulación redox por retroceso, utilizando diferentes titulantes como oxalato y FAS más permanganato de potasio [6], es un método lento debido a que la apreciación del cambio de color de los compuestos del manganeso, debe repetirse varias veces para obtener una media del volumen gastado en el punto final. Además de incurrir en error humano al detectar el cambio de color en el punto final.

En este trabajo se presenta la titulación potenciométrica por retroceso de NO_2^- como una técnica de evaluación diaria de la concentración de la solución madre de NO_2^- ; utilizada en el análisis del mismo por cualquier técnica analítica.

Parte Experimental

Se preparó una solución madre de NO_2^- de aproximadamente 125 mg N- NO_2^- /L, a partir de NaNO_2 (Riedel de Haën). Se realizó la valoración potenciométrica redox por retroceso de esta solución madre con solución de KMnO_4 c.a. 0.050N (J.T. Baker). Esta última solución, se tituló por potenciometría (Bureta Metrohm E274 con pistón EA734 de 10.00 ml) en medio H_2SO_4 por dos reacciones diferentes. En un caso la solución de KMnO_4 se valoró con solución 0.050 N de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Merck) a $80 \pm 10^\circ\text{C}$ y en otro con solución c.a. 0.050 N de FAS (Merck), previamente valorado con solución 0.050 N de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Merck) en medio H_2SO_4 . Como electrodo de trabajo se utilizó alambre de platino y como referencia Ag/AgCl . La solución de FAS se valoró previamente, también potenciométricamente con el mismo par de electrodos. Los resultados en ambos casos se comparan con los obtenidos por la valoración colorimétrica de la misma solución. A partir de la solución madre de NO_2^- se preparó una solución intermedia de 0,50 mg N- NO_2^- /L, para luego a partir de esta última preparar soluciones patrón de 0,010, 0,015, 0,020, 0,025, 0,050, 0,10 y 0,15 mg N- NO_2^- /L; y así construir la curva de calibración requerida para analizar NO_2^- y $\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ como N espectrofotométricamente a 543 nm.

Resultados y Discusión

La valoración por retroceso de la solución madre de nitrito con solución de KMnO_4 en exce-

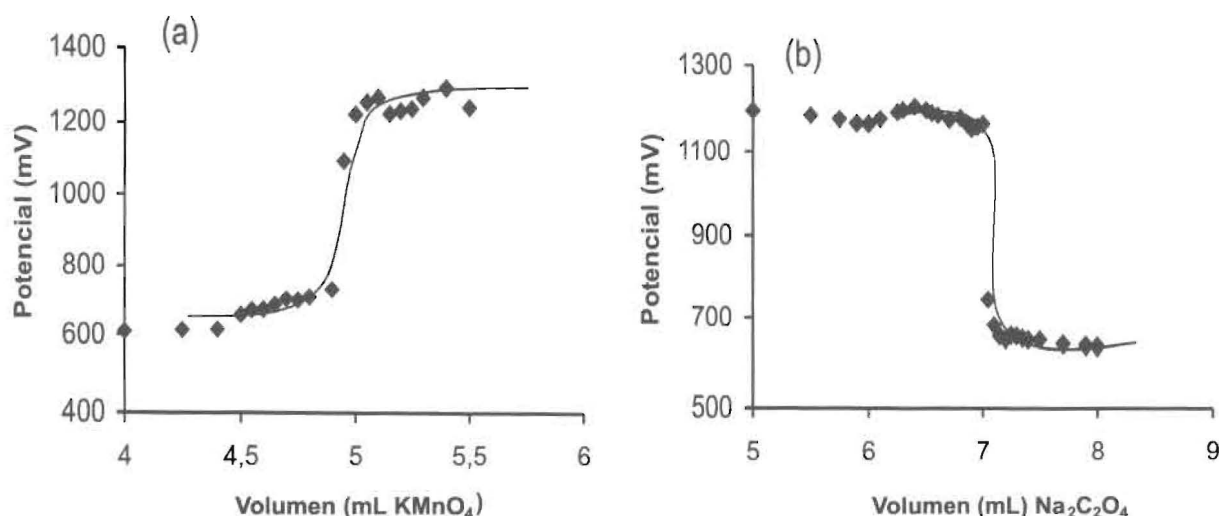


Figura 1. Curvas de titulación Potenciométrica para valorar solución de nitrito $\approx 125 \text{ mg N-NO}_2/\text{L}$. a) Valoración de KMnO_4 con $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.050 N. b) Valoración del remanente de KMnO_4 , después de oxidar NO_2^- a NO_3^- con $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 0.050 N. Temperatura $80 \pm 10^\circ\text{C}$.

so, consta de dos titulaciones potenciométricas de la solución titulante de KMnO_4 . La primera titulación se realiza para conocer la concentración del oxidante, el cual se añade en exceso a una alícuota de la solución madre de NO_2^- y la segunda, para determinar los miliequivalente de KMnO_4 remanente luego de oxidar el NO_2^- a NO_3^- , según la reacción:



Las dos valoraciones representan un tiempo total de análisis igual a 20 min. La Figura 1 muestra curvas de titulación potenciométrica típicas obtenidas con el electrodo de Pt vs Ag/AgCl. Los potenciales leídos para los pares redox involucrados en la valoración de la solución de KMnO_4 con $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, antes (Fig. 1a) y después (Fig. 1b) de ocurrir la reacción del NO_2^- con el MnO_4^- , poseen valores alrededor de 1250 y 900 mV para $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ y $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}/\text{CO}_2$, respectivamente. Los saltos de potencial cercanos a 500 mV en la región del punto final indican la buena respuesta y sensibilidad del sensor ante estas reacciones redox. Sin embargo, los valores de potencial fuera del punto final son fluctuantes; posiblemente debido a los cambios que ocurren en el potencial del electrodo de referencia a las temperaturas que se realizaron las titulaciones ($80 \pm 10^\circ\text{C}$). Las fluctuaciones de potencial oscilaron con diferencias entre 4 y 9 mV; las cuales pueden aceptarse, ya que teóricamente un electrodo de referencia de segunda clase funciona con oscila-

ciones permitidas de $\pm 5 \text{ mV}$ [7] cuando se somete a cambios de temperatura. Debe mencionarse que la celda usada para la titulación fue de un solo compartimiento y la misma se mantuvo entre $80 \pm 10^\circ\text{C}$, durante toda la reacción, con el objeto de lograr la oxidación completa del $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y en consecuencia, obtener los saltos de potencial encontrados en el punto final. Las fluctuaciones de potencial se corrigieron cambiando el reductor $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ por FAS, como puede observarse en la Figura 2, ya que en su reacción con el KMnO_4 no se requiere calentamiento y la misma se efectuó a temperatura del laboratorio ($23 \pm 2^\circ\text{C}$). Sin embargo, como el FAS es lentamente oxidado por el oxígeno y en consecuencia no es un patrón primario, la titulación de la solución madre de NO_2^- consta en este caso de tres titulaciones potenciométricas, las cuales son: a) valoración de la solución de FAS con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ b) Valoración de la solución de KMnO_4 original con la solución patrón secundario FAS y c) Valoración del remanente de KMnO_4 con FAS después de oxidar NO_2^- a NO_3^- , el tiempo de análisis fue de 30 min para conocer la concentración de la solución madre de NO_2^- . Los saltos de potencial en las titulaciones de este tipo (Figura 2) alcanzaron hasta 500 mV, lo cual indica que son reacciones completas. Como las reacciones de $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{2+}$ y $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ no ocurren de mol a mol, el punto final no es simétrico y, por lo tanto el volumen del punto final debe obtenerse con el correspondiente máximo valor de potencial durante el salto de potencial. Con el objeto de demostrar el error al

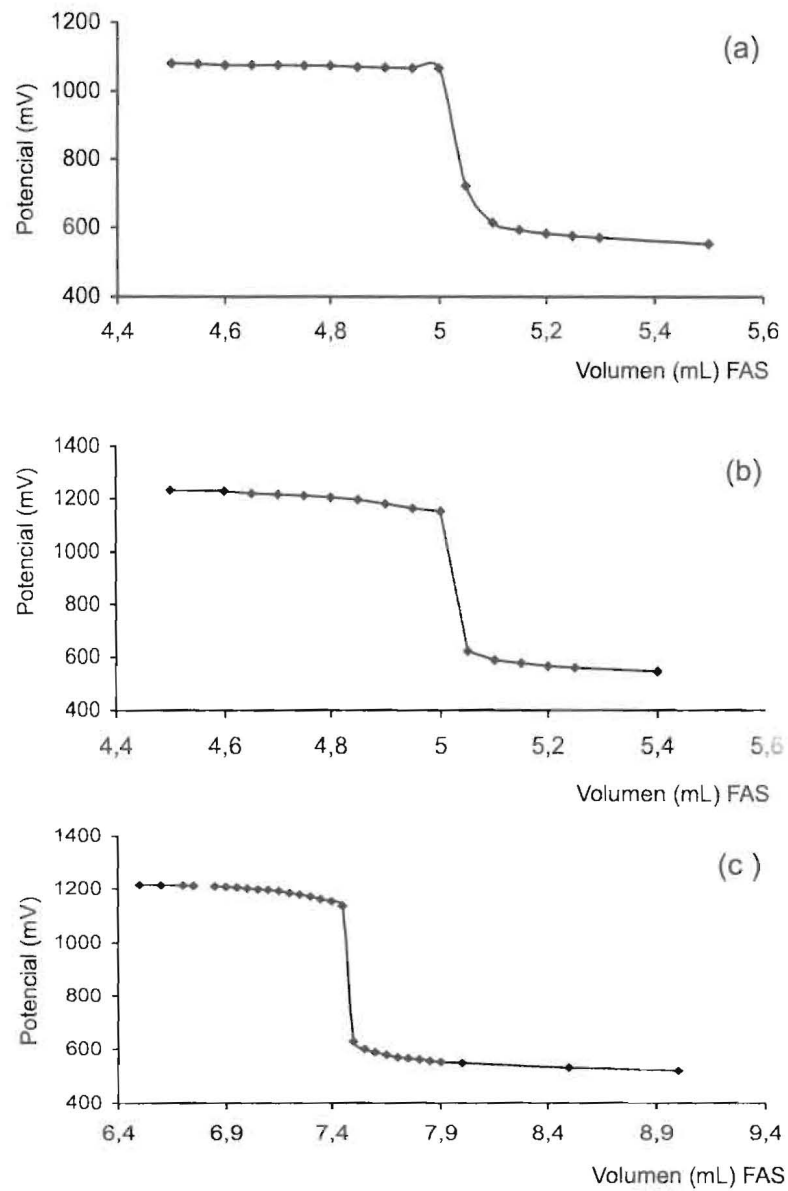


Figura 2. Curvas de titulación potenciométrica para la valoración de la solución madre de Nitrito de $\approx 125 \text{ mg N-NO}_2^-/\text{L}$ a) Valoración del FAS con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0.050 N. b) Valoración de KMnO_4 con FAS. c) Valoración del remanente de KMnO_4 , después de oxidar NO_2^- a NO_3^- con FAS.

asumir el punto final de la titulación obtenido de esta manera, se acostumbra tomar como un valor real el valor del potencial en el punto de equivalencia; el cual se calcula a partir de los potenciales estándar de las semirreacciones involucradas. También se puede utilizar en el cálculo el valor de los potenciales formales, cuando estos son conocidos, de las semirreacciones involucradas a objeto de obtener un valor del potencial del punto de equivalencia más cercano a los parámetros ex-

perimentales usados. El potencial en el punto de equivalencia se asume como un valor real debido a que su definición se basa en una reacción 100% completa. Por ejemplo, al analizar el valor máximo de potencial leído durante el salto de potencial en 6 titulaciones ($n=6$) de $\text{Fe}^{+2} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ y de $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{+2}$ inicial y remanente, se obtuvieron valores de 1056 ± 73 , 1187 ± 66 y 1157 ± 88 mV, respectivamente. Cuando estos valores se comparan con los de los potenciales en el punto de

equivalencia, los cuales son 954 y 1130 mV para las reacciones de $\text{Fe}^{+2} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ y $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{+2}$, respectivamente; se puede demostrar que la aproximación es válida con un error inferior al 11%. Esta aseveración cobra importancia si se considera que los valores teóricos se calcularon utilizando potenciales estándar. En todas las titulaciones el potencial exhibido antes de iniciar el proceso, fue superior a 1200 mV.

Estos resultados demuestran la validez de las titulaciones potenciométricas aplicadas a las reacciones redox rápidas de $\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{O}_4^{=}$, $\text{MnO}_4^- + \text{Fe}^{+2}$ y $\text{Fe}^{+2} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$. Cuando estas titulaciones se realizan por colorimetría, utilizando indicador de cambio de color, para las valoraciones de Fe^{+2} con $\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$ o el cambio de color del $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{++}$, el tiempo total del análisis se extiende a 1 y 1,5 h cuando se utiliza $\text{C}_2\text{O}_4^{=}$ o FAS como reductor, respectivamente. Lo cual indica una ganancia en tiempo de análisis de al menos 30 min, cuando se aplica la metodología desarrollada en este trabajo, para conocer la concentración de la solución de NO_2^- . Al valorar por potenciometría una solución recién preparada aproximadamente 125 mg N- NO_2^-/L por las dos reacciones redox antes mencionadas, y por detección colorimétrica del punto final, se obtuvieron los resultados promedio mostrados en la Tabla 1, donde puede observarse que todos los valores encontrados, a excepción de los procedentes de la valoración colorimétrica con $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$, son inferiores a 125 mg N- NO_2^-/L ; como era de esperarse si se considera el peso de NaNO_2 utilizado (0,6161 g), ya que por tratarse de un reactivo que no es patrón primario, al manipular el mismo para pesarlo puede ser parcialmente oxidado por el oxígeno del aire. La valoración potenciométrica con $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ exhibió resultados de menor precisión que los otros valores obtenidos en la titula-

ción, posiblemente debido a las variaciones de temperatura entre las repeticiones de las titulaciones. Con base en estos resultados se puede concluir que el $\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$ produce valores de N- NO_2^- más dispersos que los obtenidos utilizando FAS.

La concentración de N- NO_2^- obtenida por titulación potenciométrica y colorimétrica, utilizando FAS como titulante, no son significativamente diferentes ($t_{\text{cal}} < t_{\text{crit}} = 1,64 < 2,23$ para $\nu = 10$) con una probabilidad del 95%. El valor de t_{cal} se obtuvo [9] a partir de:

$$t_{\text{cal}} = \frac{|\bar{X}_p - \bar{X}_c|}{S_c} \sqrt{\left(\frac{1}{n_p} + \frac{1}{n_c}\right)}$$

donde:

\bar{X}_p = media muestral potenciométrica

\bar{X}_c = media muestral colorimétrica

S_c = desviación estándar combinada

n_p = tamaño de la muestra potenciométrica

n_c = tamaño de la muestra colorimétrica

Como consecuencia de la ausencia de subjetividad para apreciar cambio de color, disminución del tiempo de análisis, y de la semejanza significativa entre los valores de la concentración de la solución de nitrito obtenida por titulación potenciométrica con respecto a la colorimétrica, se continuó trabajando con la primera titulación mencionada y FAS como titulante.

La disminución típica en la concentración de la solución de $121,7 \pm 2,9$ mg N- NO_2^-/L en función del tiempo fueron de 8, 12 y 18 mg/L al cabo de 1,5, 2,0 y 2,5 meses, respectivamente. Estos valores demuestran la oxidación apreciable de NO_2^- . Si se tiene en consideración los niveles de $\text{NO}_2^- + \text{NO}_3^-$ permitidos en descargas de

Tabla 1
Concentración promedio(mg/L) encontrada (n=6) en la valoración de una solución $\cong 125$ mg N- NO_2^-/L , $t_{\text{crit}} = 2,23$ [8]

Titulante	mg N- NO_2^-/L		t_{cal}
	V.Potenciométrica	V.Colorimétrica	
$\text{C}_2\text{O}_4\text{Na}_2$	$120,8 \pm 10,6$	$128,9 \pm 1,0$	-
FAS	$121,7 \pm 2,9$	$119,4 \pm 1,0$	1,64

-no se le aplicó tratamiento estadístico.

cuerpos de agua (10 mg/L) y se continúa usando la solución madre de NO_2^- sin valoración previa, se podría incurrir en errores por exceso de hasta 20%, al reportar resultados en cuyo cálculo se ha mantenido la concentración de la solución madre de NO_2^- como 125 mg/L, en este ejemplo particular. Este error de análisis se refleja en la toma de decisión final sobre la descarga del efluente.

Conclusiones

La implantación de la titulación potenciométrica para valorar soluciones madre de NO_2^- cercanas a 125 mg N- NO_2^- /L, además de proporcionar buena precisión al análisis de NO_2^- , y de NO_3^- como NO_2^- , disminuye el tiempo de la titulación hasta tres veces cuando se usa FAS como reductor con respecto a la titulación colorimétrica recomendada en el "Standard Method" de calidad de agua.

Agradecimiento

Este trabajo se realizó en el laboratorio Ambiental del ICLAM, laboratorio acreditado con la Norma COVENIN 2534 ISO-GUIA 25.

Referencias Bibliográficas

1. Daniel, Anne; Birot, Dominique; Blain, Stephane; Treguar, Paul; Leide, Bernard; Menut, Eric "A Submersible flow- injection analyzer for the in-situ determination of nitrite and nitrate in coastal waters. Mar. Chem. 1995, 51(1), 67-77.
2. Higuchi, Keiro and Motomizu, Shoji "Flow-injection spectrophotometric determination of nitrite and nitrate in biological samples". Anal. Sci, 1999, 15(2), 129-134.
3. Cox R.D. "Determination of nitrate and nitrite at the parts per billion level by chemiluminescence", Anal.Chem, 52(1980) 332- 338.
4. Gaceta Oficial de la República de Venezuela No. 5021 extraordinario, 18/12/95. (Año CXXIII-Mes III)
5. Berke N., Dallaire M., Hicks M. "Effect of calcium nitrite on the corrosion fatigue of steel reinforcing in cracked concrete" Corrosion 91. NACE. Paper 550. March 1991.
6. American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA) and Water Environment Federation (WEF). Standard methods for the examination of water and wastewater. 19th Edition. Washington DC, U.S.A. (1995) 4-127.
7. Karl Camman. "Working with Ion-Selective Electrodes-Chemical laboratory practice", Springer-Verlag, N.Y, U.S.A, 1979, pg.45.
8. Douglas C. Montgomery, "Diseño y Análisis de Experimentos", Grupo Editorial Iberoamérica, S.A de C.V. México. 1991. pg. 540.
9. Peter C. Meier, Richard E. Zünd. "Statistical Methods in Analytical Chemistry". John Wiley & Sons, Inc. N.Y. U.S.A. 1993. pg. 39.

Recibido el 9 de Octubre de 2000

En forma revisada el 13 de Septiembre de 2001