



**UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
LABORATORIO DE ANÁLISIS INSTRUMENTAL**

**TÉCNICAS ELECTROANALÍTICAS
Parte II
VOLTAMPEROMETRÍA**

**Prof. Reynaldo Ortíz R.
Profa. Yris Martínez
Prof. Ricardo Hernández**

Mérida – 2006

VOLTAMETRÍA

Introducción

La voltametría comprende un grupo técnicas electroquímicas que se basan en la respuesta corriente-potencial de un electrodo polarizable en la solución que se analiza. Para asegurar la polarización de este electrodo, generalmente sus dimensiones son reducidas. En estas técnicas, se estudian los cambios de corriente, como una función del potencial aplicado a través de la celda electrolítica. El proceso involucra la electrólisis de una o más especies electroactivas, el cual comprende: reacción de la especie electroactiva en el electrodo y mecanismo de transferencia de masa. Estos últimos pueden ser por migración (movimiento de especies por diferencia de carga), convección (movimiento de la materia por cambios físicos) y difusión (movimiento de las especies por gradiente de concentración). En la mayoría de los casos, la electrólisis se efectúa bajo condiciones tales, que la difusión sea el proceso fundamental en el transporte de la especie electroactiva; la migración y la convección se minimizan por la adición de un exceso de electrolito soporte y evitando el movimiento de agitación y gradientes de temperatura.

Históricamente, la voltametría se desarrolló del descubrimiento de la polarografía por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky en 1922. Más adelante Matherson y Nichols desarrollaron los métodos de barrido rápido de potencial, técnicas (voltametría de barrido lineal y cíclica) que fueron descritas teóricamente por Randles y Sevcik ; este avance constituye un paso importante en la evolución de estos métodos electroanalíticos. Actualmente se han desarrollado numerosas técnicas voltamétricas de alta sensibilidad, que tiene cada día mayor campo de aplicación en las diversas áreas de la ciencia y la tecnología.

Voltametría Cíclica (Vc)

En la voltametría cíclica, la variación de potencial en un electrodo estacionario colocado en una disolución no agitada está provocada por una señal de forma triangular, tal como se muestra en la figura 2.1.

El potencial se varía linealmente desde E_0 hasta E_f , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original E_0 , este ciclo de excitación puede ser repetido cuantas veces lo requiera la experiencia. Los potenciales a los que tiene lugar la inversión se llaman potenciales de cambio. El intervalo de potenciales de cambio elegido para un experimento dado, es aquel en el que tiene lugar la oxidación o reducción controlada por difusión de una o más especies. Dependiendo del tipo de estudio, la dirección del barrido inicial puede ser negativa o positiva.

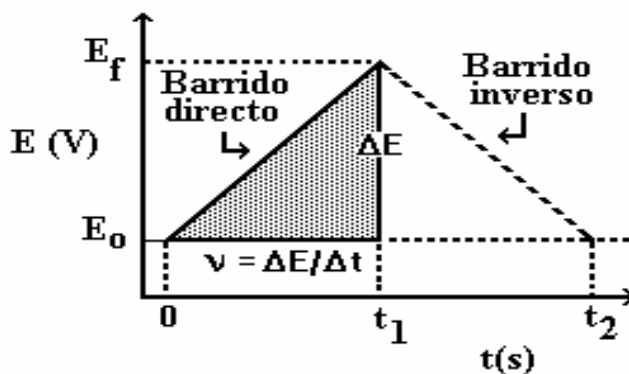
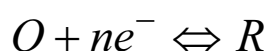


Figura 2.1.- Señal de excitación en VC

Cuando se utiliza la voltametría cíclica para estudiar un sistema por primera vez es usual comenzar a llevar a cabo experimentos cualitativos con la finalidad de conocer al mismo, procediendo luego con los semi-cuantitativos y finalmente cuantitativos para poder así obtener los parámetros cinéticos de interés. En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltamperogramas en un amplio rango de velocidades de barrido (v) e intervalos de potencial. Comúnmente, en los voltamperogramas hay una cierta cantidad de picos y por medio de la variación de las velocidades de barrido e intervalos de potencial podemos observar como estos aparecen y desaparecen, notando las diferencias que existen entre el primer y los barridos subsecuentes se determina cómo los procesos representados por los picos están relacionados, al mismo tiempo que de la dependencia de la velocidad de barrido y amplitud del pico explica el papel de la adsorción, difusión y reacciones químicas acopladas dentro del proceso en estudio.

Reacciones Reversibles

El estudio de las reacciones reversibles por voltametría cíclica es el primer tipo de reacción que estudiaremos, por ser una de las más simples. La reacción está descrita según la ecuación 2.1 y para el análisis se asume que solo O está presente en solución.



La figura 2.2 muestra la respuesta típica para una voltametría cíclica del sistema reversible mencionado, en la cual se indican los distintos parámetros que nos pueden dar información importante acerca del proceso: potencial del pico catódico (E_{pC}), potencial del pico anódico (E_{pA}), intensidad del pico catódico (I_{pC}) e intensidad del pico anódico (I_{pA}).

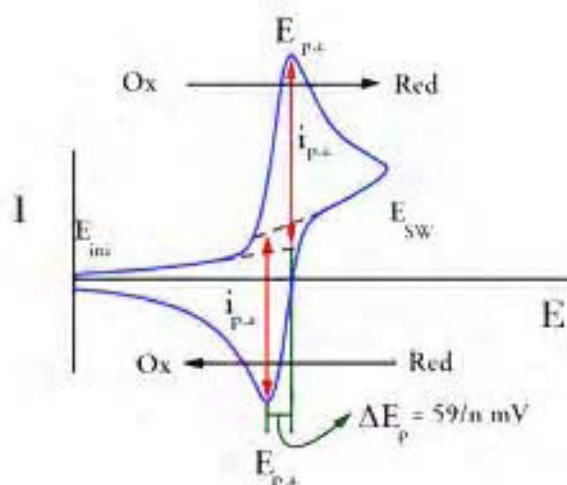


Figura 2.2.- Voltagrama cíclico para una reacción reversible

Para comprender la forma de este voltagrama es necesario considerar la concentración de O como una función del potencial. Al principio no se observa intensidad de corriente entre los potenciales de 0 y menos de 0,1 V aproximadamente, ya que no hay especies reducibles u oxidables en este intervalo de potencial. Cuando el potencial toma el valor de un poco menos de 0,1 V se desarrolla una intensidad catódica debida a la reducción de O según 2.1, luego se puede observar un rápido aumento de la intensidad en la medida que la concentración de O cerca de la superficie del electrodo disminuye. La intensidad del pico es debida a dos componentes: una es la intensidad inicial necesaria para ajustar la concentración superficial de reactivo a su

concentración de equilibrio dada por la ecuación de Nernst y la segunda es la intensidad controlada por difusión. La primera intensidad disminuye rápidamente a medida que la capa de difusión se extiende hacia el exterior de la superficie del electrodo. La intensidad anódica resulta de la reoxidación de R que se ha acumulado cerca de la superficie del electrodo durante el barrido inverso. Esta intensidad anódica da un pico y después disminuye a medida que se consume R en la reacción anódica.

La ecuación matemática que cuantifica la intensidad máxima (ecuación 2.2), es la ecuación de Randles-Sevcik, y a 25 °C se escribe como:

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} C_O D^{1/2} \nu^{1/2}$$

donde I_p es la densidad de corriente pico en A.cm⁻², D es el coeficiente de difusión en cm².s⁻¹, ν es la velocidad de barrido en V.s⁻¹ y C_O es la concentración de la especie O en mol.cm⁻³. Como podemos ver la densidad de corriente pico es proporcional a: la concentración de la especie electroactiva, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y al coeficiente de difusión.

Reacciones Irreversibles

En el caso de los sistemas reversibles discutidos anteriormente, la velocidad de la transferencia de electrones es más grande que la velocidad del transporte de masa, y el equilibrio de Nernst siempre se mantiene en la superficie del electrodo. Cuando la velocidad de transferencia de electrones es incapaz de mantener este equilibrio en el electrodo la forma del voltograma cíclico toma algunos cambios. La figura 2.4 muestra un ejemplo de tal sistema. A bajas velocidades de barrido la transferencia de electrones predomina sobre la transferencia de masa y el voltograma registrado es como el de un proceso reversible. Sin embargo mientras la velocidad de barrido aumenta, la velocidad del transporte de masa incrementa y llega a ser comparable con la de transferencia de electrones; entonces el efecto a notar en los voltogramas es la separación de los picos anódicos y catódicos

Realizando el mismo tratamiento hecho para los sistemas reversibles se puede obtener la ecuación matemática que explica la forma del voltograma cíclico en los sistemas irreversibles a 25 °C

$$I_p = -(2,99 \times 10^5) n(\alpha_C n_\alpha)^{1/2} C_O D^{1/2} \nu^{1/2}$$

Donde $n\alpha$ es el número de electrones transferidos en el paso determinante de la reacción. Así como en el sistema reversible, la densidad de corriente pico depende de: la concentración, la raíz cuadrada de la velocidad de barrido y ahora de un nuevo término, el coeficiente de transferencia α_C .

Voltametría De Barrido Lineal (V.B.L.)

En la voltametría de barrido lineal se aplica al electrodo de trabajo una función potencial que varía linealmente con el tiempo según la siguiente ecuación.

$$E = E_i + \nu t$$

Donde :

E_i = potencial inicial; ν = Velocidad de barrido del potencial

La función potencial aplicada al electrodo de trabajo es en forma de rampa fig. 2.5a, la cual cambia relativamente rápido (> 10 mV/s), midiéndose la corriente resultante como una función

del potencial aplicado fig. 5b. El sistema es estático, siendo el transporte de masa resultado de un proceso difusional.

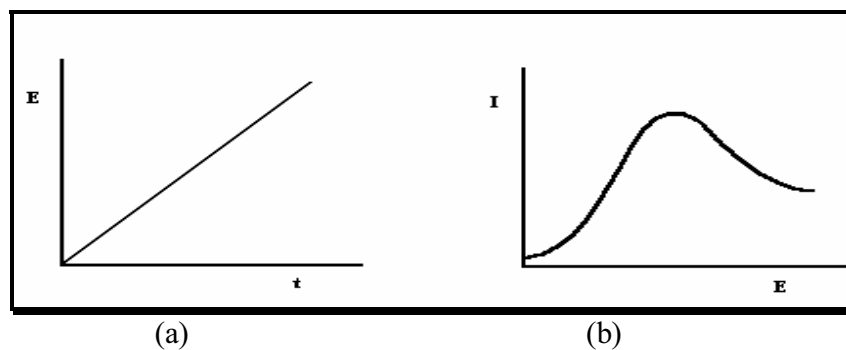


Figura. 2. - a) Función de Onda Aplicada. b) Respuesta a la perturbación.

Voltimetría De Pulso Diferencial (VPD)

La voltimetría de pulso diferencial (VPD), es una de las técnicas electroanalíticas que alcanzó una gran popularidad a partir de 1970. Así también la voltimetría de Despojo basada en la VPD. En esta técnica, la forma de la onda en la señal de excitación, consiste en una serie de pulsos a manera de escalera, donde el potencial de base aumenta gradualmente en pequeños intervalos entre 10 y 100 mV (ancho de pulso= ΔE_s). La amplitud de pulso ΔE_p , se mantiene constante con respecto al potencial de base Figura 3.

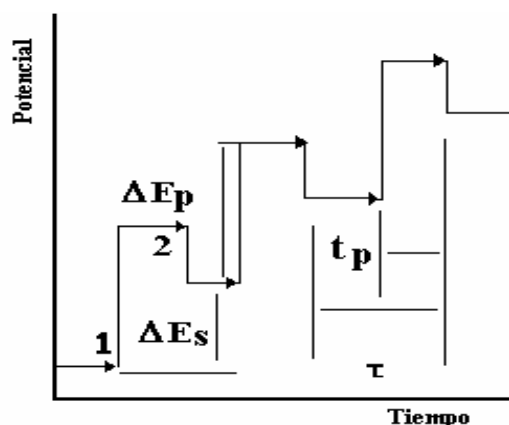


Figura 3. Señal de excitación aplicada en VPD

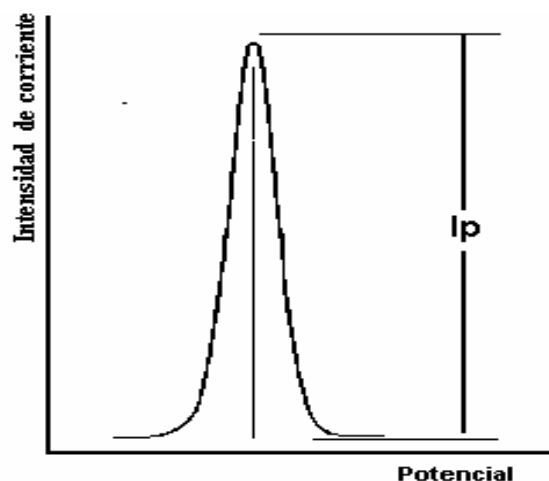


Figura 4. Respuesta típica en VPD

La corriente resultante del proceso electroquímico se mide justo antes de la aplicación del pulso (1) y al final de la aplicación del mismo, de esta manera al graficar la diferencia de corrientes obtenidas ($I_1 - I_2$) en función del potencial aplicado (usualmente el potencial en 1), se obtienen respuestas típicas como la mostrada en la figura 2.7, donde la intensidad máxima de corriente (I_p) es proporcional a la concentración de especies reactantes, según Parry y Osteryoung :

$$I_p = \frac{nFACD^{1/2}(1-\theta)}{\pi^{1/2}(\tau' - \tau)^{1/2}(1+\theta)}$$

Donde:

n = número de electrones transferidos. (equiv./mol)

F = número de faraday. (96500 C/equiv.)

A = área del electrodo. (cm²)

C = concentración de la especie electroactiva. (mol/cm³)

D = coeficiente de difusión

τ' = primer tiempo de muestreo de corriente.

τ = Segundo tiempo de muestreo de corriente.

$\theta = \exp nF (\Delta E_p) / 2RT$

y el potencial de pico corresponde a :

$E_p = E_{1/2} - (\Delta E_p/2)$

Donde $E_{1/2}$ corresponde al, potencial de media onda de la onda en polarografía CD.

Mediante la voltametría de pulso diferencia se logran eliminar ciertas diferencias de la técnica de voltamétrica ya que:

1) los valores de corriente solamente se miden al final del periodo,

2) el se maximiza mediante el uso de un pulso de potencial,

3) se pueden discriminar entre las corrientes de carga y las faradaicas y

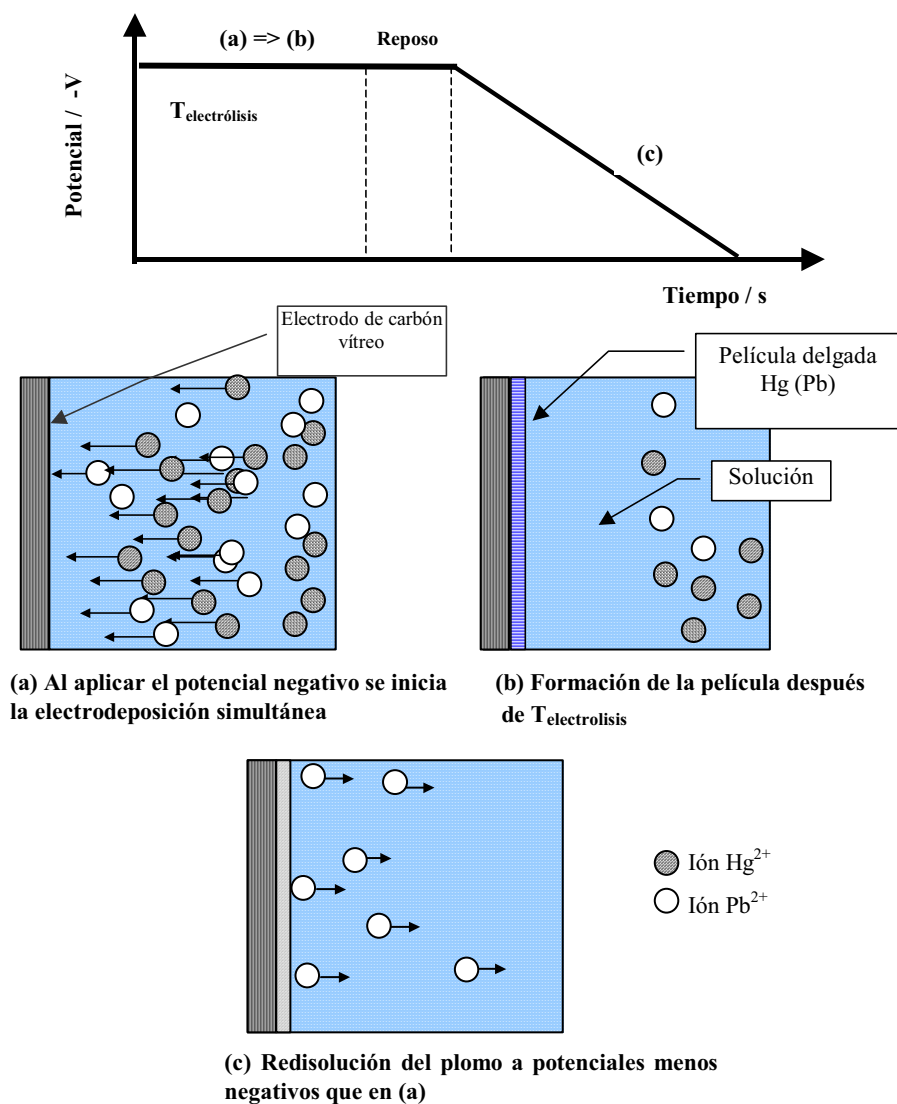
4) se elimina la mayor parte de la corriente C.D. de fondo.

Como resultado se logra mediante esta técnica una alta sensibilidad y limites detección entre $1 \cdot 10^{-7}$ y 10^{-8} M.

Voltametría De Redisolución

La aplicación, en análisis químico, de la gota colgante de mercurio y de películas de mercurio depositadas sobre diferentes substratos ha sido bastante explorada en los últimos años. Sin embargo, el uso de esos electrodos en análisis industriales de rutina se ha visto poco favorecido debido, principalmente, a la baja sensibilidad de la gota colgante y a la pobre resolución que ésta presenta en los casos de ondas polarográficas cercanas.

El mercurio depositado sobre diferentes substratos mejora la sensibilidad y exhibe una excelente resolución, pero la reproducibilidad de los resultados es aún menor que la gota colgante. La baja reproducibilidad está relacionada con la dificultad de preparar películas de mercurio con espesores uniformes y reproducibles y, aún más difícil es preservar la película en su estado activo por cierto tiempo. Por otra parte, los materiales utilizados como substratos presentan ciertos inconvenientes; el platino y el níquel, por ejemplo tienen superficies cubiertas de óxidos fuertemente adheridos y bajo potencial para la evolución de hidrógeno. En este sentido, el *carbón vítreo* ha sido un material de frecuente uso dado que es un material duro, de alta conductividad eléctrica, alto potencial para la evolución de hidrógeno y gran inactividad química. Es así que el mercurio ha sido depositado por electroreducción a partir de una solución de este ión metálico ofreciendo excelentes resultados. Asimismo, la película de mercurio es fácilmente removible de la superficie de carbón al frotar con un paño limpio o mejor aún, el mercurio puede ser despojado o redisoluto en la misma solución pudiendo constituirse en un estándar interno.



Representación esquemática de la formación de la película de Hg más analito y la redisolución de este último

En esta práctica se va a llevar a cabo la electrodeposición simultánea del mercurio con la(s) traza(s) metálicas que constituyen el analito. Los iones mercurio son añadidos previamente a la muestra en forma de nitrato de mercurio. El potencial aplicado al electrodo debe ser lo suficientemente negativo como para que los iones metálicos que constituyen el analito, y el mercurio, se reduzcan a sus estados metálicos. Si el intervalo de tiempo durante el cual se aplica el potencial de reducción se mantiene constante, se formará una película de mercurio de un espesor aproximadamente constante (0,001 - 0,01 μm), en la cual se encontrarán disueltos los metales que se están analizando. La aplicación de un potencial de oxidación lo suficientemente positivo como para oxidar los metales disueltos en el mercurio permite redissolverlos originando "picos de redisolución" a potenciales característicos; cuyas corrientes son directamente proporcionales a la concentración de la especie.

Con la técnica de despojo o redisolución (Stripping) es posible alcanzar sensibilidades de hasta 10^{-10} M. Para aumentar la intensidad de la señal se pueden variar parámetros como:

- a. Tamaño del electrodo de trabajo,
- b. Tiempo de electrólisis,
- c. Agitación,
- d. Potencial de electrólisis,
- e. Barrido de potenciales y
- f. Modo de adquisición de datos:
 - ✓ Clásico,
 - ✓ pulso diferencial u
 - ✓ onda cuadrada (DC, DP, SQW).

Sin embargo, dado que más de un metal puede depositarse durante la etapa de electrólisis, dependiendo de la composición de la muestra, la formación de compuestos intermetálicos constituye una interferencia importante debido a que las aleaciones formadas se comportan como un compuesto químico con características particulares y no se redisuelve de igual forma que el metal puro.

Los compuestos intermetálicos son aleaciones de dos o más metales en proporciones definidas, las cuales constituyen un nuevo compuesto químico. El compuesto resultante es químicamente diferente a sus dos metales constituyentes; lo cual puede presentarse como una ventaja o un inconveniente, dependiendo del fin último de la aleación. Un ejemplo común es el de la cementita o carburo de hierro (Fe_3C), comúnmente presente en los aceros. Una aleación con dos componentes se denomina aleación binaria; mientras una con tres será ternaria y una con cuatro cuaternaria.

Los compuestos intermetálicos han dado lugar al desarrollo de varios materiales novedosos; por ejemplo, el material de almacenaje de hidrógeno en las baterías de níquel-hidruro de metal. Otro ejemplo lo constituyen las super-aleaciones a base de níquel y los diferentes aluminuros de titanio; empleados en la fabricación de turbinas.

Sección Experimental

Instrumentación

- ✓ Potenciostato PAR 363
- ✓ Registrador X-Y
- ✓ Electrodo de trabajo: Grafito o Carbón Vítreo
- ✓ Electrodo de Referencia: Ag/ AgCl (KCl sat.)
- ✓ Electrodo Secundario: Pt.

Reactivos:

- ✓ Ácido nítrico o sustitúyalo por ácido sulfúrico
- ✓ Ácido ascórbico

Preparación de Soluciones

Electrolito: (Solución 1) Como su electrolito soporte será HNO₃ y KNO₃ es necesario que prepare 250 mL de una solución de misma cuya concentración sea 0,1 M en cada uno.

Muestra: (Solución 2) Diluya una cantidad conocida de jugo de fruta (50 mL) hasta 100 mL con agua ultrapura y asegurándose de agregar suficiente HNO₃ concentrado (o KNO₃) para que la concentración de este último sea 0,1 M.

Nota: Dado que la Vitamina C se oxida fácilmente, estas soluciones deben resguardarse de la luz y usarse a la brevedad posible durante la sesión de laboratorio.

De acuerdo a resultados anteriormente obtenidos en este laboratorio la pastilla de vitamina C efervescente, proporciona mejores resultados.

Si trabaja con vitamina C en pastillas disuelva esta en 25 ml de solución de la solución 1 y enrase a 100ml con la misma solución.

Una determinación alternativa podría hacerse sustituyendo la vitamina C por aspirina, para determinar en este caso ácido acetilsalicílico, pero recuerde que este tiene diferentes propiedades, específicamente su solubilidad es diferente, por lo cual debiera considerar un cambio de solvente y dejar un tiempo prudencial para extraer el ácido acetilsalicílico y filtrar la solución para eliminar residuos.

Patrón de Ácido Ascórbico: (Solución 3) Pese exactamente cerca 0.50 g de ácido ascórbico puro y transfiera a un vaso de precipitados y disuélvalo en la menor cantidad posible de la solución 1 previamente preparada. Transfiera esta solución concentrada a un frasco volumétrico de 100 mL y enrase con la solución 1

Curva de adición estándar:

Prepare una serie de soluciones que contengan un volumen fijo de muestra con volúmenes crecientes añadidos de patrón de ácido ascórbico y enrase hasta un volumen final de 25 mL con el volumen suficiente de Solución 1 (HNO₃ o KNO₃).

Procedimiento:

- 1.- Realice un voltograma de barrido lineal del blanco (Solución 1) en una amplia ventana de potenciales con el fin de establecer la ventana de trabajo. (Voltograma I)
- 2.- Realice un voltograma (II) de barrido lineal del patrón de ácido ascórbico (Solución 3) con el fin de localizar el potencial de pico de oxidación; repita el procedimiento (Voltograma III) para la muestra (Solución 2)
- 3.- Realice un voltograma (IV-VIII) para cada una de las soluciones que contienen el volumen fijo de muestra de jugo (solución 2) y construya una curva de adición de estándar. Determine la concentración de ácido ascórbico en el jugo.

Práctica VI
VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA
Determinación de metal con electrodo capa fina de mercurio sobre carbón vítreo.

Algunos metales como el cinc y el cobre son elementos esenciales para el organismo y su nivel de concentración máxima tolerable en aguas de consumo humano es de 5,0 y 1,4 mg.l-1 respectivamente. Por el contrario, cadmio y plomo son reconocidos como tóxicos acumulativos y su concentración en aguas de consumo humano no puede ser superior a 5,0 y 5,0 µg.l-1 respectivamente.

Sección Experimental

Instrumental:

- ✓ Analizador Polarográfico EG&G
- ✓ Registrador X-Y
- ✓ Celda Electroquímica de un compartimiento
- ✓ Electrodo de Carbón vítreo, (Trabajo)
- ✓ Electrodo de referencia (Ag/AgCl)
- ✓ Electrodo de Pt. (Contraelectrodo)

Reactivos:

- ✓ 250 ml de una solución 0,1 M de KNO₃
- ✓ 100 ml de una solución de ácido nítrico 0.1M
- ✓ 50 mL de solución 0,01 M de nitrato de mercurio en ácido nítrico 0.1M.
- ✓ 25 ml de una solución estándar de una sal soluble del metal $1,0 \times 10^{-3}$ M de ácido nítrico 0,1 M.
- ✓ 5 soluciones de 25 ml cada una de soluciones patrones con Pb⁺² en un intervalo de concentraciones entre 10^{-6} y 10^{-5} M

Nota: La preparación de la solución de nitrato de mercurio es sólo necesaria si no es suministrada por el instructor. Como alternativa se puede preparar las soluciones utilizando como electrolito soporte, ácido nítrico 0.1M en lugar de KNO₃.

Procedimiento:

Soluciones.

- a. Prepare las soluciones de ácido nítrico, Hg²⁺, y M²⁺
- b. Prepare los patrones de 25 ml y enráselas con la solución de electrolito soporte.

Obtención de los voltamperogramas. Agregue unos 10 mL de la solución de electrolito soporte a la celda para realizar un blanco; un potencial de -0,7 V SCE debe ser aplicado al carbón vítreo por 5 minutos. Inmediatamente después, se le aplica un barrido anódico desde -0,7 hasta 0,1 V SCE a 20 mV/s. Seguidamente, reemplace esta solución por la solución de mayor concentración en plomo y se le aplica nuevamente un potencial de -0,7 V por 5 minutos, el barrido de potencial se lleva a cabo de manera similar al proceso anterior. El potencial pico del plomo se ubica cerca de -0,46 V vs Ag/AgCl. Finalizado cada barrido el electrodo se debe limpiar con un paño de papel suave. Se repite este proceso con cada una de las soluciones de Pb²⁺. La concentración de

Pb^{2+} en la muestra se calcula por la altura o la carga del pico anódico. Para preparar el electrodo de carbón vítreo para otras muestras se necesita únicamente enjuagar con agua y limpiar dos o tres veces el electrodo con un papel suave.

Muestra problema: Prepare una muestra problema de la misma forma como preparó las soluciones patrón. Antes de cada experimento, burbujee la soluciones con argón durante dos minutos para arrastrar el oxígeno presente. Determine la sensibilidad adecuada para el potenciostato y el registrador. Registre cada voltamperograma por triplicado para cada solución. Con los resultados experimentales construya una curva de calibración y determine la concentración de plomo en la muestra problema que le proporcionó el laboratorio. Finalizada la práctica, apagar el equipo, desconectar los electrodos y verter el contenido de la celda y soluciones restantes (ojo! Contiene Hg) en el envase de residuos.

Procedimiento Alternativo. Diseñado para lograr una mejor resolución de los picos de redisolución y para minimizar la cantidad de soluciones de metales pesados que se deben almacenar como desechos al final de la práctica.

Reactivos:

- ✓ 250 ml de una solución de ácido acetato de sodio 0.1M
- ✓ Solución $1,0 \times 10^{-3}$ M de nitrato de mercurio en ácido nítrico 0.1M. (Solicitarla al instructor)
- ✓ 25 ml de una solución estándar de nitrato de plomo, sulfato de plomo o acetato de plomo $1,0 \times 10^{-3}$ M en acetato de sodio 0,1 M.
- ✓ 5 soluciones de 25 ml cada una de soluciones patrones del metal (M^{+2}) en un intervalo de concentraciones entre 10^{-6} y 10^{-5} M
- ✓ Soluciones estándar de varios metales.

Procedimiento:

Preparación de soluciones.

1. Prepare la solución de acetato de sodio y a partir de esta prepare las 5 soluciones de 25 ml cada una del patrón del metal.
2. Preparación de las soluciones para la curva de calibración estándar. Prepare 25 mL de solución estándar del metal 1×10^{-3} M con la sal del metal seleccionada. Seguidamente, efectúe las diluciones necesarias para preparar las cinco soluciones de metal necesarias para la curva de calibración.

Preparación del blanco: Tome un mililitro de la solución de nitrato de mercurio e introdúzcalo en la celda. Seguidamente tome 9 ml de la solución del electrolito de soporte y añádalos a la celda para completar un volumen final de 10 mL.

Obtención de la data para la curva de calibración. Configure el potenciostato con los siguientes parámetros:

- a. Ventana de potenciales: desde -1,4 hasta +0,6 V vs Ag/AgCl
- b. Velocidad de barrido: 20 mV/s
- c. Rango en corriente: 1 mA
- d. Tiempo de purga: 30 s c/Ar o N_2
- e. Tiempo de deposición (electrolisis): 30 s
- f. Tiempo de reposo: 15 s
- g. Para modo de pulso diferencial: Altura de pulso 25 mV

Una vez establecidos los parámetros anteriores proceda a correr al menos tres voltamogramas del blanco; a partir de estos determinará el ruido de fondo. Deseche la solución del blanco (contiene Hg^{2+}) y tome 9 ml de la solución más diluida del patrón de plomo e introdúzcalos en la celda. Agregue 1 mL de la solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ y obtenga al menos tres voltamogramas de esta solución. Repita esta operación con cada una de las soluciones del patrón.

Muestra problema:

Prepare la muestra problema de la misma forma como preparó las soluciones patrón. Antes de cada experimento, burbujee la soluciones con el gas inerte durante el tiempo de purga establecido, para arrastrar el oxígeno presente. Determine la sensibilidad adecuada (rango de corriente) y registre un voltograma por triplicado para la solución. Con estos resultados experimentales construya una curva de calibración y determine la concentración del metal en la muestra problema que le proporcionó el laboratorio.

Determinación de la resolución y de los efectos interferentes entre metales:

Lave bien la celda y los electrodos. Tome un mililitro de la solución de nitrato de mercurio e introdúzcalo en la celda. Seguidamente tome 9 ml de la solución del electrolito de soporte y añádalos a la celda para completar un volumen final de 10 mL.

Agregue una gota de una de las soluciones de los metales asignados, inicie la agitación y la purga. Con el programa de voltaje empleado anteriormente realice la deposición y la redisolución del metal disuelto. Ahora, agregue una gota de otra solución y repita el experimento. Repita este procedimiento con cada una de las soluciones asignadas. Anote sus observaciones y explique lo observado.

Finalizada la práctica, apague el equipo, desconecte los electrodos y vierta el contenido de la celda (Contiene Hg^{2+}) en el envase de residuos, deseche las soluciones restantes y lave todo el material.

Practica VII
VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA

Determinación de plomo y zinc con electrodo de capa fina de mercurio sobre carbón vítreo

En este experimento se podrá determinar las concentraciones de Plomo y Zinc en una muestra de agua en presencia de otros metales. En este caso el método experimental a seguir para determinar la concentración de estos metales, es el método gráfico de adiciones de estándar.

Obtenga de la literatura el potencial de media onda para Pb^{+2} y Zn^{+2}

Instrumental:

- ✓ Analizador Polarográfico EG&G
- ✓ Registrador X-Y
- ✓ Celda Electroquímica de un compartimiento
- ✓ Electrodo de Carbón vítreo, (Trabajo)
- ✓ Electrodo de referencia (Ag/AgCl)
- ✓ Electrodo de Pt. (Contraelectrodo)

Parte A:

Preparación de soluciones patrón y estándares

- a. *Solución 1.* Prepare 250 ml de KNO_3 0.1M en agua ultra pura. (Agregue antes de enrasar 2,5 ml de nitrato de mercurio 0,01M - solicítela al instructor) Utilice esta *Solución 1* como disolvente para preparar todas las demás soluciones (constituye el electrolito soporte).
- b. *Solución 2.* Prepare 25 ml de una solución de $Pb(NO_3)_2$ y $Zn(NO_3)_2$ 2×10^{-3} M en 0.1M KNO_3 (*Solución 1*)
- c. Pídale la muestra problema al instructor y prepare la solución correspondiente con una concentración en un orden de magnitud de 10^{-5} M

Obtención de Voltamperogramas y Curvas de Adición de Estándar.

1. Coloque 10ml de la *Solución 1* y desgasifique la solución por 30 segundos. Establezca una ventana de potenciales aproximadamente desde $-1,20V$ SCE hasta $0,65V$. El tiempo de deposición debe ser de 60 segundos; durante este tiempo la agitación debe ser constante. El tiempo de equilibrio puede ser de unos 30 segundos. El rango en corriente debe estar alrededor de 1 mA y la velocidad de barrido 20 mV/seg. En el modo *Differential Pulse Anodic Stripping*, la amplitud de pulso debe ser de 25 mV. Dispuestos los parámetros antes mencionados efectúe las conexiones correspondientes y haga un barrido (blanco). Repita al menos 3 veces.

Nota: En todo caso la deposición debe hacerse bajo agitación controlada de la solución. Una vez que el instrumento cambie a tiempo de equilibrio la agitación debe suspenderse.

2. Lave cuidadosamente la celda y limpie el electrodo y coloque 10ml de la muestra problema y desgasifique la solución. Haga la corrida en las mismas condiciones anteriores.
3. Añada a la solución anterior 0.2ml de la solución estándar, lleve a un volumen final de 11 ml empleando el volumen necesario del electrolito soporte. Desgasifique por 1 minuto y realice la corrida
4. Repita el paso anterior con adiciones sucesivas de 0,20 ml del estándar, (limpiando el electrodo antes de cada corrida) hasta llegar a un volumen total de solución añadida de 1ml (cinco adiciones). En todos los casos el volumen final deberá ser de 11 ml.

Realice los siguientes cálculos

El volumen antes de las adiciones, es considerado volumen inicial y es de 10ml y hay N adiciones de 0,2ml. La grafica a realizar es entonces en el eje de la abscisa: número de adiciones (N) o sea 0,1,2,3,4,5... En la ordenada la respuesta del sistema está dado por $(V_{inic} + NV_{añad})R_n$; donde, R_n es la altura del pico correspondiente, V_{inic} es el volumen inicial(10ml), y $V_{añad}$ es el volumen añadido en cada adición (0,2ml). De aquí se obtiene que: $b = CV_{inic}$ y $m = V_{añad} C$. La gráfica va a tener una pendiente y un intercepto. La concentración deseada la tenemos de:

$$\frac{[bV_{añad}C_{añad}]}{mV_{inic}}$$

Determine la concentración de Pb^{2+} y Zn^{2+} en la muestra desconocida haciendo uso de la grafica. Exprese sus resultados en Molaridad

Parte B:

Curva de Calibración Sencilla

Para realizar la misma experiencia pero a utilizando en este caso diferentes soluciones de concentración conocida que nos permita así encontrar la concentración de una muestra problema a partir de una curva de calibración sencilla se puede preparar 6 soluciones de nitrato de zinc y nitrato de plomo (2×10^{-7} , 4×10^{-7} , 6×10^{-7} , 8×10^{-7} , 2×10^{-6} , 2×10^{-6} M). De igual manera prepare 250 ml de KNO_3 0.1M en agua ultra pura. (Agregue antes de enrasar 2ml de una solución de nitrato de mercurio 0,1M) Utilice esta solución como disolvente para preparar todas las soluciones de la curva de calibración incluyendo la muestra problema. Finalmente proceda a realizar el estudio electroquímico a cada solución.

POLAROGRAFIA

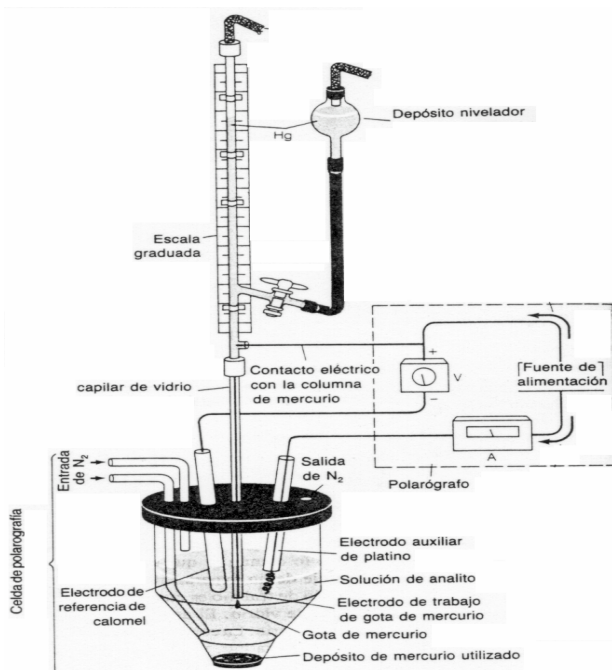
Introducción

La Polarografía no es más que una voltametría de barrido lineal; se diferencia de las técnicas voltamétricas porque en este caso se utiliza un electrodo de goteo de mercurio como electrodo de trabajo. Utilizando un electrodo de gota de mercurio puede trazarse la curva intensidad-potencial cuya altura, después de medida y comparada con una recta de calibrado, por ser proporcional a la concentración de la sustancia que la produce, es empleada para conocer su concentración en solución. La aplicación de este electrodo supone la base de la polarografía, que como ve puede ser considerada como un caso particular de la voltametría.

Esta técnica ha sido utilizada en la determinación cuantitativa de una amplia variedad de especies orgánicas e inorgánicas de interés bioquímico, sin embargo, su uso principal es la determinación de iones metálicos en solución. Generalmente las aplicaciones cuantitativas se basan en la obtención de curvas de calibrado en las que se representan las alturas de pico (intensidad de corriente máxima) en función de la concentración del analito.

Uno de los grandes problemas con que nos encontramos frecuentemente es la no-reproducibilidad de respuesta del electrodo. La intensidad de corriente que recorre un electrodo es función del estado de su superficie y muchas veces las reacciones Electroquímicas dan lugar a depósitos. Estos depósitos alteran la cinética de la reacción electroquímica, dando lugar a cambios en el valor de la intensidad. Estos fenómenos se encuentran preferiblemente en el caso de la utilización de electrodos sólidos. Para disminuir este inconveniente, se utiliza el electrodo de gota de mercurio, constituido por mercurio metálico fluyendo a través de un capilar fino (0.06-0.08 mm de diámetro y 10-15 cm de longitud) que produce una gota donde tiene lugar la reducción, la cual cae y forma instantáneamente una nueva.

El tamaño de la gota depende de la geometría del capilar y de la tensión superficial que se establece entre el mercurio y la solución. La superficie de la gota, que aumenta de valor durante el tiempo de su formación y que además esta en contacto eléctrico con el resto del circuito, es en



definitiva el electrodo de trabajo. Por otra, el tiempo de formación y caída de la gota puede regularse aumentando o disminuyendo la presión hidrostática. El éxito de esta técnica esta en que la superficie del electrodo se renueva cada 6 o 7 segundos, renovación que es la principal responsable de la reproducibilidad de los fenómenos electroquímicos como consecuencia de la difusión de las especies químicas hacia esa gota que aumenta de tamaño con el tiempo. Esta difusión ha dado lugar a un estudio matemático gracias a los trabajos de Ilkovic, que por su dificultad, se simplifica haciendo aproximaciones al suponer un proceso de difusión plana y no esférica como es en realidad. Así la expresión de la corriente límite de difusión según Ilkovic queda:

$$I_d = 607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

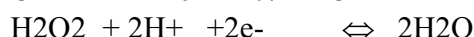
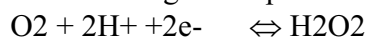
En esta expresión intervienen dos tipos de factores inherentes a la solución como $nD^{1/2}$ (coeficiente de difusión- función de la temperatura expresado en cm^2/s) C (concentración de la sustancia electroactiva en milimoles/l) y factores

relativos al electrodo, tales como $m^2/3$ (masa de mercurio que fluye por unidad de tiempo en mg/s) y $t^{1/6}$ (tiempo de vida de la gota, función de la altura del capilar en s)

Si las características de la gota se mantienen invariables, así como la naturaleza de la solución es proporcional a C , siendo esta relación de proporcionalidad la base de la aplicación analítica de la polarografía.

La polarografía se emplea en medios reductores, ya que la oxidabilidad del mercurio impide la aplicación en medios oxidantes. El empleo de la polarografía es posible gracias a un hecho fundamental: La sobretensión de reducción de los iones H^+ sobre el cátodo de mercurio: Así es posible aplicarla sobre numerosos oxidantes inorgánicos mas frecuentemente cetonas, quinonas, aldehidos, etc. Han sido desarrollados numerosos procedimientos para el análisis de especies individuales y mezclas de compuestos para análisis rutinarios. El rango de concentración optima para estudios de este tipo esta entre 10^{-4} y 10^{-2} M Con cuidados especiales esto puede mejorar.

Como el oxígeno se puede reducir en el electrodo de mercurio (ver reacciones):



Su señal puede enmascarar la señal de interés, por lo cual es de vital importancia burbujear la solución con una gas inerte, antes de realizar cada corrida para remover el oxígeno presente. La formación de máximos polarográficos pueden ocurrir si no se elimina el oxígeno del medio, aunque la formación de estos máximos no son únicos para sistemas con oxígeno y pueden ocurrir con mucha frecuencia, afortunadamente pueden ser eliminados por adicción en pequeñas cantidades (0.005%) de una sustancia conocida como supresor de máximos, como por ejemplo: Gelatina, rojo de metilo y tritón x-100 entre los más comunes.

Ventajas Y Desventajas Del Electrodo De Gota De Mercurio

Este electrodo posee 3 ventajas

El continuo crecimiento de la gota, proporciona una superficie del electrodo nueva en pocos segundos.

La gran activación sobre el potencial para la evolución de hidrogeno por lo cual presenta una ventana de potencial grande para la reducción de iones metálicos.

Con el electrodo de gota de mercurio es posible obtener reproducibilidad en la corriente limite controlado por difusión que esta cuantitativamente relacionado con la concentración de las especies reactantes.

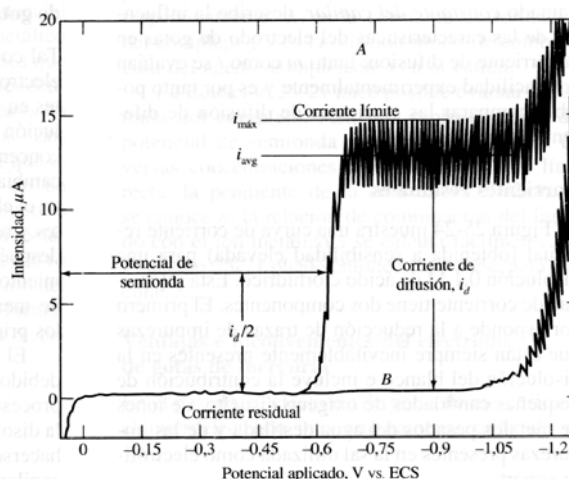
Las desventajas son

El mercurio tiene un uso restringido en estudios de oxidación debido a su bajo potencial de oxidación. (Es fácilmente oxidado)

Limitando su uso como ánodo. A potenciales mayores que 0.4V, tiene lugar la formación de mercurio (I) dando una onda que puede enmascarar las curvas de otras especies oxidables.

La toxicidad del mercurio y la incomodidad de su uso cuando se tapa el capilar.

La corriente residual no faradaica o de carga que limita la sensibilidad del método clásico a concentraciones de aproximadamente 10^{-5} M A concentraciones menores, la corriente



residual es probablemente mayor que la corriente de difusión. Actualmente existen métodos que pueden mejorar esto. La curva corriente potencial obtenida en un polarograma es mostrada en la figura

Siempre es conveniente chequear el funcionamiento del potencióstato realizando primero un experimento con la resistencia interna, lo que a su vez nos permite calibrar los ejes.

Calibración de los ejes.

La calibración del registrador se verifica mediante la aplicación de una señal conocida de un generador. Por ejemplo:

Conecte el eje Y, aplique una señal de 0.1 voltio y mida los centímetros desplazados en este eje. Esto le permitirá calcular la sensibilidad del eje Y. De la misma manera puede efectuarse para el eje X.

Conociendo la sensibilidad del potencióstato (por ejemplo: 100 mA), y el valor de salida máximas del potencióstato (V), la escala en el eje Y será en este caso:

$$\text{Escala(A/cm)} = \frac{\text{Sensibilidad (A)} \times \text{Sensibilidad Eje Y(V)}}{\text{Salida Maxima Potencióstato (V)}}$$

El eje X se calibra según los límites de potencial seleccionados, por ejemplo, para un intervalo de potencial entre 0.0 y 1.0 V vs ERH el desplazamiento en el eje X es de 10 cm, luego cada cm corresponde a 0.1 voltio.

No olvide anotar las condiciones en la que trabaje cada uno de los voltogramas.

PRÁCTICA VIII DETERMINACIÓN DE TRAZAS METÁLICAS MEDIANTE POLAROGRAFIA DC Y DE PULSO DIFERENCIAL

Objetivos:

Aplicar la técnica polarográfica en la identificación simultánea de los elementos presentes en una muestra, mediante el potencial de media onda.

Análisis cuantitativo por comparación de altura de la onda (id) y aplicación de curvas de calibración sencilla.

Estudiar y explicar el efecto del oxígeno en este estudio.

Sección Experimental

Reactivos:

KNO₃

-Zn(NO₃)₂

-Pb(NO₃)₂

Soluciones

Prepare 100 ml de una solución de KNO₃ 0.1M

Luego prepare dos soluciones de 25 ml cada una con una concentración de 1×10^{-2} M de Zn⁺² y Pb⁺²

A partir de esta prepare las siguientes:

10 ml de solución de Zn⁺² y Pb⁺² 6×10^{-5} M

10 ml de solución de Zn⁺² y Pb⁺² 2×10^{-4} M

10 ml de solución de Zn⁺² y Pb⁺² 4×10^{-4} M

10 ml de solución de Zn⁺² y Pb⁺² 6×10^{-4} M

10 ml de solución de Zn⁺² y Pb⁺² 8×10^{-4} M

Todas estas soluciones deben estar diluidas en solución de KNO₃ 0.1M,

Optimización De Los Parámetros Instrumentales

Utilizando la solución de concentración 6×10^{-5} seleccione los parámetros instrumentales, como tamaño de gota, amplitud de pulso, tiempo de goteo, velocidad de barrido entre otros. Un punto de partida puede ser las condiciones siguientes:

Tiempo de goteo: 1 segundo

Amplitud de pulso: 25, 100 mV

Ancho de pulso: 50 ms

Velocidad de barrido: 5mV/s

Antes de realizar la experiencia debe chequear el funcionamiento del potencióstato, registrando la corriente que pasa por la resistencia interna del equipo. (lea el manual del equipo)

Polarografía DC

Coloque en la celda una cantidad apropiada de la solución del blanco (KNO₃ 0.1M) y registre el polarograma correspondiente. Teniendo siempre presente que debe burbujear el gas inerte, antes de cada corrida.

El intervalo de potenciales debe ser seleccionado de acuerdo al potencial de media onda del analito, para lo cual debe consultar las tablas de potenciales reportadas.

Cambie la solución y agregue la solución de Zn⁺² y Pb⁺² 6×10^{-5} M para optimizar los parámetros instrumentales y registre el polarograma antes y después de burbujear el gas inerte.

Compare y explique este resultado.

Polarografía de Pulso Diferencial

Registre los polarogramas del blanco y de la solución Zn⁺² y Pb⁺² 6×10^{-5} M seleccionando el equipo en modo PPD optimiza las condiciones y compare para ambos modos (DC y PPD). Lo mismo va a realizar con la solución mas concentrada.

Lave con cuidado la celda y los electrodos y estudie mediante Polarografía de pulso diferencial las soluciones restantes, empezando por la más diluida.

Analice una muestra problema.

Tratamiento De Los Resultados

Reporte los valores de $E_{1/2}$

Reporte los valores de i_d para cada pico y a cada solución.

Dibuje la curva de calibración y determine la concentración de la muestra problema.

Determine la precisión, desviación estándar y sensibilidad y límites de detección en sus experimentos.

Prepare un preinforme que contenga introducción, parte experimental, (incluyendo la toxicidad de los reactivos a utilizar, y como proceder en caso de un accidente donde este involucrado cada uno de ellos), descripción de las técnicas que va a emplear y responda el cuestionario.

Cuestionario

Defina: Electrodo de trabajo, potencial de media onda.

Explique los diferentes tipos de polarografía y dibuje la respuesta que usted espera observar en cada uno de ellos.

¿Cuál es el criterio para seleccionar las condiciones óptimas experimentales para la aplicación de la polarografía diferencial?

¿Cuál es el límite de detección de la polarografía de pulso diferencial y por qué es la más útil en electroanalítica?

Proponga otro método para la determinación de trazas metálicas

¿Cuáles son las ventajas y desventajas de la polarografía?

PRÁCTICA IX

OPTIMIZACION Y DETERMINACION DEL LÍMITE DE DETECCION PARA PLOMO POR POLAROGRAFIA DE PULSO DIFERENCIAL.

Objetivos:

Se pretende determinar el límite de detección de la Polarografía de pulso diferencial. Este concepto representa la cantidad mínima que se puede identificar como presente, pero sin tener detalles sobre la cantidad exacta (límite cualitativo). Por otro lado, el límite de cuantificación se define como la cantidad mínima que se puede determinar cuantitativamente dentro de un cierto límite de error (normalmente el 10%). Muchas veces uno confunde el término sensibilidad con los anteriores, y esta no es más que la razón entre la señal obtenida en una medida y la concentración presente.

Sección Experimental

Reactivos:

KNO₃ o utilice HCL 1M como electrolito soporte

Pb(NO₃)₂

Soluciones:

Prepare 500ml de una solución de KNO₃ 0,1M en agua ultra pura (esta solución va hacer utilizada para diluir las demás soluciones)

Solución patrón de plomo. Prepare 50 ml de solución que contenga 0,05gramos de plomo (1000ppm Pb⁺²) en KNO₃ 0,1M

Estándar A: pipetee 0,5 ml de solución patrón en un matraz volumétrico de 50ml (10ppm)

Estándar B: pipetee 10 ml de solución A en un matraz volumétrico de 50ml (2 ppm)

Estándar C: pipetee 10 ml de solución B en un matraz volumétrico de 50ml (0,4 ppm)

Estándar D: pipetee 12,5 ml de solución C en un matraz volumétrico de 50ml (0,1ppm)

Estándar E: pipetee 10 ml de solución D en un matraz volumétrico de 50ml (0,02ppm)

Estándar F: pipetee 10 ml de solución E en un matraz volumétrico de 50ml

Optimización:

Lave la celda con agua ultra pura, y añada 10 ml del estándar D. Pase Argón durante 3 minutos antes de la corrida. Corra el polarograma de pulso diferencial en varias condiciones en términos de altura de pulso, velocidad de barrido, sensibilidad de registro gráfico y del polarógrafo y límites de potenciales (para empezar use el rango de -0,2V hasta -0.9 V) establezca las condiciones de trabajo. Lave la celda y los electrodos y usando los parámetros seleccionados anteriormente utilice la muestra mas diluida (F) y corra el polarograma 2 veces

Continúe con las medidas de los demás estándares, es importante que proceda de la solución mas diluida a la mas concentrada. El resultado de esto es que tenemos una serie de alturas (intensidades de corriente) para las diferentes concentraciones

Cálculos:

Obtenga la desviación estándar para el grupo de 6 determinaciones. Una de las maneras de estimar el límite de detección es definirlo como el doble de esta desviación estándar (otros usan el triple

Una manera grafica de obtener el límite de detección es gráficamente. Haga una regresión lineal usando los puntos disponibles. Obtenga la desviación estándar del intercepto. Si no hay disponible un programa matemático para obtener la desviación estándar del intercepto, pase dos líneas paralelas una por encima y otra por debajo de la línea de regresión, de tal manera que todos los puntos estén entre las dos líneas. (Desprecie los que están muy alejados) La distancia entre los intercepto de las nuevas líneas es un buen estimado de la desviación estándar del intercepto.

Realice:

Coloque en el informe los polarogramas usados para optimizar y los criterios de optimización

Tablas de datos

Los cálculos usados para obtener el límite de detección basada en la desviación estándar de los 6 puntos

La grafica de la altura de pico vs concentración, junto con un estimado de la linealidad y la correlación de los puntos y comentarios

Una grafica basada en el segundo método y el limite de detección obtenido por el mismo.

Discusión de los resultados comparando los dos métodos. Conclusiones.

PRÁCTICA X DETERMINACIÓN DE COMPUESTOS ORGÁNICOS POLAROGRAFIA DC Y DE PULSO DIFERENCIAL

Objetivos:

Aplicar la técnica polarográfica en la identificación y cuantificación de compuestos orgánicos. \En presencia de iones amonio el anión maleato es reducido a potenciales más positivos que el fumarato. Por esta razón ambos ácidos pueden ser determinados simultáneamente de una mezcla mediante técnicas polarográficas

Sección Experimental

Reactivos:

K_2HPO_4

NH_4Cl

Ácido fumárico

Ácido maleico

Soluciones

Prepare 250 ml de un buffer fosfato 0.2M + NH_4Cl 1M ajustando el pH a 8.2 con una solución de NaOH 0.3M

Prepare 5 soluciones de 25 ml con ácido fumárico y ácido maleico en un intervalo de concentraciones de 6×10^{-5} y 6×10^{-4} M (2, 4, 6 y 8×10^{-4} y 6×10^{-5} M) La concentración de los ácidos debe ser igual en cada solución. Todas estas soluciones deben ser preparadas en la solución del buffer.

Optimización De Los Parámetros Instrumentales

Seleccione los parámetros instrumentales utilizando la solución de concentración 2×10^{-4} M; como tamaño de gota, amplitud de pulso, tiempo de goteo, velocidad de barrido entre otros. Un punto de partida puede ser las condiciones siguientes:

Tiempo de goteo: 1 segundo

Amplitud de pulso: 25, 100 mV

Ancho de pulso: 50 ms

Velocidad de barrido: 5mV/s

Verificar el funcionamiento del potencióstato, registrando la corriente que pasa por la resistencia interna del equipo. (Lea el manual del equipo)

Polarografía DC

Coloque en la celda una cantidad apropiada de la solución del blanco (Buffer pH 8.2) y registre el polarograma correspondiente (tanto en PDC como en DC). Teniendo siempre presente que debe burbujear el gas inerte, antes de cada corrida.

El intervalo de potenciales debe ser seleccionado de acuerdo al potencial de media onda del analito, para lo cual debe consultar las tablas de potenciales reportadas.

Cambie la solución y agregue la solución con cuya concentración de ácidos es 2×10^{-4} M y con ella acondicione los parámetros instrumentales, registre el polarograma antes y después de burbujear el gas inerte. Compare y explique este resultado.

Polarografía de Pulso Diferencial

Lave con cuidado la celda y los electrodos y estudie mediante Polarografía de pulso diferencial las soluciones restantes, incrementando las concentraciones de menor a mayor. Registre los polarogramas

Analice una muestra problema.

Tratamiento De Los Resultados

Reporte los valores de $E_{1/2}$

Reporte los valores de i_d para cada pico y a cada solución.

Dibuje la curva de calibración y determine la concentración de la muestra problema.

Determine la precisión, desviación estándar y sensibilidad y límites de detección en sus experimentos.

Prepare un preinforme que contenga introducción, parte experimental, (incluyendo la toxicidad de los reactivos a utilizar, y como proceder en caso de un accidente donde este involucrado cada uno de ellos), descripción de las técnicas que va a emplear y responda el cuestionario.

Cuestionario

Explique por qué las técnicas de pulso diferencial son más sensibles que las que no utilizan pulsos

¿De que depende que un compuesto orgánico pueda ser utilizado por estas técnicas?

¿Esperaría lograr usted los mismos resultados si cambia el electrolito soporte? ¿Explique?

En que consiste la PPD y la PDC.

PRÁCTICA XI

DETERMINACIÓN DE ACIDO ASCÓRBICO POR POLAROGRAFIA DC Y DE PULSO DIFERENCIAL

Objetivos:

Aplicar la técnica polarográfica en la identificación y cuantificación del ácido ascórbico presente en una muestra real.

Sección Experimental

Reactivos:

CH₃COONa

CH₃COOH

Ácido Ascórbico

Jugo de naranja, o pastillas de vitamina C

Soluciones

Prepare 500 ml de un buffer acetato pH 4,7 (20,5 g de CH₃COONa mas 15 ml de CH₃COOH diluidos en 500ml de agua ultra pura.

Diluya 50 mg de ácido ascórbico en 100ml de agua pura, para preparar la solución estándar.

Diluya una cantidad conocida de jugo de fruta (10 ml) hasta 25 mL con el buffer acetato.

Si lo prefiere:

Disuelva 0,5g de una pastilla de vitamina C en 25 mL del buffer acetato.

Curva de adición estándar:

Prepare una serie de soluciones que contengan un volumen fijo de muestra de jugo (2 ml por ejemplo) con volúmenes crecientes añadidos de patrón de ácido ascórbico (0, 4, 8, 12, 16 ml)

Todas estas soluciones deben estar diluidas en la solución del buffer.

Instrumentación

Polarografo

Electrodo de trabajo: gota de mercurio HMDE

Electrodo de Referencia: Ag/ AgCl (KCl sat.)

Electrodo Secundario: Pt.

Optimización De Los Parámetros Instrumentales

Seleccione los parámetros instrumentales utilizando una solución de concentración apropiada; como tamaño de gota, amplitud de pulso, tiempo de goteo, velocidad de barrido entre otros. Un punto de partida puede ser las condiciones siguientes:

Tiempo de goteo: 0.5 segundo

Amplitud de pulso: 50 mV

Ancho de pulso: 50 ms

Velocidad de barrido: 5mV/s

Einicial : -0,4 V

Efinal : +0,35 V

Verifique el funcionamiento del potenciostato, registrando la corriente que pasa por la resistencia interna del equipo. (Lea el manual del equipo)

Polarografía DC

Coloque en la celda una cantidad apropiada de la solución del blanco (Buffer pH 4,7) y registre el polarograma correspondiente (tanto en PDC como en DC). Con el fin de ubicar la ventana de trabajo Teniendo siempre presente que debe burbujear el gas inerte, antes de cada corrida.

Procedimiento:

Realice un polarograma del patrón de ácido ascórbico con el fin de localizar el potencial de pico de oxidación; repita el procedimiento para la muestra de jugo de fruta.

Realice un polarograma para cada una de las soluciones que contienen el volumen fijo de muestra de jugo y construya una curva de adición de estándar. Determine la concentración de ácido ascórbico en el jugo.

Tratamiento De Los Resultados

Reporte el valor de $E_{1/2}$

Reporte los valores de i_d para cada solución.

Dibuje la grafica correspondiente y determine la concentración de la muestra problema.

Determine la precisión, desviación estándar y sensibilidad y límites de detección en sus experimentos.

Prepare un preinforme que contenga introducción, parte experimental, (incluyendo la toxicidad de los reactivos a utilizar, y como proceder en caso de un accidente donde este involucrado cada unos de ellos), descripción de las técnicas que va a emplear y responda el cuestionario

PRÁCTICA XII

DETERMINACIÓN DE NICOTINA EN CIGARRILLOS POR POLAROGRAFIA DC Y DE PULSO DIFERENCIAL

Objetivos:

Aplicar la técnica polarográfica en la identificación y cuantificación de la nicotina.

Sección Experimental

Reactivos:

Nicotina

Bipthalato de potasio

Hidróxido de sodio

Diclorometano

Soluciones

Prepare 250 ml de un buffer bipthalato /NaOH ajustando el pH a 5.0. (Controle estrictamente el pH).

Tratamiento de la muestra

Pulveriza en un mortero la picadura del cigarrillo y pese una cantidad conocida de la misma, una vez pulverizada coloque la muestra en un vaso de precipitado y proceda a realizar extracciones con Diclorometano, este proceso de extracción debe repetirse varias veces con volúmenes relativamente pequeños hasta que la solución salga incolora. Junte todas las extracciones y lleve a evaporación en un rota vapor a 40 °C para eliminar el diclorometano, diluya el residuo en cierta cantidad del buffer y lleve a un volumen final de 25 ml con el mismo.

Curva de calibración

Prepare 6 soluciones de 25 ml que contengan nicotina (previamente destilada) utilizando como electrolito soporte el buffer a pH 5 en un intervalo de concentraciones de 8×10^{-6} y 2×10^{-4} M. De ser necesario prepare una solución patrón más concentrada y realice las diluciones correspondientes.

Optimización De Los Parámetros Instrumentales

Seleccione los parámetros instrumentales utilizando la solución de concentración 8×10^{-6} M; como tamaño de gota, amplitud de pulso, tiempo de goteo, velocidad de barrido entre otros. Un punto de partida puede ser las condiciones siguientes:

Tiempo de goteo: 1 segundo

Amplitud de pulso: 50 mV

Ancho de pulso: 50 ms

Velocidad de barrido: 50 mV/s

Intervalo de potencial desde -0.5 a -2V

Chequear el funcionamiento del potencióstato, registrando la corriente que pasa por la resistencia interna del equipo.

Polarografía

Coloque en la celda una cantidad apropiada de la solución del blanco (Buffer pH 5.0) y registre el polarograma correspondiente (tanto en PDC como en DC). Teniendo siempre presente que debe burbujear el gas inerte, antes de cada corrida.

El intervalo de potenciales debe ser seleccionado de acuerdo al potencial de media onda del analito, para lo cual debe consultar las tablas de potenciales reportadas.

Cambie la solución y agregue la solución con cuya concentración de ácidos es 8×10^{-6} M y con ella acondicione los parámetros instrumentales, registre el polarograma antes y después de burbujear el gas inerte. Compare y explique este resultado.

Lave con cuidado la celda y los electrodos y estudie mediante Polarografía de pulso diferencial

las soluciones restantes, incrementando las concentraciones de menor a mayor. Registre los polarogramas.

Analice una muestra problema.

Tratamiento De Los Resultados

Reporte los valores de $E_{1/2}$

Reporte los valores de i_d para cada pico y a cada solución.

Dibuje la curva de calibración y determine la concentración de la muestra problema.

Determine la precisión, desviación estándar y sensibilidad y límites de detección en sus experimentos.

Prepare un preinforme que contenga introducción, parte experimental, (incluyendo la toxicidad de los reactivos a utilizar, y como proceder en caso de un accidente donde este involucrado cada uno de ellos), descripción de las técnicas que va a emplear y responda el cuestionario.

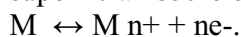
Cuestionario

- 1.- Rediseñe el experimento anterior para el caso en que tenga interferencia de matriz.
- 2.- ¿Por qué es necesario trabajar estrictamente en un buffer pH 5?
- 3.- Esta matriz es muy compleja en ella existen una diversidad de alcaloides que pudiesen sufrir cambios que afecten la señal de interés. ¿Qué nos permite realizar este análisis sin que las señales de estos compuestos interfieran? ¿Que nos permite decidir que definitivamente estas señales no interfieren?

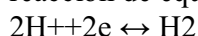
APÉNDICE 1

Electrodos de Referencia

Los procesos que tienen lugar en la interfase electrodo-solución cuando un metal se pone en contacto con un electrolito, dan lugar a diferencias de potencial características. Por un lado, el metal en contacto con el electrolito tiene, normalmente, tendencia a disolverse con lo que queda cargado negativamente, y por otro lado, los iones del electrolito intentan compensar esta carga superficial sobre el metal, con lo que se alcanza el equilibrio en un determinado momento:



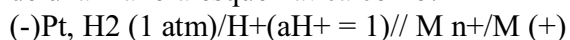
Esta diferencia de potencial no puede ser medida de manera absoluta, por lo cual se ha adoptado una interfase (electrodo + solución) de composición bien definida y estable, a la cual se le ha asignado un valor determinado (0,00 V), como sistema de referencia. Esta interfase constituye una semicelda de referencia; más comúnmente conocida como "electrodo de referencia". La interfase seleccionada para tal fin es la que se forma entre un electrodo de platino-platinado inmerso en una solución de H^{+} ($a = 1$) saturada con H_2 a una atmósfera de presión y 298 oK; la reacción de equilibrio es:



En estas condiciones, el potencial de esta interfase es únicamente función del pH, según la siguiente expresión:

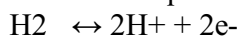
$$E = 0.059 \text{ pH}$$

Esta interfase se conoce como el Electrodo Estándar de Hidrógeno. Tomando como referencia el electrodo de hidrógeno, el potencial de un metal cualquiera sumergido en una solución de sus iones de actividad igual a la unidad, corresponde a la fuerza electromotriz de una pila, en la cual la semi-celda, metal/solución de iones del metal, actúa como polo positivo, o sea de cátodo, y el electrodo de H_2 como polo negativo, o ánodo, según la convención propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), universalmente aceptada. Esto se representa de una manera esquemática como:

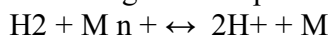


donde una barra indica la presencia de una interfase y la doble barra significa la presencia de una unión electrolítica o puente salino entre ambos semi-celdas (o semi-celdas) de la pila.

En la convención propuesta, el polo negativo o ánodo se coloca en el lado izquierdo de la pila, en la forma en que tiene lugar la reacción de oxidación:



Los electrones generados en esta reacción pasarán al otro electrodo, positivo o cátodo, a través de un conductor metálico externo, de cobre por ejemplo, donde los iones M^{n+} serán reducidos. La reacción global del proceso será la siguiente:



El potencial de la pila propuesta se puede determinar a partir de

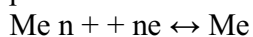
$$E_{pila} = E_{cátodo} - E_{ánodo}$$

Basándose en lo anterior, se pueden presentar dos casos:

a) $E_{pila} > 0$

b) $E_{pila} < 0$

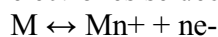
El primer caso supone, dado que el electrodo de H_2 , por convenio, se toma con un potencial de 0 voltios, que necesariamente el semi-celda que actúa como polo positivo debe de tener un potencial de reducción positivo, lo cual en términos energéticos equivale a decir que la reacción



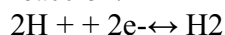
está desplazada hacia la derecha. Un voltímetro que uniera los dos semi-celdas que constituyen la pila debería conectarse de tal manera que el polo (-) se uniera al electrodo de hidrógeno y el polo (+) al del metal. Es decir, el polo (+), de mayor potencial siempre (cátodo), se une a ese mismo

polo del voltímetro y el polo (-), de menor potencial (ánodo), se une al negativo del voltímetro. En estas condiciones, la diferencia de potencial medida, correspondiente a la pila formada, sería numéricamente igual al potencial de reducción del semi-celda derecha de la pila, Me^{n+}/Me . Si se construyen pilas de estas características, se podrían determinar los potenciales de reducción de todos aquellos semi-celdas cuyo potencial es positivo o mayor que 0 (el del hidrógeno).

En el segundo caso, al ser el potencial de la pila menor que cero (negativo), esto implica necesariamente que el flujo de electrones irá en sentido contrario, es decir, que la producción de electrones se deberá a la oxidación (disolución) del metal del semi-celda de la derecha:



lo cual implica que la reacción está desplazada hacia la derecha, favorecida energéticamente. Estos electrones suministrados serán tomados por el otro semi-celda, y tendrá lugar la siguiente reacción.



La reacción global sería:



Todos aquellos semi-celdas que unidos a un electrodo normal de hidrógeno den un potencial de pila negativo, con la convención propuesta, tendrán un potencial de reducción más negativo que el del hidrógeno, o sea menor que 0. De esta forma se construye la serie electroquímica de los metales, representada en la tabla 1.

Las dificultades operativas que se presentan en el manejo de un electrodo de hidrógeno, demasiado frágil para la mayoría de las aplicaciones prácticas, han dado lugar a la utilización de otros electrodos de referencia que lógicamente deben de reunir determinadas condiciones. Aparte de ser manejables y de construcción sencilla, la condición fundamental es que el potencial de equilibrio de la reacción de óxido-reducción (redox) que tenga lugar en ellos, permanezca constante respecto al electrodo de hidrógeno. En estas condiciones, en cualquier momento se podría referir un potencial al del electrodo de hidrógeno o viceversa.

TABLA 1. Serie electroquímica de los metales.

Sistema	Semirreacción			Potencial E°, V A 25°C
Li + / Li	Li + 1e-	<=>	Li	-3.045
K + / K	K ++ 1e	<=>	K	-2.925
Cs + / Cs	Cs ++ 1e-	<=>	Cs	-2.923
Ba2+ / Ba	Ba2+ + 2e-	<=>	Ba	-2.90
Sr2+ / Sr	Sr 2++ 2e-	<=>	Sr	-2.89
Ca2+ / Ca	Ca 2++ 2e	<=>	Ca	-2.87
Na + / Na	Na ++ 1e-	<=>	Na	-2.714
Mg 2+ / Mg	Mg 2++ 2e-	<=>	Mg	-2.37
Al 3+ / Al	Al 3+ + 3e-	<=>	Al	-1.66
Mn2+ / Mn	Mn 2+ + 2e-	<=>	Mn	-1.18
Cr 2+ / Cr	Cr 2+ + 2e-	<=>	Cr	-0.913
V 3+ / V	V3++ 3e-	<=>	V	-0.876
Zn 2+ / Zn	Zn 2++ 2e-	<=>	Zn	-0.762
Cr 3+ / Cr	Cr 3++ 3e-	<=>	Cr	-0.74
Fe 2+ / Fe	Fe 2+ 2e-	<=>	Fe	-0.99
Cd 2+ / Cd	Cd 2+ 2e-	<=>	Cd	-0.402
In 3+ / In	In 3+ + 3e-	<=>	In	-0.342
Co 2+ / Co	Co 2+ 2e-	<=>	Co	-0.277
Ni 2+ / Ni	Ni 2+ + 2e-	<=>	Ni	-0.250
Sn 2+ / Sn	Sn 2++ 2e-	<=>	Sn	-0.136
Pb 2+ / Pb	Pb 2+ + 2e-	<=>	Pb	-0.126
Fe 3+ / Fe	Fe 3+ + 3e-	<=>	Fe	-0.036
H + / H 2	2H + + 2e-	<=>	H2	0.000
Cu 2+ / Cu	Cu 2++ 2e-	<=>	Cu	0.337
Hg 2+ / Hg	Hg 2+ + 2e-	<=>	2 Hg	0.789
Ag 2+ / Ag	Ag 2+ + 1e-	<=>	Ag	0.799
Hg 2+ / Hg	Hg 2+ + 2e-	<=>	Hg	0.857
Pd 2+ / Pd	Pd 2+ + 2e-	<=>	Pd	0.987
Pt 2+ / Pt	Pt 2+ + 2e-	<=>	Pt	1.19
Au 3+ / Au	Au 2+ + 3e-	<=>	Au	1.500

Como electrodos de referencia alternativos:

1) Electrodo de calomelanos. Este electrodo está formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble (calomelanos), Hg₂Cl₂ en equilibrio con una disolución de cloruro potásico, KCl, que puede ser 0.1 N, 1 N o saturada. El contacto eléctrico con el mercurio se realiza por medio de un hilo de platino. Un esquema de este electrodo se presenta en la figura 1.

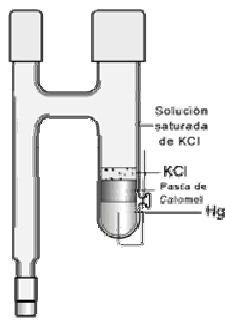
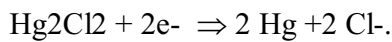


Figura 1.- Electrodo de referencia: Calomelanos saturado, ECS

La reacción del electrodo de calomelanos es:



Así pues, si el electrodo actúa como ánodo (-) la reacción es hacia la izquierda, (oxidación); si el electrodo actúa como cátodo (+), la reacción es hacia la derecha, (reducción).

2) Electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl). Está formado por un hilo de Ag sobre el cual se deposita AgCl, generalmente por vía electroquímica, en una solución de NaCl o KCl, en la cual el hilo de Ag actúa como ánodo, como se muestra en la figura 2

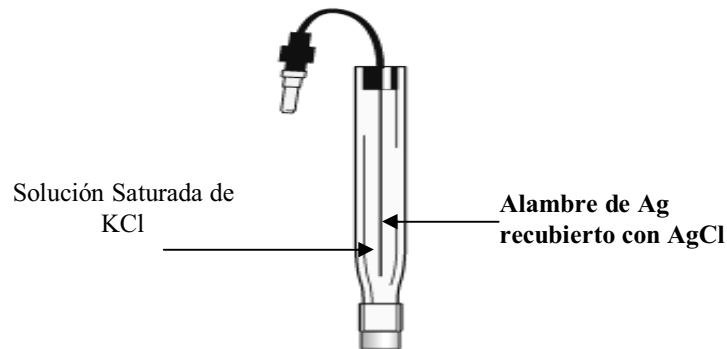
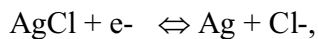


Figura 2.- Plata /cloruro de plata, Ag/AgCl

La reacción electroquímica es la siguiente:



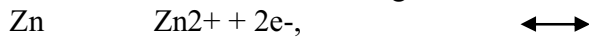
y su potencial de equilibrio a 25°C es:

$$E = 0.2224 - 0.059 \log [\text{Cl}^-].$$

En agua de mar, el valor del potencial es aproximadamente de + 0.25 V respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH) a 25°C. El potencial del electrodo depende muy especialmente de la salinidad de la solución en la cual el electrodo está sumergido.

3) Electrodo de zinc (Zn). Está constituido por un bloque de Zn de alta pureza.

La reacción electroquímica es la siguiente:



y su potencial de equilibrio a 25°C es:

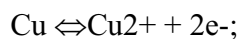
$$E = -0.763 + 0.0295 \log [\text{Zn}^{2+}] \text{ V vs. ENH}$$

El potencial en agua de mar es de cerca de -0.80 V vs. ENH.

Se emplea como electrodo de referencia fijo en agua de mar, como alternativa a los de Ag/ AgCl. También puede utilizarse en el suelo.

4) Electrodo de cobre/sulfato de cobre (Cu/CuSO₄). Está formado por una barra cilíndrica de Cu sumergida en una solución de CuSO₄ saturada. El contacto electrolítico con la solución o suelo se realiza mediante un puente salino constituido por un tapón poroso.

La reacción de electrodo es la siguiente:



su potencial de equilibrio a 25°C viene dado por:

$$E = 0.340 + 0.0295 \log [\text{Cu}^{2+}] \text{ V vs. ENH.}$$

REFERENCIAS:

Bard, A. J. Faulkner, L. R.; "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications" John Wiley & Sons, New York, 1980.

Kissinger, P.T.; Heineman, W.R.; "Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry" Marcel Dekker, New York, 1984

Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental Methods in Electrochemistry". Ellis Horwood Limited, Chichester, Inglaterra, 1990.

Gary D. Christian, Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 5 th edición, New York (1994).

Peters/Hayes/Hieftje, Chemical Separations and Measurements, Saunders Golden Sunburst Series, Philadelphia (1974).

D.C. Harris, "Análisis Químico cuantitativo". Ed Iberoamericana S.A. México 1992.

H.H. Willard, L.L. Merritt Jr., J.A. Dean, F.A. Settle Jr., "Métodos Instrumentales de Análisis". Grupo Editorial Iberoamérica. México. 1991.

Murphy J., Determination of Phosphoric Acid in Cola Beverages. J. Chem. Educ. 60(1983)420-421.

Lozano- Calero, Madueño., Determination of Phosphoric in Cola Drinks. J. Chem. Educ. 73 (1996)117-118.

Bello and Gonzáles., Determination of Phosphate in Cola Beverages using Nonsuppressed Ion Chromatography.. J. Chem. Educ. 73,12 (1996)1174-1176