



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

**PRÁCTICAS DE ELECTROANALÍTICA**

**Prof. Reynaldo Ortiz R.  
Profa. Yris Martínez**

**Mérida – 2003**



## ELECTROQUIMICA

Durante el desarrollo del curso se realizaran seis (6) prácticas más un proyecto al final del mismo. **Las prácticas del laboratorio del curso en total, aportan el 80% de la nota final y el 20% restante lo aporta la nota del proyecto.**

Los estudiantes deben presentar antes de la realización de cada práctica, un examen corto; en el cual se evaluarán los objetivos de la práctica, el fundamento de la técnica a utilizar, y los cálculos a realizar. **El porcentaje que aporta este examen a la práctica es del 40%.**

Los estudiantes deben entregar **antes de cada práctica un preinforme** el cual constará de una introducción breve de la técnica a realizar, los objetivos de la práctica, la metodología a emplear, toxicidad de los reactivos a utilizar, los cálculos para preparar las soluciones y las referencias. **El porcentaje que aportaría este preinforme a la práctica será el 20%.** *El protocolo de la práctica y el fundamento teórico de la misma deben haber sido leídos por el estudiante antes del ingreso a la práctica.*

**A la semana siguiente los estudiantes deben presentar adicionalmente un informe** sobre la práctica anterior el cual debe incluir un pequeño resumen sobre lo realizado en la práctica, los datos experimentales, análisis, resultados, conclusiones y referencias. **El porcentaje aportado en este caso será el 30%. Los informes deben ser entregados a la semana siguiente de realizada la práctica (8 días) La evaluación del informe se realizara por debajo de 20 puntos de acuerdo a los días de retraso.**

Es necesario llevar un cuaderno donde se anoten detalladamente todos los datos y observaciones de la práctica, así como el tratamiento de muestras si es el caso, y los cálculos de las soluciones a preparar. Durante el desarrollo de cada práctica se estará evaluando adicionalmente, la técnica utilizada por los estudiantes, para la realización del trabajo y su iniciativa. **El porcentaje aportado por la técnica será el 10% a la nota final.**

En la guía se presenta una variedad de prácticas de las cuales se pueden seleccionar seis teniendo en cuenta que se cumpla con los requisitos del programa del laboratorio.

Cada una de las prácticas ha sido probada con anterioridad para lo cual hemos contado con la valiosa colaboración del Lic. Jesús Araujo y el Br. Ender Lacruz

En forma general durante varios semestres se ha venido cumpliendo el siguiente programa el cual puede ser tomado como referencia o seguir siendo utilizado.

### PROGRAMA DE PRACTICAS DE ELECTROQUÍMICA

1. Voltametría de Barrido Lineal.
2. Titulaciones Potenciométricas Indirectas
3. Determinación de trazas metálicas mediante polarografía DC, pulso diferencial.
4. Determinación de Metales por Voltametría de Redisolución Anódica con Electrodo Capa Fina de Mercurio o Bismuto Electrodepositado sobre Carbón Vítreo.
5. Titulaciones Potenciométricas Directas.
6. Aplicación de técnicas polarográficas a compuestos orgánicos.

## SEGURIDAD EN EL LABORATORIO

Cuando se trabaja en un laboratorio existe el peligro potencial de un ACCIDENTE, en virtud de las sustancias y elementos que se utilizan, y la posibilidad de cometer algún error al realizar un experimento.

**SUSTANCIA PELIGROSA + ERROR HUMANO = ACCIDENTE**

Por eso, cuando se trabaja en el laboratorio, deben tenerse presente una serie de reglas o consejos que disminuyen y en algunos casos logran evitar los accidentes.

*Como primera regla, para empezar a trabajar:*

### **EL LUGAR DE TRABAJO DEBE ESTAR EN ORDEN**

Es conveniente no olvidar estas **REGLAS / CONSEJOS** entre otros que debe conocer de acuerdo a la práctica que vaya a realizar:

- 1) **INDICACIONES**  *siga todas las indicaciones que le han sido dadas*
- 2) **ESTUDIE CADA EXPERIENCIA ANTES DE CLASE** *Ahorrrará tiempo y evitará errores y accidentes innecesarios*
- 3) **SEGURIDAD DE SUS COMPAÑEROS** *El laboratorio es un lugar para trabajar con seriedad.*
- 4) **COMUNICAR LOS ACCIDENTES** *al profesor o ayudante de laboratorio.*
- 5) **VERTIDO DE SUSTANCIAS** *Trabaje con precaución. Avisar al profesor o ayudante de laboratorio si algo se derrama.*
- 6) **PREPARACIÓN DE ÁCIDOS DILUIDOS** *Nunca agregue agua sobre un ácido. Agregue siempre el ácido concentrado, en pequeñas cantidades, sobre el agua y agite continuamente.*
- 7) **SUSTANCIAS CORROSIVAS** *Manipule las mismas con máximo cuidado.*
- 8) **NUNCA COMER, BEBER O FUMAR** *ni apoyar comida sobre la mesada del laboratorio.*
- 9) **CABELLO LARGO** *Atarse el cabello para evitar accidentes con la llama del mechero.*
- 10) **SUSTANCIAS CORROSIVAS EN CONTACTO CON PIEL y/u OJOS** *Lavar inmediatamente con abundante agua.*
- 11) **LIMPIEZA DEL MATERIAL** *Todo el material que se utiliza debe ser limpiado al finalizar el práctico a fin de evitar contaminaciones y/o reacciones no deseadas en posteriores experimentos.*

**CONTENIDO**

	Pag
<b>TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS</b>	5
Introducción	5
Valoraciones Potenciométricas	7
• Determinación de Fósforo en bebidas gaseosas	9
• Cuantificación Potenciométricamente Del Ácido Oxálico En Una Muestra Real	12
• Determinación de la acidez de una muestra de vinagre	13
• Determinación de cloruros en orina mediante valoración. Potenciométrica con plata	15
• Determinación del contenido de fluoruro en preparados farmacéuticos, crema dental, orina mediante Potenciometría con electrodo selectivo de iones	17
<b>VOLTAMETRÍA</b>	28
Introducción	28
• Determinación de ácido ascórbico en Jugo de Naranja, por Voltametría de Barrido Lineal	27
• Determinación de plomo por Voltametría de Redisolución Anódica con electrodo capa fina de mercurio electrodepositado sobre carbón vítreo	29
• Determinación de plomo y zinc en una muestra desconocida por voltametría de redisolución anódica con electrodo capa fina de mercurio electrodepositado sobre carbón vítreo	32
<b>POLAROGRAFÍA</b>	44
Introducción	44
• Determinación de trazas metálicas mediante polarografía DC y de pulso diferencial	37
• Optimización y determinación del limite de detección para plomo por Polarografía de pulso diferencial	39
• Determinación de compuestos orgánicos Polarografía dc y de pulso diferencial	41
• Determinación de Ácido Ascórbico Por Polarografía Dc y de Pulso Diferencial	43
<b>Apéndice I .- Electrodo de Referencia</b>	45
<b>Referencias</b>	48

## POTENCIOMETRIA

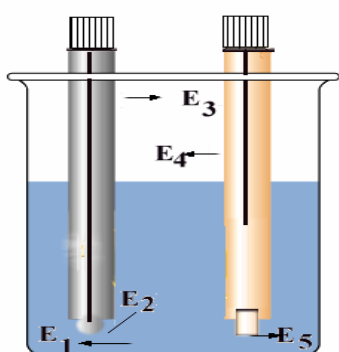
### INTRODUCCIÓN GENERAL A LAS TÉCNICAS POTENCIOMÉTRICAS.

La detección del punto equivalente en un método analítico debe ser rápido, preciso y simple. Para ello se emplean sustancias llamadas indicadores, que se añaden en pequeña cantidad a la disolución que va a valorarse y que, por intercambio de alguna partícula específica, permite la detección del punto equivalente.

En el caso específico de una valoración ácido-base, la partícula específica que se mencionó antes es el  $H^+$ . Por lo tanto, estas sustancias indicadoras son sensibles al  $H^+$ , de manera que por ganancia o pérdida del mismo se transforman en otra sustancia que posee un color diferente de la de partida. Este cambio de color determinará el *punto final* de la valoración.

El advenimiento de técnicas instrumentales de análisis permitió incorporar nuevas formas de detección del punto equivalente, que son más exactas que las que utilizan sustancias indicadoras. Estas técnicas determinan alguna propiedad fisicoquímica asociada a alguna especie química de interés para la determinación que se está realizando. Para el caso de una reacción ácido-base, se utiliza el potencial eléctrico como propiedad fisicoquímica a medir.

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de una solución mediante la determinación del potencial que se genera entre dos electrodos. La medición del potencial se efectúa bajo condiciones reversibles y esto implica que



se debe permitir que el sistema alcance el equilibrio, extrayendo la mínima cantidad de intensidad de corriente ( $i \approx 0$ ), para no intervenir sobre el equilibrio que se establece entre el electrodo y el analito.

Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia. Debido a la estabilidad del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado Electrodo Indicador.

Los métodos potenciométricos están basados en la medida de la diferencia de potencial entre dos electrodos introducidos en una solución. Los electrodos y la solución constituyen lo que se conoce con el nombre de *celda electroquímica*. El potencial entre ambos electrodos es normalmente medido con la ayuda de un equipo conocido como potenciómetro. Uno de los electrodos involucrado en el proceso se denomina indicador, el cual tiene una respuesta respecto de una especie particular presente en el seno de la solución y cuya actividad se mide durante el experimento y el otro recibe el nombre de referencia, cuya característica más importante es que el potencial de semicelda de este electrodo permanece siempre constante. El potencial de una celda electroquímica, viene dado por:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_{\text{ul}}$$

$E_{\text{cel}}$  potencial de la celda electroquímica

$E_{\text{ind}}$  potencial de semicelda del electrodo indicador (función de la actividad de la especie)

$E_{\text{ref}}$  potencial de semicelda del electrodo de referencia (constante y conocido)

$E_{\text{u.l.}}$  potencial de unión líquida.

El potencial de unión líquida se establece entre la interfase de dos electrolitos, considerándose en general la unión o interfase entre el electrodo de referencia y la solución que le rodea. Esta diferencia de potencial suele ser pequeña, pero casi siempre de magnitud desconocida. El potencial de unión líquida impone una limitación fundamental a la exactitud de las mediciones potenciométricas directas, puesto que no se conoce su contribución a la diferencia de potencial

medida.

Los potenciales de semicelda de la mayoría de los electrodos indicadores responden como ya se ha comentado a los cambios en la actividad de las especies a ser determinadas de acuerdo a la ecuación de Nernst. Así por ejemplo, un electrodo de plata introducido en una solución de iones  $\text{Ag}^+$ .



La Ecuación de Nernst,

$$E_{ind} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0} + \frac{RT}{nF} \ln(a_{\text{Ag}^+})$$

en función de la concentración molar de la especie electroactiva:

$$E_{ind} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0} + \frac{RT}{nF} \ln(f_{\text{Ag}^+} [\text{Ag}^+])$$

siendo  $f_{\text{Ag}^+}$  el coeficiente de actividad y  $[\text{Ag}^+]$  la concentración molar de la especie  $\text{Ag}^+$ . Esta expresión de la ecuación de Nernst puede escribirse en logaritmos de base 10 y a 25° C como:

$$E_{ind} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0} + \frac{0.059}{n} \log(f_{\text{Ag}^+}) + \frac{0.059}{n} \log[\text{Ag}^+]$$

y por tanto el potencial de la celda electroquímica en todo momento vendría expresado por:

$$E_{ind} = E_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0} + \frac{0.059}{n} \log(f_{\text{Ag}^+}) + \frac{0.059}{n} \log[\text{Ag}^+] - E_{ref} + E_{ul}$$

en condiciones normales, se considera que los potenciales del sistema  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$ , el coeficiente de actividad y el potencial del electrodo de referencia así como el potencial de unión líquida son constantes durante el experimento y por lo tanto:

$$E_{cel} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log[\text{Ag}^+]$$

donde  $E^*$  es una constante que puede ser determinada por calibración con disoluciones estándar.

La relación lineal entre el  $E_{cel}$  y el logaritmo de la concentración (o actividad, si el coeficiente de actividad no es constante) es la base de los métodos analíticos potenciométricos.

### **Tipos de Mediciones Potenciométricas:**

Podemos dividir en dos grandes grupos los tipos de medidas potenciométricas; por un lado las valoraciones potenciométricas y por otro las potencimetrías directas. En breves palabras podemos decir que: *Potenciometría directa* es aquella en que los dos electrodos, indicador y referencia, están introducidos en una solución a analizar y cuya actividad es calculada por una lectura de potencial de la misma. La calibración del electrodo indicador es totalmente necesaria y suele realizarse con soluciones de concentración conocida. En las *valoraciones potenciométricas* se valora una muestra con una solución de concentración conocida de agente valorante y se realiza un seguimiento del potencial entre el electrodo indicador y el electrodo de referencia. El punto final de la valoración se observa cuando se produce un cambio brusco en el valor de ese potencial.

### **VALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS**

Dentro de los métodos potenciométricos de análisis nos encontramos con las valoraciones potenciométricas, entendiendo por valoración potenciométrica, una valoración basada en medidas de potenciales de un electrodo indicador adecuado en función del volumen de agente valorante adicionado.

Una valoración potenciométrica implica dos tipos de reacciones:

Una reacción química clásica, base de la valoración y que tiene lugar al reaccionar el reactivo valorante añadido a la solución, o generado coulombimétricamente, con la sustancia a valorar.

Una o varias reacciones electroquímicas indicadoras de la actividad, concentración, de la sustancia a valorar, del reactivo o de los productos de reacción.

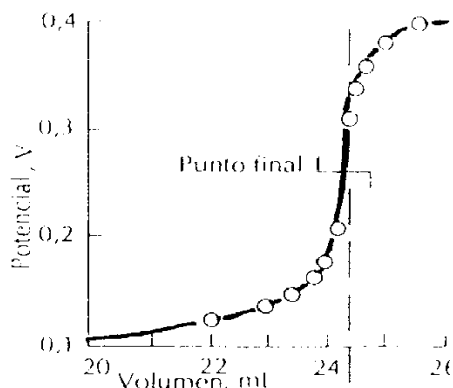
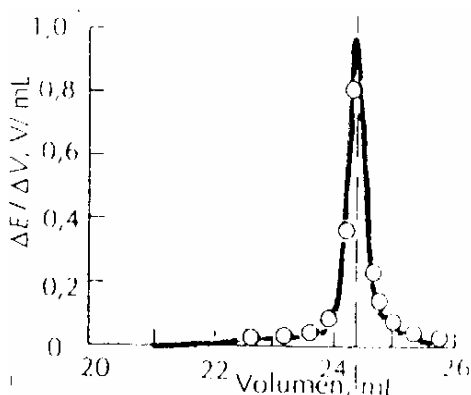
De esta forma, el valor del potencial medido por el electrodo indicador varía a lo largo de la valoración, traduciéndose el punto de equivalencia por la aparición de un punto singular en la curva: potencial v.s. cantidad de reactivo añadido. La detección de este punto, *punto final*, puede establecerse de distintas formas:

**Método directo:** consiste en graficar los datos de potencial en función del volumen de reactivo. El punto de inflexión en la parte ascendente de la curva se estima visualmente y se toma como punto final.

**Método de la primera derivada :** implica calcular el cambio

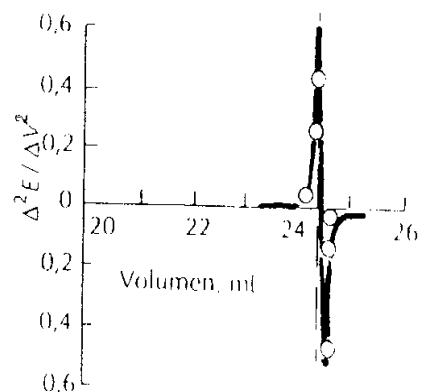
de potencial por unidad de volumen de titulante ( $\Delta E / \Delta V$ ). El gráfico de estos datos en función del volumen promedio  $V$

produce una curva con un máximo que corresponde al punto de inflexión. Si la curva es simétrica, el punto máximo de la pendiente coincide con el de equivalencia. Las curvas asimétricas dan un pequeño error de titulación si el punto máximo se toma como el final. Estas curvas son comunes cuando el número de electrones transferidos



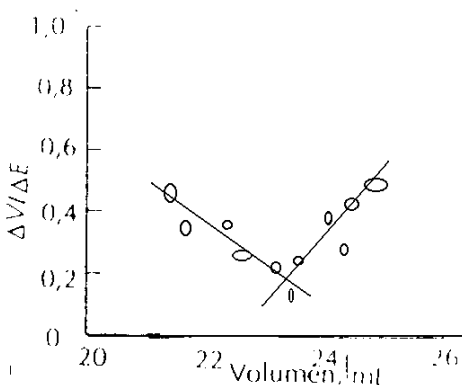
es diferente en las semireacciones del analito y titulante.

**Método de la segunda derivada:** En este caso se grafica  $\Delta^2 E / \Delta^2 V$  de la figura puede verse que la segunda derivada de los datos cambia de signo en el punto de inflexión. Este cambio de signo es tomado en algunos casos como punto final. El punto final de la titulación se toma en el punto de intersección de la segunda derivada con cero. Este punto puede ser ubicado con mucha precisión.



**Método de Gran:** Consiste en graficar  $AV/AE$  en función del volumen promedio de titulante. Antes y después del punto de equivalencia

$AV/AE$  varía linealmente con el volumen, las dos líneas se interceptan y el punto de equivalencia es el punto de intersección. Este método no requiere datos muy cercanos al punto de equivalencia es muy preciso. Este procedimiento alternativo es más preciso ya la ventaja de requerir menos puntos experimentales que un gráfico convencional, y proporcionan puntos finales más precisos en aquellos casos que la variación del potencial medido sea



pequeña en la región del punto equivalente.

En función del tipo de reacción química que tiene lugar durante la valoración potenciométrica, podemos dividir a estas de una forma sencilla en valoraciones potenciométricas de:

- Ácido-base
- Precipitación
- Formación de complejos
- Oxido - Reducción



## **PRÁCTICA I**

### **TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA ACIDO – BASE**

### **DETERMINACIÓN DE FÓSFORO EN BEBIDAS GASEOSAS**

#### **Objetivos:**

Análisis de un sistema ácido base mediante titulaciones potenciométricas.

Evaluación del punto de equivalencia utilizando los métodos analíticos de la primera derivada, segunda derivada y método de Gran.

Determinar cuantitativamente el fósforo y la concentración de ácido fosfórico, en bebidas de cola.

#### **Introducción**

Las bebidas de cola, son muy populares, su consumo es muy frecuente sobre todo en la población juvenil.

Actualmente se está prestando atención a las posibles consecuencias del consumo excesivo de estas bebidas que puedan afectar a la salud humana; para ello se están haciendo esfuerzos intensivos como la evaluación del potencial erosivo en los dientes debido a la acidez de las bebidas; los efectos secundarios adversos a la -ingesta de altas concentraciones de cafeína (hipertensión, reacciones alérgicas, las perturbaciones gastrointestinales) y los efectos adversos en el metabolismo del calcio debido al alto volumen del ácido fosfórico, el cual si se combina con el calcio necesario para el organismo (en bajas proporciones) puede aumentar el riesgo de sufrir enfermedades de los huesos, tal como la osteoporosis.

La concentración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en colas previamente desgasificadas (ya sea calentando la solución por 45 min. a  $50^\circ\text{C}$ , o mediante un sistema de reflujo; los cuales permiten la eliminación del dióxido de carbono de las muestras), es bastante grande que incluso puede ser determinada, por lo menos aproximadamente por titulación con una base normal, tal como KOH o NaOH (0.01 ó 0.02N). Los puntos de equivalencia deben ser determinados por métodos potenciométricos, ya que la intensidad de color de las muestras disimulará cualquier indicador de ácido-base. Esta parte del experimento señala un uso importante del pH en la titulación.

#### **Electrodos de pH**

El electrodo de pH pertenece al grupo de electrodos de membrana sólida, siendo el mejor de los electrodos selectivos y es sensible a los iones hidrógeno. La composición de los electrodos de vidrio usados para la medida del pH corresponde a, silicatos con modificadores iónicos. La naturaleza del vidrio usado para la construcción de los electrodos es un factor muy importante, como veremos más adelante. Existen dos grandes tipos:

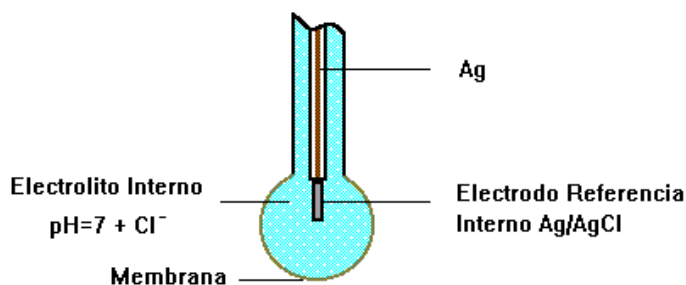
- **Membrana T:  $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{SiO}_2$  (22 : 6 : 72)%**
- **Membrana U:  $\text{Li}_2\text{O} - \text{Cs}_2\text{O}_2 - \text{BaO} - \text{La}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  (28 : 2 : 4 : 3 : 63)%**

Estos modificadores iónicos retardan la hidrólisis del silicato

Cuando se sumerge el electrodo en agua, en la capa superficial existe un proceso de intercambio iónico entre el  $\text{H}^+$  de la disolución externa y el  $\text{Na}^+$  ó  $\text{Li}^+$  de la membrana.

La actividad del agua en la disolución juega un papel muy importante en la respuesta del pH en la membrana de vidrio. Por ello, todos los electrodos de vidrio deben ser acondicionados durante un tiempo en agua, tampón diluido ó KCl, formándose un gel sobre la membrana. Con ésta capa sobre la membrana disminuyen los errores cuando medimos el pH en disoluciones de fuerza iónica extremadamente alta, ó cuando puedan estar presentes disolventes no acuosos.

El electrodo de pH tiene un electrodo de referencia interna (**Ag / AgCl**) sumergido en un tampón con sales de  $\text{Cl}^-$  (**pH = 7**), con una membrana de vidrio.



En los electrodos de vidrio sensibles a  $H^+$ , la estabilidad química y la resistencia eléctrica están siempre ligadas. La resistencia eléctrica de los electrodos de pH, en función de la composición de la membrana, tamaño y forma, puede variar entre 5 - 500 MW. Así los electrodos con buena estabilidad química a elevadas temperaturas, tienen una resistencia eléctrica excesiva para bajas temperaturas. Contrariamente, electrodos con buena respuesta a bajas temperaturas degeneran rápidamente a altas temperaturas.

Debido a ésta contraposición, los electrodos son diseñados de forma específica para ciertos rangos de temperatura y pH.

### Error Alcalino Positivo

El error alcalino es debido al intercambio de otros cationes, distintos al  $H^+$ , presentes en las disoluciones de análisis. El error puede ser grande con muestras que contienen cationes monovalentes comunes a los existentes en la membrana de vidrio.

La influencia de estos iones interferentes en el potencial del electrodo es descrita por la ecuación de Nikolsky. Esta ecuación es una extensión de la ecuación de Nernst:

$$E = E^o + S \cdot \log (a_i + S k_{ij} a_j^z) \quad (z = n_i / n_j)$$

Para un electrodo ideal  $k_{ij} = 0$ , cuando responde únicamente a un ión. El coeficiente de selectividad  $k_{H, Na}$  es aproximadamente  $10^{-13}$ . Por ejemplo, el pH de una muestra que tenga las siguientes concentraciones:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 12 \quad a_{H^+} = 10^{-12} \text{ mol / l} \\ a_{Na^+} &= 1 \text{ mol / l} \\ \text{pH} &= -\log (10^{-12} + 1 \cdot 10^{-13}) = 11.96 \end{aligned}$$

Para muchos trabajos, el potencial medido fijándonos en la actividad, sería erróneo un 10% de error:  $a_{H^+} = 1.1 \cdot 10^{-12}$  mol / l frente al real  $a_{H^+} = 1 \cdot 10^{-12}$  mol / l. Para valores de pH inferiores a 11, el error alcalino es prácticamente despreciable:

$$\begin{aligned} \text{pH} &= 11 \quad a_{H^+} = 10^{-11} \text{ mol / l} \\ a_{Na^+} &= 1 \text{ mol / l} \\ \text{pH} &= -\log (10^{-11} + 1 \cdot 10^{-13}) = 10.996 \end{aligned}$$

Estariamos leyendo  $a_{H^+} = 1.01 \cdot 10^{-11}$  mol / l frente al real de  $a_{H^+} = 10^{-11}$  mol / l. Para cometer errores de un 10% para valores de pH = 11, tendríamos que tener una  $a_{Na^+} = 10$  mol / l.

Existen electrodos de pH que tienen una composición en la membrana para que el error alcalino lo tengamos que tener en cuenta pero a valores más altos, a partir de pH's de 13. La membrana de estos electrodos se le designa como Membrana del Tipo U, frente a la Membrana de Tipo T cuyo error alcalino empieza a pH de 11.

### Error Acido Negativo

En disoluciones fuertemente ácidas,  $(H^+) > 1 \text{ M}$ , la actividad del agua en la disolución se reduce afectando a la capa hidrata sobre la membrana, ya que se disminuye la zona donde verdaderamente tiene lugar las reacciones de intercambio iónico.

Sección Experimental

**Equipos:**

Balanza analítica.

Plancha de calentamiento con sistema de agitación.

pHmetro, Electrodo combinado de vidrio

**Materiales:**

Material volumétrico, espátula, propipetas, agitador magnético, y termómetro. :

**Reactivos:**

Fosfato monobásico de potasio (100ml, 0.02N) Hidróxido de sodio (250 ml, 0.02N)

Botellas de 250 mL de bebidas comerciales (Ejemplo: Pepsi-Cola®, Coca-Cola®)

**Procedimiento:**

- 1) Desgasifique las muestras de cola (Pepsi-Cola® y la Coca-Cola®), Colocando la muestra de aproximadamente 100 ml de la solución en baño de María por 20 minutos a 50°C para eliminar el dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ); Presente en la misma.
- 2) Se estandariza una solución 0.02N de NaOH con una solución estándar de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  0.02N.
- 3) Determine la concentración de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  presente en las muestras de Pepsi-Cola®, y Coca-Cola®. Titulando 25ml de la muestra con la solución estandarizada de NaOH (repetir 3 veces por lo menos)

**Tratamiento de los resultados**

Reporte los valores de los puntos de equivalencia y sus respectivas ecuaciones

Dibuje las curvas de interés y determine la concentración de la muestra problema.

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

**Cuestionario**

Defina: Electrodo indicador, Electrodo de referencia.

Explique las diferentes curvas que se utilizan para determinar el punto de equivalencia y dibuje la respuesta que usted espera observar en cada una de ellas.

¿Cuáles son los criterios para seleccionar esta técnica?

¿Cuál es el límite de detección de la potenciometría

Proponga mejora a la práctica

## **PRACTICA II**

### **CUANTIFICACION POTENCIOMÉTRICAMENTE DEL ACIDO OXALICO EN UNA MUESTRA REAL**

#### **Objetivos:**

Análisis de un sistema ácido base mediante titulaciones potenciométricas.

Evaluación del punto de equivalencia utilizando los métodos analíticos de la primera derivada, segunda derivada y método de Gran.

Determinar la concentración ácido oxálico una muestra real.

#### **Reactivos:**

Solución de hidróxido de sodio 0.1N

Ftalato ácido de potasio, previamente desecado a 110°C

#### **Procedimientos:**

- a) Valoración de una solución de NaOH 0.1N con una solución de Ftalato ácido de potasio 0.1M, Tal como lo realizó en la práctica anterior.
- b) Valoración de la muestra: Si la muestra es sólida, pese 0.5grs y luego disuélvala en 10 ml de agua. Finalmente diluya la muestra a 50 ml con agua destilada. Se toman alícuotas de 20 ml y se precede a titular con el NaOH, como en el caso anterior. Tenga la precaución de agregar el Hidróxido de Sodio en pequeñas cantidades. Si la muestra es líquida tome 10 ml y lleve a 50 diluyendo como en caso anterior. Proceda a realizar las titulaciones.

#### **Tratamiento de los resultados incluir:**

Estudio teórico de los sistemas en las condiciones de trabajo (curvas teóricas de titulación)

Reporte los valores de los puntos de equivalencia y sus respectivas ecuaciones

Dibuje las curvas de interés obtenidas y determine la concentración de la muestra problema.

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

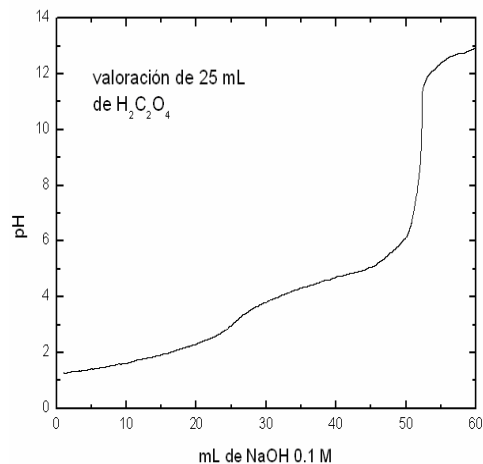
Las referencias y cuestionario son las mismas de la práctica anterior

Recuerde que **Para obtener la concentración real del ácido oxálico**

En el punto de equivalencia, según la estequiometría de la reacción, se tiene que cumplir:

$$\text{n}^\circ \text{ de moles de NaOH} = \text{n}^\circ \text{ de moles de ácido oxálico}$$

La relación entre  $K_{a1}$  y  $K_{a2}$  para el ácido oxálico dihidratado es aproximadamente 1000. La curva de titulación (ver figura) muestra una inflexión correspondiente al primer punto de equivalencia. Sin embargo, la magnitud del cambio de pH es muy pequeña para permitir una determinación precisa del punto final. Por lo tanto la segunda es perfectamente adecuada para la cuantificación del ácido.



Las referencias y cuestionario son las mismas de la práctica anterior

**PRÁCTICA III**  
**TITULACIÓN POTENCIOMÉTRICA ACIDO – BASE**  
**DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ DE UNA MUESTRA DE VINAGRE**

**Objetivos:**

Análisis de un sistema ácido base mediante titulaciones potenciométricas.

Evaluación del punto de equivalencia utilizando los métodos analíticos de la primera derivada, segunda derivada y método de Gran.

Determinar la concentración de ácido acético en una muestra de vinagre.

**Reactivos:**

Solución de hidróxido de sodio 0.1N

Ftalato ácido de potasio, previamente desecado a 110°C

**Procedimientos:**

- a) Valoración de una solución de NaOH 0.1N con una solución de Ftalato ácido de potasio 0.1M. Sumergir el electrodo en 20 ml de la disolución a titular, ajustar el agitador de manera que no lo golpee, y añadir NaOH 0.1N desde la bureta en porciones de 1 ml, salvo cerca del punto de equivalencia donde se añaden porciones de 0.2 a 0.3 ml. Después de cada adición, se espera a que se estabilice el pH, en el pHmetro, 1 ó 2 minutos y se lee este. Una vez acabada la adición de NaOH, se traza la gráfica de los valores de pH en función de los ml de NaOH añadidos y la gráfica DpH/DV en función del volumen añadido y se calcula la concentración de NaOH en la disolución. Se repite al menos dos veces, de manera que la divergencia entre dos normalidades no sea mayor de 2 ó 4 partes por mil.
- b) Acidez de un vinagre: Se pipetea 20 ml de muestra y se diluye en un matraz de 100 ml y se diluye con agua destilada. Se toman alícuotas de 20 ml y se precede a titular como en el caso anterior.

**Tratamiento de los resultados:**

Incluir:

Estudio teórico de los sistemas en las condiciones de trabajo (curvas teóricas de titulación)

Reporte los valores de los puntos de equivalencia y sus respectivas ecuaciones

Dibuje las curvas de interés y determine la concentración de la muestra problema.

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

Las referencias y cuestionario son las mismas de la práctica anterior

Recuerde que **Para obtener la concentración real del ácido acético:**

En el punto de equivalencia, según la estequiometría de la reacción, se tiene que cumplir:

**$n^{\circ}$  de moles de NaOH =  $n^{\circ}$  de moles de ácido acético**

por tanto:

$$V_{\text{NaOH}} \times M_{\text{NaOH}} = V_{\text{H}^+} \times M_{\text{H}^+}$$

**Cálculo del pK del si la solución a titular es ácido acético directamente:**

a) Trazar, en la gráfica de valoración, el punto de semiequivalencia

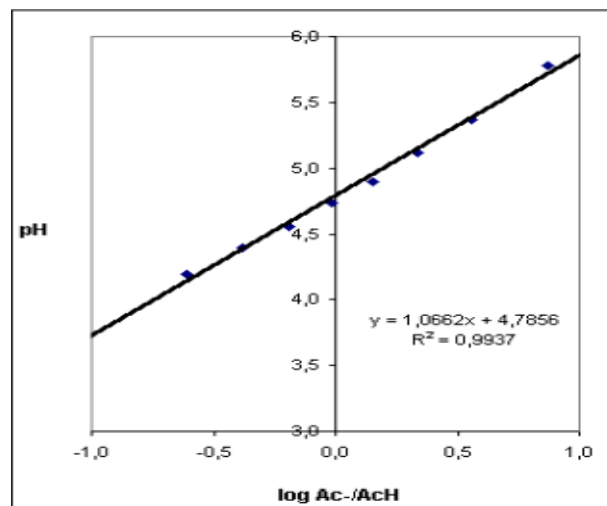
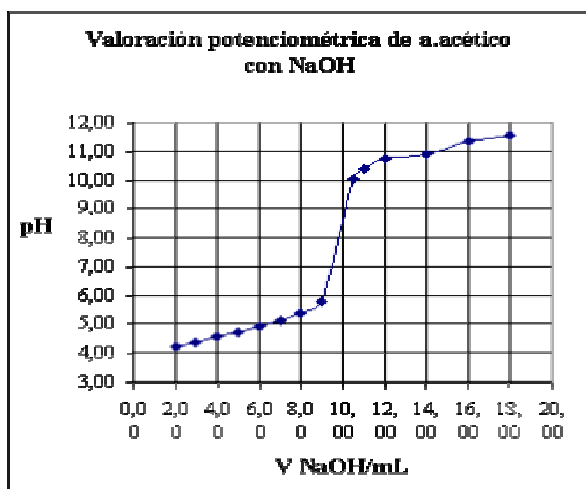
(1/2 del V de NaOH consumido en el punto de equivalencia), momento en que prácticamente coinciden las concentraciones de HA y A<sup>-</sup>, lo que implica que el log (Ac-/HAc) = 0 y según la

**Ec.de Henderson Hasselbalch**, el valor del pH en ese punto será el pKc del ácido. Este valor del pK se ha obtenido considerando un solo punto de la ecuación, cuando el valor de las concentraciones de HA y A<sup>-</sup> coinciden. Consideremos ahora toda la ecuación

b) Obtener los valores de concentración de acético y acetato a lo largo de la titulación hasta el punto anterior al de equivalencia, calcular el  $\log (A^-/AH)$  y juntamente con los valores de: pH iniciales, volumen de NaOH añadido que permite calcular los milimoles de NaOH, milimoles de Ac<sup>-</sup> formado y milimoles de HAc que quedan sin reaccionar, recoger en una tabla. Representar gráficamente pH Vs.  $\log (A^-/AH)$  y, utilizando un programa de regresión lineal, obtener la ecuación de la recta que pasa por estos puntos. El valor del termino independiente será el pKc (valor de la ordenada en el origen, si se obtiene directamente de la gráfica).

**Observaciones:** Con el fin de simplificar cálculos, suponer que en la disolución inicial de ácido acético la concentración de Ac<sup>-</sup> es despreciable, por tanto la concentración de Ac<sup>-</sup> en la disolución será la que se va obteniendo como consecuencia de la reacción del ácido con el NaOH.

pH	V NaOH/mL	mmoles NaOH	mmoles Ac <sup>-</sup>	mmoles HAc	Ac <sup>-</sup> /H Ac	log Ac <sup>-</sup> /H Ac
4,19	2,00	0,1978	0,1978	0,8122	0,244	-0,613
4,39	3,00	0,2967	0,2967	0,7133	0,416	-0,381
4,56	4,00	0,3956	0,3956	0,6144	0,644	-0,191
4,74	5,00	0,4945	0,4945	0,5155	0,959	-0,018
4,90	6,00	0,5934	0,5934	0,4166	1,424	0,154
5,12	7,00	0,6923	0,6923	0,3177	2,179	0,338
5,37	8,00	0,7912	0,7912	0,2188	3,616	0,558
5,78	9,00	0,8901	0,8901	0,1199	7,424	0,871



### **PRÁCTICA III**

#### **DETERMINACIÓN DE CLORUROS EN ORINA MEDIANTE VALORACIÓN POTENCIOMÉTRICA CON PLATA.**

##### **Objetivos:**

Con esta práctica se pretende que el alumno se familiarice con las valoraciones potenciométricas, así como con la determinación de haluros con electrodos de  $\text{Ag}^0$  en muestras reales. También se determinará la cantidad de ion cloruro presente en una muestra de orina humana.

##### **Introducción**

Nos centraremos en las valoraciones potenciométricas de precipitación y más concretamente en las que utilizan un electrodo de  $\text{Ag}^0$  para la determinación de haluros utilizando como agente valorante disoluciones de ion  $\text{Ag}^+$ .

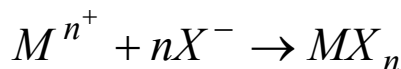
En general podemos decir que un metal,  $M$ , introducido en una solución que contiene iones del mismo metal  $M^{n+}$ , puede ser utilizado como un electrodo indicador para hacer un seguimiento de la concentración de  $M^{n+}$  en la solución. El potencial de dicho electrodo responderá de forma Nernstiana para la reacción electroquímica siguiente:



y por tanto la ecuación de Nernst, será:

$$E_{ind} = E^0 + \frac{0.059}{n} \log [M^{n+}]$$

Este electrodo por tanto será capaz de seguir una valoración de precipitación de un anión  $X^-$  que reaccione químicamente con el metal  $M^{n+}$ , según la reacción:



Si todo esto lo traducimos a un caso concreto, como es el caso que nos ocupa en nuestra práctica, donde el electrodo es de  $\text{Ag}^0$  y la solución de  $\text{Ag}^+$ , podremos determinar haluros, como el ion  $\text{Cl}^-$ . La curva de valoración teórica se podría construir teniendo en cuenta que el potencial de un electrodo de plata en una valoración potenciométrica de cloruros vendrá dado por la ecuación de Nernst siguiente:

$$E_{ind} = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}^0} - 0.059 \log(\text{Cl}^-) = 0.222 - 0.059 \log [\text{Cl}^-]$$

o bien se puede utilizar el potencial normal del sistema  $\text{Ag}^+/\text{Ag}^0$  y la expresión sería:

$$E_{ind} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} - 0.059 \log(\text{Ag}^+)^{-1} = 0.799 + 0.059 \log [\text{Ag}^+]$$

El primer potencial es más útil cuando existe un exceso de ión cloruro en el medio y el segundo es preferible cuando lo que existe en el medio es un exceso de ión plata.

##### **Sección Experimental**

###### **Reactivos:**

Prepare 250 ml de una solución 0.0100 M de nitrato de plata, a partir del reactivo puro, previamente secado a 110° C en estufa durante 1 hora,

Prepare 25 ml de una solución de gelatina al 0.4%.

2 ml de ácido nítrico concentrado

Prepare 100 ml de una solución de KCl 0.0100M.

###### **Equipos y Materiales:**

Potenciómetro Orion

Electrodo combinado de  $\text{Ag}^0$   
 Agitador magnético y barrita agitadora  
 Bureta de 50 ml  
 Vasos de precipitados de 250 y 500 ml  
 Matraz volumétrico de 1 litro  
 Pipetas de 1 ml graduada y 10 ml aforada  
 Tubo graduado de 25 ml  
 Probeta de 500 ml

### Procedimiento:

*1 Valoración de una cantidad conocida de solución patrón de ión  $\text{Cl}^-$ :* Se pipetea 10.0 ml de la solución de KCl en un vaso de 250 ml. Se añaden 10 ml de la solución de gelatina al 0.4% y se llevan a un volumen aproximado de 200 ml con agua destilada. Tras esto, se adicionan 2 ml de ácido nítrico concentrado. Se toman alícuotas de 25 ml y luego se sumerge el electrodo en el sistema y se regula la agitación de forma que no se produzcan remolinos. Se conecta el equipo en lectura de mV y se espera hasta su equilibrio (2 a 3 minutos), leyendo el potencial que marca el electrodo en la solución de cloruros. A continuación se comienza con las adiciones de  $\text{AgNO}_3$  desde la bureta (previamente se llena la bureta con la solución de nitrato de plata patrón), primero en porciones de 1.0 ml y en la zona cercana al punto de equivalencia de 0.2 ml, sobrepasado el cual volveremos a realizar adiciones de 1.0 ml. En cada una de las adiciones de agente valorante, esperaremos a que el potencial se estabilice antes de realizar la lectura del mismo. En el caso de que el potencial tarde en estabilizarse, realizaremos la medida a un tiempo fijo, por ejemplo 1 minuto. Una vez terminadas las adiciones de reactivo, se construyen las curvas de valoración E v.s. cantidad de agente valorante adicionado, la primera y segunda derivada y grafica de Gran.

*2ª Determinación de cloruros en una muestra de orina human:* . Se toman 2 ml de la muestra de orina y se colocan en un vaso de 250 ml, se añaden 10 ml de la solución de gelatina al 0.4% y se lleva a un volumen aproximado de 200 ml. Tras esto se adicionan 2 ml de ácido nítrico concentrado. Se realiza la valoración de la misma forma que en el caso anterior, (alícuotas de 25 ml) efectuándose adiciones de  $\text{Ag}^+$  hasta que no se produzca modificación significativa del valor del potencial, registrándose la curva de valoración experimental, así como la primera derivada. Esta determinación se realizará por duplicado.

**Nota:** El potencial del electrodo de referencia,  $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KNO}_3(\text{sat})$ , utilizado en esta práctica tiene un valor de 480 mV

### Resultados Y Cálculos:

Tabla de valores de potencial v.s. volumen de  $\text{Ag}^+$  adicionado.

Curva de valoración experimental y primera derivada de la curva.

Calcular la concentración en mg/l de ión cloruro en la muestra de orina.

Calcular el valor teórico del potencial del sistema antes de la adición de  $\text{Ag}^+$ , considerando una concentración de ión cloruro de 0.01M

### Discusión Y Preguntas:

- 1.- Comentar brevemente la diferencia existente entre el valor calculado y el experimental (leído en el potenciómetro) antes de la primera adición de  $\text{Ag}^+$ .
- 2.-¿Qué habría ocurrido en la determinación de cloruros, si la muestra de orina contuviera bromuro en una cantidad superior a la normal? (relación Br/Cl en orina de una persona adulta normal 1/2150).
- 3.-Teniendo en cuenta el resultado obtenido en la práctica. Estimar cuantos miligramos de ión cloruro se excretan en 24 horas, si el volumen medio de orina diario es de 1500 ml.



## **PRÁCTICA IV**

### **DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO DE FLUORURO EN PREPARADOS FARMACÉUTICOS, MEDIANTE POTENCIOMETRÍA CON ELECTRODO SELECTIVO DE IONES.**

#### **Objetivos:**

En esta práctica se pretende que el alumno adquiera los conocimientos necesarios para el manejo de electrodos selectivos de iones, así como de las técnicas potenciométricas directas. Por otra parte se pretende que el alumno aprenda a determinar la concentración de iones utilizando electrodos selectivos en muestras reales.

#### **Introducción**

##### **Potenciometría Directa Y Electrodos Selectivos De Iones:**

Como su nombre indica y como se comentó en la introducción de la práctica 4, un método potenciométrico de análisis no es nada más que la medida de un potencial con el fin de conocer la actividad (concentración) de una sustancia en disolución.

La técnica conocida con el nombre de potenciometría directa, consiste en la medida de la actividad (o concentración) de una especie química, midiendo directamente el potencial con el que está directamente relacionada, mediante una conocida función logarítmica conocida como ecuación de Nernst.

La aplicación más conocida de las potenciometrías directas es la utilización de lo que se conoce con el nombre de Electrodos Selectivos de Iones (ISE). Podemos decir que un electrodo selectivo de iones, consiste en una membrana que responde más o menos selectivamente a un ión determinado, y que está en contacto, por una parte, con la disolución del ión a determinar, y por otra, generalmente, con una disolución del mismo ión a una actividad fija, la cual está a su vez en contacto con un electrodo de referencia apropiado.

La modificación del transporte de materia debido a la presencia de la membrana puede dar lugar a diferencias de potencial electrostático, estos potenciales de membrana son función de la composición de las disoluciones y pueden por tanto relacionarse con las actividades de los iones de las mismas.

Una de las principales ventajas de este tipo de electrodos es que pueden construirse, en principio, para cualquier especie iónica, aunque las dificultades de la obtención de un electrodo específico provienen de las técnicas que se necesiten para su preparación. Constituyen una herramienta importante para la determinación de iones, debido a la capacidad que tienen para obtener selectiva y de forma continua la actividad de un ión en disolución.

Los electrodos selectivos de iones, se pueden clasificar de acuerdo con el estado físico de la sustancia (compuesto electroactivo) que forma la membrana del electrodo, en:

- Electrodo selectivo de iones de membrana sólida.
- De membrana homogénea, monocristal de una sustancia muy insoluble como el  $\text{LaF}_3$  (electrodo selectivo de ión  $\text{F}^-$ ) o de vidrio (utilizado en la medida de pH).

- De membrana heterogénea o de membrana precipitada, la muestra en este caso se forma cuando una sustancia activa o mezcla de sustancias, se incorporan a un material inerte.
- Electrodo selectivos de iones de membrana líquida, en estos electrodos, un soporte inerte saturado con una especie iónica, o no cargada, separa una fase acuosa de otra no acuosa.
- Electrodo selectivos de iones especiales
- Para gases
- Enzimáticos

En general, podemos decir que los electrodos de membrana tienen en común:

- Se basan en el establecimiento de una diferencia de potencial entre las dos caras de la membrana que separa dos disoluciones de concentración diferente de la especie a determinar. Una de estas disoluciones es de concentración conocida, determinándose la de la otra por diferencia de potencial.
- La diferencia de potencial establecida tiene como principal componente el cambio de energía libre asociada a la transferencia de masa a través de la membrana. Son fundamentalmente distintas a los electrodos que implican transferencia electrónica.
- Todos ellos cumplen la Ley de Nernst.

### **Electrodo Selectivo De Fluoruros:**

Quizás sea el electrodo selectivo de estado sólido más común, está basado en la utilización de un cristal de fluoruro de lantano impurificado con europio (II). En este caso, la impurificación (o dopaje) consiste en añadir pequeñas cantidades de Eu(II) en vez de La(III). La solución de relleno interna del electrodo consiste en NaF y NaCl 0.1M. Su fundamento consiste en que el ion fluoruro en solución está selectivamente absorbido en las dos caras del cristal; por lo que los iones  $F^-$  pueden moverse a través del cristal de  $LaF_3$ . Al impurificar el  $LaF_3$  con  $EuF_2$  se producen lagunas reticulares de aniones en el cristal. Esto provoca que un ión  $F^-$  de un sitio adyacente a un hueco puede saltar a éste, dejando a su vez un nuevo hueco en el sitio que ocupaba. Así el fluoruro puede migrar de un lado a otro de la membrana y establecer una diferencia de potencial entre las caras del cristal, necesaria para el funcionamiento del electrodo.

La respuesta del electrodo de ión  $F^-$  viene dado por la ecuación:

$$E_{ind} = K - 0.059 \log(F^-)$$

Esta respuesta es casi Nernstiana (cumple la ecuación de Nernst) para un intervalo de concentración comprendido entre aproximadamente  $10^{-6}$  y 1 M. Es importante que el pH sea controlado ya que a pH menores de 5 se forma HF o  $HF_2^-$  los cuales no pueden ser detectados por el electrodo.

### **Reactivos:**

Disolución de NaOH 5M. Preparar la disolución pesando aproximadamente 10 g de NaOH, disolviéndolos y llevándolos a un volumen final de 50 ml.

- TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer). Solución que se prepara disolviendo: 14,5 gramos de NaCl y 1 gramo de AEDT (sal disódica) en aproximadamente 125 ml de agua destilada, se añaden 14,25 ml de ácido acético glacial y se ajusta a pH 5.0-5.5 con NaOH 5 M y diluyendo finalmente a un volumen de 250ml. Pasar la solución a un envase de polietileno
- Solución estándar de ión fluoruro 0.100M. Secar aproximadamente unos 0,2 gramos de NaF a 110°C durante 1 hora, enfriar en desecador. **(NOTA: EL NaF ES ALTAMENTE TOXICO lave con abundante agua si tiene contacto con el mismo)** Pesar exactamente entre 0,11 y 0,12 gramos de NaF seco. Transferirlos una vez disueltos a un matraz volumétrico de 25 ml y enrasar con agua destilada. Una vez enrasado, pasar la solución a un envase de polietileno (que se enjuagará con una pequeña porción de la solución).
- Estándares de calibración. Se diluye en serie la solución estándar anterior (0.100M de ión F<sup>-</sup>) con agua destilada en matraz de 50 ml para preparar las siguientes concentraciones: 10<sup>-2</sup>, 5x10<sup>-3</sup>, 10<sup>-3</sup>, 5x10<sup>-4</sup>, 10<sup>-4</sup>, 5x10<sup>-5</sup>, 10<sup>-5</sup> y 10<sup>-6</sup> M de ión F<sup>-</sup>. Una vez preparadas se guardarán en envases de polietileno actuando igual que en el punto anterior.
- Tomar 2.0 ml del producto farmacéutico, Listerine para niños, y enrasar a 50.0 ml con agua destilada. La solución es trasvasada a un frasco de polietileno.

#### Material Y Aparatos:

- PHmetro (con electrodo combinado de vidrio)
- Potenciómetro
- Electrodo selectivo de ión Fluoruro
- Electrodo de referencia externo (preferiblemente un calomel)
- Matraces volumétricos de 250, 50 y 25 ml.
- Vasos de precipitados de 250, 100 y 50 ml.
- Agitador magnético y barrita agitadora
- Pipetas de 25 y 50 ml
- Frascos de polietileno.

#### Procedimiento:

Pula la superficie del electrodo de fluoruro suavemente sobre un papel de filtro humedecido. Enjuague con agua pura y séquelo con papel Kimwipes. Antes de cada uso

*1°.- Determinación del rango de respuesta y linealidad del electrodo selectivo:* Conectar los terminales de los electrodos al potenciómetro. En un vaso de precipitados de 50 ml colocar 25 ml de TISAB. Situar los electrodos en el interior del vaso que contiene el TISAB y conectar el potenciómetro en lectura de mV. Mientras se realiza la lectura, agitar la disolución con la ayuda de una barrita agitadora y un agitador magnético. Una vez obtenida la lectura constante de potencial, anotar el valor (es posible que alcanzar una lectura constante de potencial en este primer caso sea tedioso, por lo cual, de no alcanzarse esa constancia de potencial, tomar el valor

del potencial pasados los primeros 5 minutos). Enjuagar y secar el electrodo. Repetir el procedimiento descrito para las soluciones estándar de fluoruro, siempre empezando por la más diluida  $10^{-6}$  y terminando por la más concentrada  $10^{-2}$  M. De forma que se tomarán 25.0 ml de la solución de concentración conocida de ión  $F^-$  y se enrasa a un volumen final de 50.0 ml con la solución de TISAB. La solución se colocará en un vaso de precipitados de 50 ml, hasta cubrir los electrodos. Una vez obtenidas las lecturas de potencial, representar una curva de calibrado: potencial (mV) frente al logaritmo de la concentración de ión  $F^-$ . La grafica debe consistir de dos líneas rectas, una de ellas horizontal. Este segmento indica que el electrodo ya no es sensitivo a esas concentraciones. Si se extrapola estas dos líneas hasta donde se intercepten podrá obtener un estimado de limite de detección del método. De no obtener estas dos líneas siga midiendo pF se soluciones mas diluidas hasta que al menos dos puntos consecutivos sean iguales. Todas las medidas deben repetirse 3 veces en la misma solución.

**2°.- Análisis de una muestra problema:** Se toman 25.0 ml de la solución problema previamente preparada y se enrasan a 50.0 ml con solución de TISAB. Se realiza la medida de potencial de esta solución de igual manera a como se ha descrito anteriormente. Se tomará la lectura media de las tres realizadas y se llevará a la curva de calibrado anteriormente preparada, calculando la concentración de fluoruros en la muestra.

**3.- Si la muestra problema es pasta dental** tiene que dar un tratamiento diferente:

- Pese en vasos de 250mL separados y previamente pesados, dos muestras de pasta dental de 0,2 gramos cada una. A una de las muestras (muestra 1) es necesario dejarla secar por una hora a 105C y luego dejar enfriar a temperatura ambiente, pese nuevamente para obtener el peso de la muestra seca. Añádale 50 ml de TISAB e hierva por dos minutos con agitación. Enfrié la solución la solución y transfiera la solución a un matraz volumétrico de 100ml y complete con agua ultra pura. Mida el potencial de una porción de esta muestra
- La segunda muestra (muestra 2) sométala al siguiente tratamiento: añádale 50 ml de TISAB e hierva por dos minutos con agitación. Enfrié la solución la solución y transfiera la solución a un matraz volumétrico de 100ml y complete con agua ultra pura. Pequeñas cantidades de sólido pueden permanecer sin afectar la lectura ya que el fluoruro esta en solución (sí prefiere filtre antes de enrasar) Mida el potencial de una porción de esta muestra

**4.- Si la muestra es orina o agua,** se pipetea 20 ml de la muestra y se le adicionan 20 ml de la solución TISAB se agita durante 2 minutos y se realiza la lectura.

**5.- Si la muestra es sal** se pesan 5 gramos de la muestra y se disuelven en 200ml, de esta muestra se toman 20 ml y se le adicionan 20 ml de la solución TISAB se agita durante 2 minutos y se realiza la lectura.

( las medidas potenciométricas de estas soluciones deben hacerse durante el mismo período del laboratorio en que son preparadas).

Cuando termine las medidas enjuague el electrodo con agua ultra pura y guárdelo con un pedazo de kimwipe humedecido.

**Resultados, Cálculos Y Discusión:**

1. Concentración exacta del patrón de fluoruros preparado.
2. Representación gráfica de la curva de calibrado y margen de linealidad del electrodo.
3. Cálculo de la pendiente de la curva de calibrado.
4. Calcular los miligramos de NaF en cada 100 ml de preparado farmacéutico.
5. Discute los resultados obtenidos con respecto al contenido real de fluoruros en el preparado farmacéutico.
6. Comentar cuales han podido ser las causas de error, si es que han existido, así como los comentarios oportunos al respecto.

**Preguntas:**

- ¿Qué valor se obtiene para la pendiente de la curva de calibrado?.
- ¿Tienen relación el valor de la pendiente de la curva de calibrado y la ecuación de Nernst?  
¿Por qué?
- ¿Cuál es la razón para la utilización de TISAB?
- Representar el esquema de una célula electroquímica para el electrodo selectivo de ion fluoruro utilizado en la práctica.
- Dar una respuesta razonada sobre la utilización de frascos de polietileno en el proceso de almacenaje de las disoluciones que contienen fluoruros.

## 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  $E_o$  hasta  $E_f$ , cuando se ha alcanzado este valor el sentido de barrido se invierte y el potencial vuelve a su valor original  $E_o$ , 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.

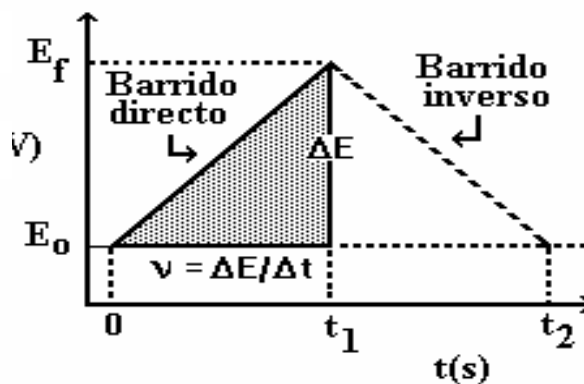


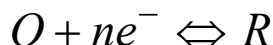
Figura 2.1.- Señal de excitación en VC

Cuando se utiliza la voltametría cíclica para estudiar un sistema por primera vez es usual

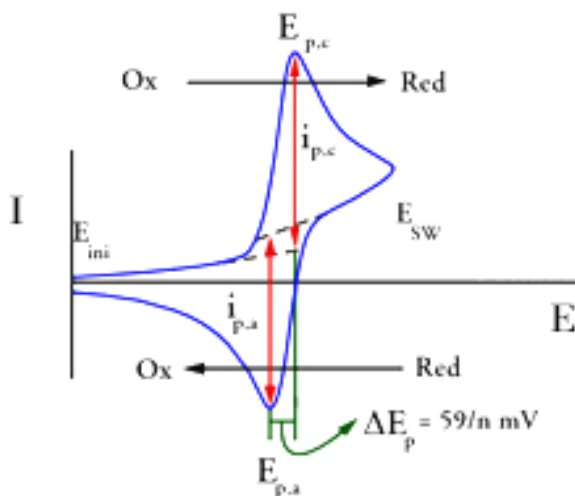
comenzar a llevar a cabo experimentos cualitativos con la finalidad de conocer al mismo, procediendo luego con los semi-cuantitativos y finalmente cuantitativos para poder así obtener los parámetros cinéticos de interés. En un estudio típico cuantitativo se acostumbra obtener voltagramas en un amplio rango de velocidades de barrido ( $v$ ) e intervalos de potencial. Comúnmente, en los voltagramas 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 ( $E_p^C$ ), potencial del pico anódico ( $E_p^A$ ), intensidad del pico catódico ( $I_p^C$ ) e intensidad del pico anódico ( $I_p^A$ ).



**Figura 2.2.-** Voltagrama cíclico para una reacción reversible

Para comprender la forma de este voltograma 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 de  $O$  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  $A \cdot cm^{-2}$ ,  $D$  es el coeficiente de difusión en  $cm^2 \cdot s^{-1}$ ,  $\nu$  es la velocidad de barrido en  $V \cdot s^{-1}$  y  $C_O$  es la concentración de la especie  $O$  en  $mol \cdot cm^{-3}$ . 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  $\alpha_C$ .

### 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.

$$E = E_i + \nu t$$

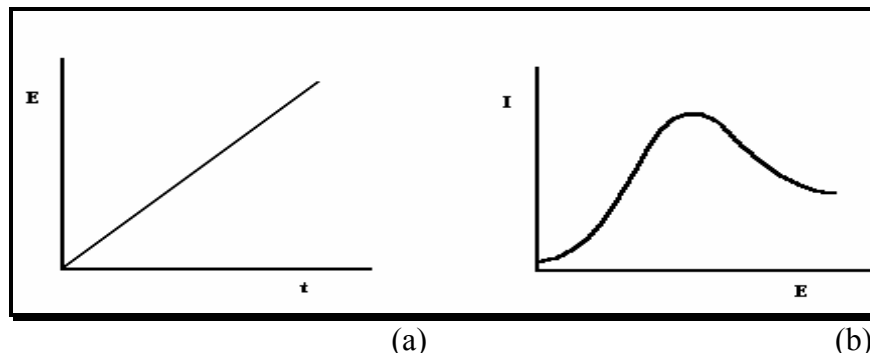
Donde :

$E_i$  = potencial inicial

$\nu$  = 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 ( $> 10 \text{ mV/s}$ ), 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.

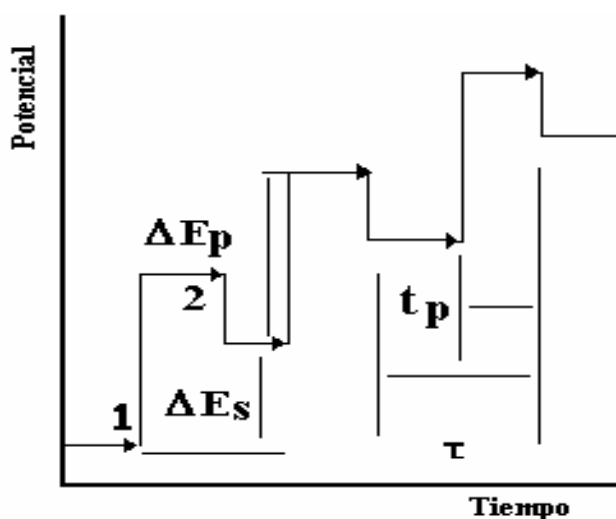


**Figura. 2.** - a) Función de Onda Aplicada. b) Respuesta a la perturbación.

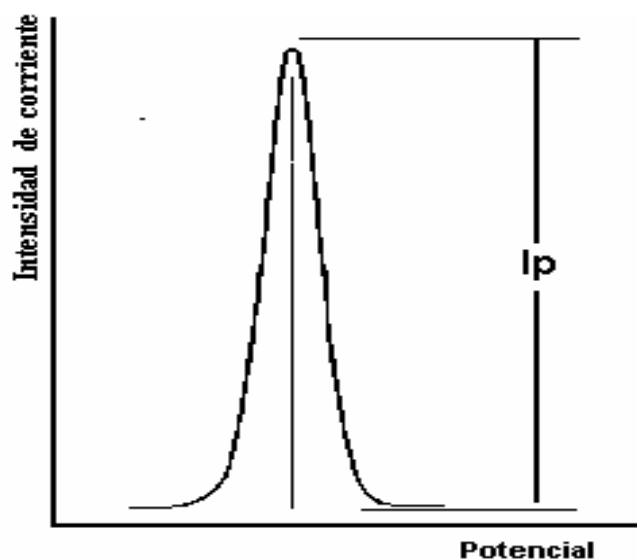
### VOLTAMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL

La voltametría de pulso diferencial (VPD), es una de las técnicas electroanalíticas que alcanzó una gran popularidad a partir de 1970. Así también la voltametría 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=  $\Delta E_s$ ). La amplitud de pulso  $\Delta E_p$ , 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 electródico 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. ( $\text{cm}^2$ )

$C$  = concentración de la especie electroactiva. ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ )

$D$  = coeficiente de difusión

$\tau'$  = primer tiempo de muestreo de corriente.

$\tau$  = 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  $10^{-7}$  y  $10^{-8}$  M.

## PRÁCTICA V

### DETERMINACIÓN DE ÁCIDO ASCÓRBICO EN JUGO DE NARANJA, POR VOLTAMETRÍA DE BARRIDO LINEAL

#### Objetivo:

El propósito de este experimento es determinar la concentración de ácido ascórbico en una bebida de fruta comercial, usando la técnica del Voltametría Lineal y un método de adición de estándar.

#### Introducción

La vitamina C perteneciente junto con las vitaminas B al grupo de las hidrosolubles, la vitamina C interviene en el mantenimiento de huesos, dientes y vasos sanguíneos por ser buena para la formación y mantenimiento del colágeno. Protege de la oxidación a la [vitamina A](#) y [vitamina E](#), como así también a algunos compuestos del complejo B ([tiamina](#), [riboflavina](#), [ácido fólico](#) y [ácido pantoténico](#)). Desarrolla acciones anti-infecciosas y antitóxicas y ayuda a la absorción del hierro no hémico en el organismo.

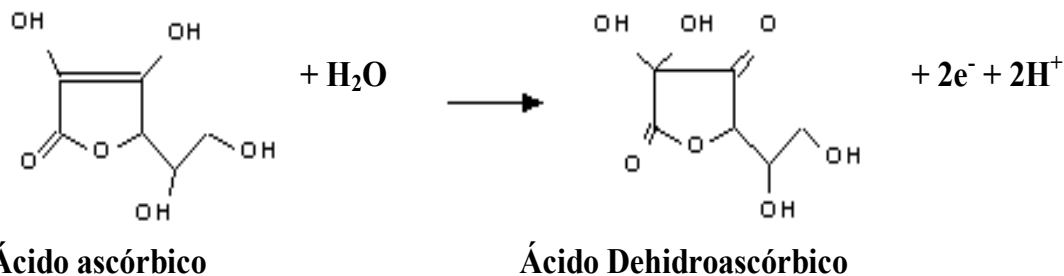
Tal como en el caso de los hombres en que el ácido ascórbico no es sintetizable por el organismo, los animales no pueden sintetizarlo tampoco, por tanto ningún alimento animal cuenta con esta vitamina. La vitamina C se oxida rápidamente y por tanto requiere de cuidados al momento de exponerla al aire, calor y agua. Por tanto cuanto menos calor se aplique, menor será la pérdida de contenido. Las frutas envasadas por haber sido expuestas al calor, ya han perdido gran contenido vitamínico, lo mismo ocurre con los productos deshidratados. En los jugos, la oxidación afecta por exposición prolongada con el aire y por no conservarlos en recipientes oscuros.

Las dosis requeridas diarias de vitamina C no están definidas exactamente, sin embargo la FDA de Estados Unidos comprueba que con 60 mg/día se mantiene un total corporal de un gramo y medio, cantidad suficiente para servir las demandas corporales de un mes. Por tanto, el consumo de una fruta cítrica por día, cumple con tales requerimientos.

Existen infinidad de productos comerciales que aportan 500 mg o más por comprimido y hay quienes, recomiendan la ingestión de cinco comprimidos (caso de los que creen que su administración es anticancerígena). Si bien como con la mayoría de las vitaminas, los excesos se descartan por vía urinaria, el alerta radica en que como lo ingerido es un ácido, las dosis excesivas pueden rebasar la resistencia de la pared gástrica y su intensa recirculación renal puede afectar el riñón. Es muy importante tener en cuenta que todos los alimentos ricos en vitamina C deben consumirse frescos, ya que esta sustancia se oxida fácilmente y pierde rápidamente sus propiedades.

En este experimento, se usa como electrodo de trabajo un electrodo de grafito.

Durante la electrólisis, el ácido ascórbico se oxida según el proceso:



#### Sección Experimental

##### Reactivos:

Ácido nítrico o sustitúyalo por ácido sulfúrico

Ácido ascórbico

**Preparación de Soluciones****Muestra:**

Diluya una cantidad conocida de jugo de fruta (50 ml) hasta 100 mL con agua ultra pura, antes de aforar agregue suficiente  $\text{HNO}_3$  para que la concentración de este ácido sea 0,1 M. (tome en cuenta las cantidades que están involucradas para calcular el volumen necesario a de ácido). Las medidas voltamétricas de esta solución deben hacerse durante el mismo período del laboratorio en que fue preparada. **(solución 1)**

**Nota:** Si trabaja con vitamina C en pastillas disuelva esta en 25 ml de agua ultra pura y prepare 100ml antes de aforar agregue suficiente  $\text{HNO}_3$  para que la concentración de este ácido sea 0,1 ). De acuerdo a resultados anteriormente obtenidos en este laboratorio la pastilla de vitamina C efervescente, proporciona mejores resultados debido a la concentración. Podría sustituir la vitamina C por aspirina pero recuerde que debe dejar un tiempo prudencial para extraer el ácido acetilsalicílico y filtrar la solución para eliminar residuos. Además de que debe tomar en cuenta el cambio de patrón para sustituirlo por completo al preparar las soluciones.

**Patrón de Ácido Ascórbico:**

Pese exactamente cerca 0.50 g de ácido ascórbico puro y transfiera a un el frasco volumétrico de 100 mL , agregue suficiente  $\text{HNO}_3$  para que la concentración de este ácido sea 0,1 M y afore con agua ultra pura.

Como su electrolito soporte es el  $\text{HNO}_3$  en necesario que prepare 25 ml de una solución de mismo cuya concentración sea 0,1 M y afore con agua ultra pura.

**Curva de adición estándar:**

Prepare una serie de soluciones que contengan un volumen fijo de muestra de jugo (**2 ml de la solución 1**) con volúmenes crecientes añadidos de patrón de ácido ascórbico ( **0, 2, 4, 6, 8ml**) agregue suficiente  $\text{HNO}_3$  para que la concentración de este ácido sea 0,1 M y afore con agua ultra pura hasta un volumen final de 25 ml..

**Instrumentación**

Potenciostato PAR 363

Registrador X-Y

Electrodo de trabajo : Grafito o Carbón Vítreo

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

Electrodo Secundario: Pt.

**Procedimiento:**

- 1.- Realice un voltograma de barrido lineal del blanco (una solución de  $\text{HNO}_3$  0, 1 M) en una amplia ventana de potenciales con el fin de ubicar la ventana de trabajo. (voltograma 1)
- 2.-Realice un voltograma de barrido lineal 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. (voltograma 2 y 3)
- 3.- Realice un voltograma para cada una de las soluciones que contienen el volumen fijo de muestra de jugo (solución 1) (voltograma 4-8) y construya una curva de adición de estándar. Determine la concentración de ácido ascórbico en el jugo.

## **PRACTICAVI**

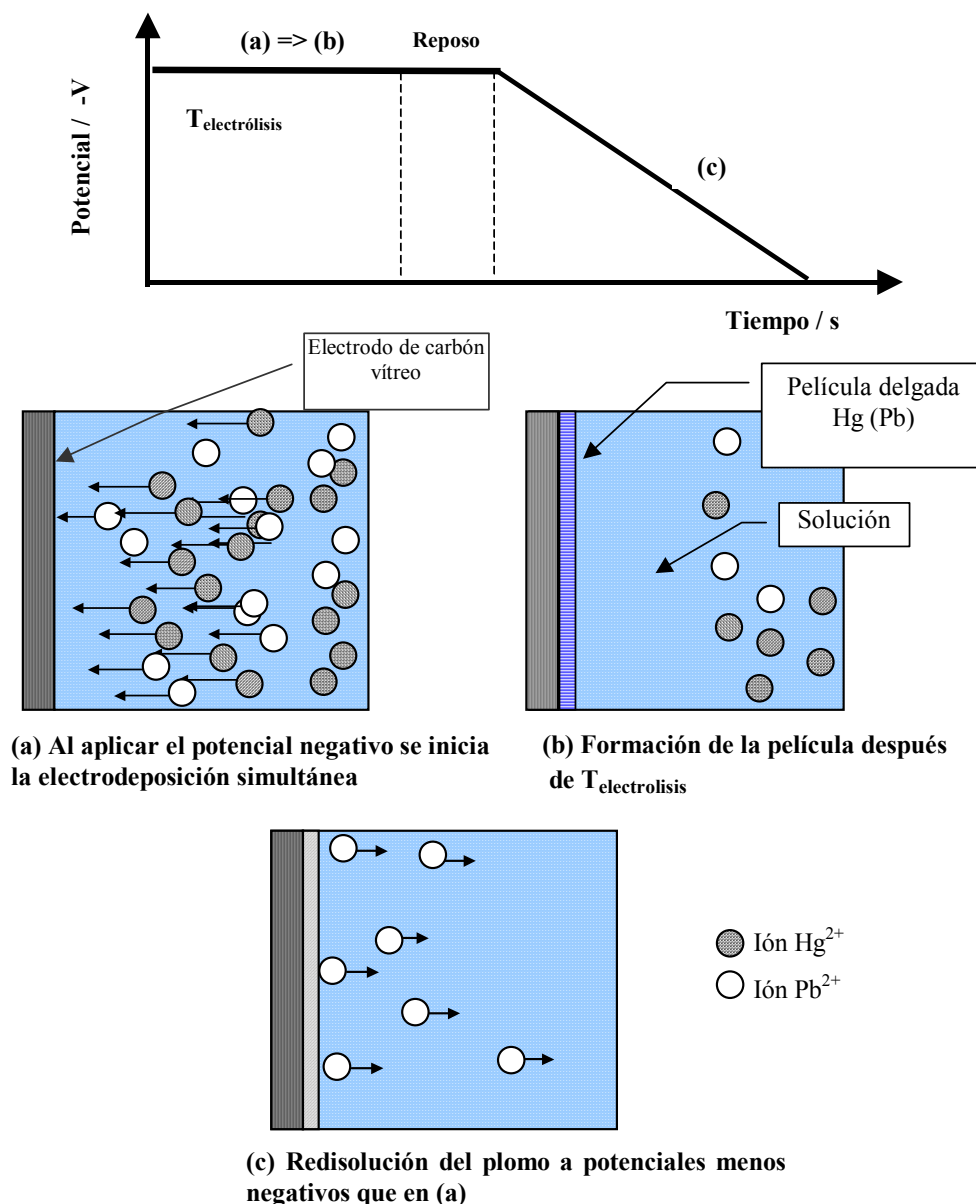
### **DETERMINACIÓN DE PLOMO POR VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA CON ELECTRODO CAPA FINA DE MERCURIO ELECTRODEPOSITADO SOBRE CARBÓN VÍTREO.**

#### **Introducción**

La aplicación, en análisis químico, de la gota colgante de mercurio y de películas de mercurio depositadas sobre diferentes sustratos 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 sustratos 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 sustratos 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.

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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> respectivamente.

El carbón vítreo es un material duro, de alta conductividad eléctrica, alto potencial para la evolución de hidrógeno y gran inactividad química. Resulta entonces posible que el mercurio se electrodeposite por reducción a partir de una solución que contenga el ión metálico y posteriormente sea fácilmente removible de la superficie electródica al frotar con un paño limpio. En esta práctica se va a llevar a cabo la electrodeposición simultánea del mercurio junto 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 es mantenido constante, se formará una película de mercurio de aproximadamente 0,001 - 0,01 µm, en la cual se encuentran 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, pero inferior al requerido para oxidar el Hg, permite redilsover el (los) analito(s) originando picos de resolución a potenciales característicos, cuyas corrientes son directamente proporcionales a la concentración de la especie.



**Figura 1.- Representación esquemática del formación de la película de Hg más analito y la resolución de este último.**

Con la técnica de Stripping se alcanzan sensibilidades de  $10^{-12}$  M. Para aumentar la señal podemos variar: Tamaño del electrodo de trabajo, Tiempo de Electrólisis, Potencial de Electrólisis y Barrido de Potenciales (DC, DP, SQW)

### 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:**

100 ml de una solución de ácido nítrico 0.1M

25 ml de una solución 0,01 M de nitrato de mercurio en ácido nítrico 0.1M.

25 ml de una solución estándar de nitrato de plomo o sulfato de plomo  $1,0 \times 10^{-3}$  M en ácido nítrico 0,1 M.

500 ml de una solución 0,1 M de  $\text{KNO}_3$  (agregue antes de enrasar 2ml de nitrato de mercurio 0,01M)

5 soluciones de 25 ml cada una de soluciones patrones con  $\text{Pb}^{2+}$  en un intervalo de concentraciones entre  $10^{-6}$  y  $10^{-5}$  M

**Nota:** como alternativa: prueba preparar las soluciones utilizando como electrolito soporte, ácido nítrico 0.1M en lugar de  $\text{KNO}_3$

**Procedimiento:**

Prepare las 5 soluciones patrones de 25 ml y enráselas con  $\text{KNO}_3$ . 0.1M

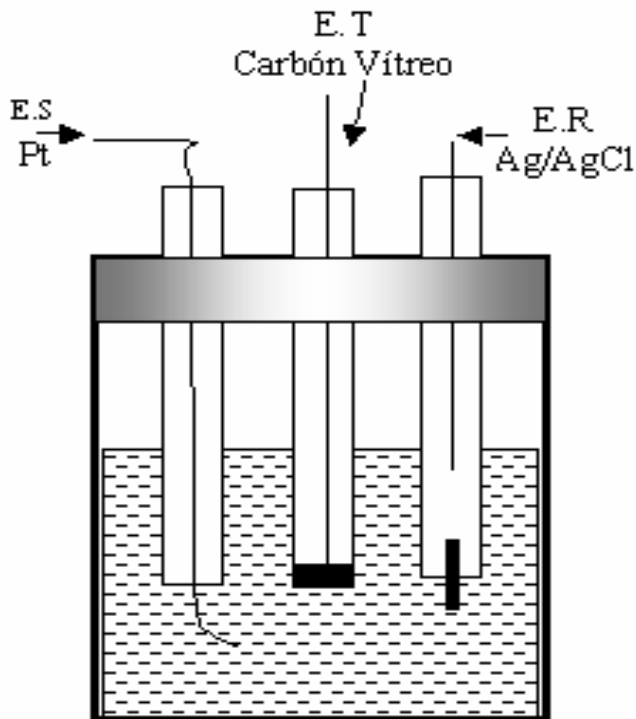
Un potencial de -0,7 V SCE debe ser aplicado al carbón vítreo por 5 minutos, Inmediatamente después, se le aplica un barrido anódico desde -0,7 hasta 0,1 V SCE a 20 mV/s. El potencial pico del plomo se ubica a -0,46 V. El electrodo se limpia con un paño de papel suave y se le aplica nuevamente un potencial de -0,7 V por 5 minutos, el barrido de potencial se lleva a cabo de manera similar al proceso anterior. La concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  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 que preparo las soluciones patrón. Antes de cada experimento, burbujee la solución con argón durante dos minutos para arrastrar el oxígeno presente. Determine la sensibilidad adecuada para el potencióstato y el registrador, registre un voltograma 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.



## PRACTICA VII

### DETERMINACIÓN DE PLOMO Y ZINC EN UNA MUESTRA DESCONOCIDA POR VOLTAMETRÍA DE REDISOLUCIÓN ANÓDICA CON ELECTRODO CAPA FINA DE MERCURIO ELECTRODEPOSITADO 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 estándares.

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)

#### Preparación de soluciones patrón y estándares

1.- Prepare 250 ml de  $KNO_3$  0.1M en agua ultra pura. (agregue antes de enrasar 2ml de nitrato de mercurio 0,1M) Utilice esta solución como disolvente para preparar todas las demás soluciones (constituye el electrolito soporte). La solución (10 ml de nitrato de mercurio 0.01M se prepara en  $HNO_3$  0.1M

2.- Prepare una solución de 25 ml de  $Pb(NO_3)_2$  y  $Zn(NO_3)_2$   $2 \times 10^{-3}$  M en 0.1M  $KNO_3$  (en la solución 1)

3.- Pídale la muestra problema al instructor

4.- Coloque 10ml del estándar (solución del paso 2) y desgasifique la solución, coloque un **tiempo de deposición** de 60 segundos, **amplitud de pulso** de 25 mV, **velocidad de barrido** 20 mV/seg, **modo**: pulse stripping, ubique los potenciales de trabajo Como referencia el intervalo de potencial puede ser aproximadamente desde  $-1,20V$  SCE barriendo hasta 0.65V. Haga la corrida. Repita

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

5.- 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.

6.- Añada a la solución anterior 0.2ml de la solución estándar desgasifique por 1 minuto y realice la corrida

7.- Repita el paso 6 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) teniendo al final un volumen total en la celda 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  $(V_{inic} + NV_{añad})R_n$  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 allí se obtiene que:

$$b = CV_{inic}$$

$$m: V_{añad} C$$

La gráfica va a tener una pendiente y un intercepto. La concentración deseada la tenemos de:



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

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

### Opcional PARTE B

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 ( $2 \times 10^{-7}$ ,  $4 \times 10^{-7}$ ,  $6 \times 10^{-7}$ ,  $8 \times 10^{-7}$ ,  $2 \times 10^{-6}$ ,  $2 \times 10^{-6}$  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 mas 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.

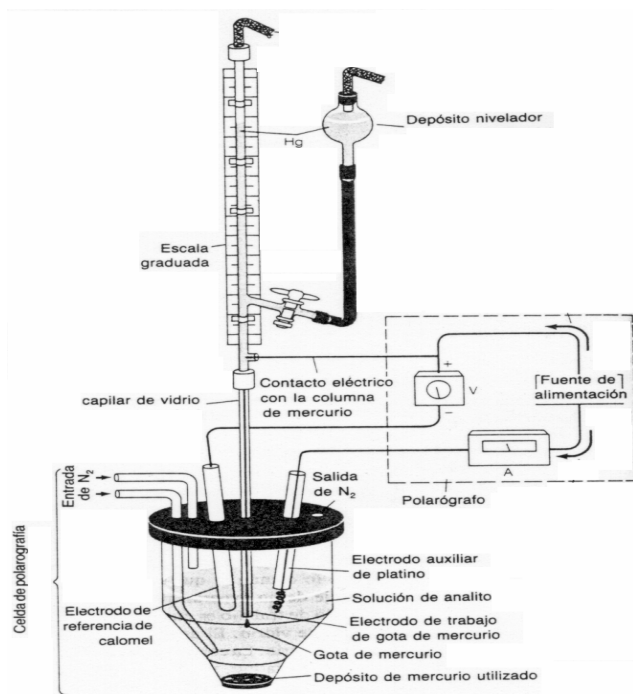
El tamaño de la gota depende de la geometría del capilar y de la tensión superficial que se establece entre el mercurio y la solución. La superficie de la gota, que aumenta de valor durante el tiempo de su formación y que además esta en contacto eléctrico con el resto del circuito, es en

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  $\text{cm}^2/\text{s}$ )  $C$  (concentración de la sustancia electroactiva en milimoles/l) y factores

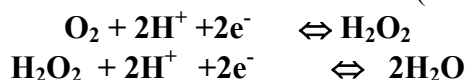


relativos al electrodo, tales como  $m^2/3$  (masa de mercurio que fluye por unidad de tiempo en mg/s) y  $t^{1/6}$  (tiempo de vida de la gota, función de la altura del capilar en s)

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.

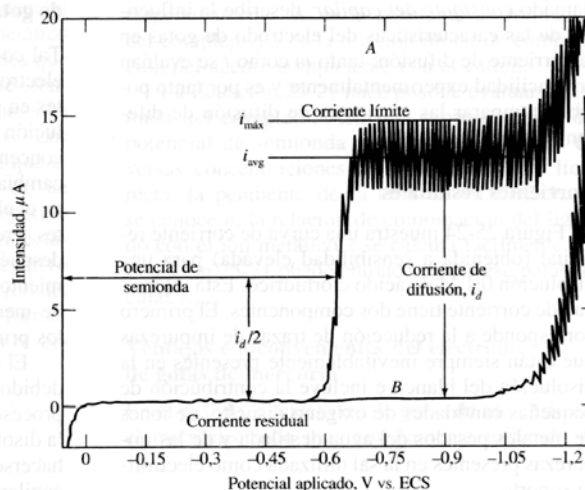
La gran activación sobre el potencial para la evolución de hidrogeno por lo cual presenta una ventana de potencial grande para la reducción de iones metálicos.

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 reactivas.

#### 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:

a. conecte al 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 ) , el valor de salida del potencióstato, en este caso: Voltio y la sensibilidad del registrador en voltios por cm<sup>-1</sup> ( según a), podemos llevar a unidades de amperios por cm, la sensibilidad del registrador en el eje Y, es decir:

$$\underline{A/cm = \text{sensibilidad del potencióstato}} \quad \times V/cm$$

Salida del potencióstato

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 voltagramas.

## **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:**

-  $\text{KNO}_3$

-  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

-  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

##### **Soluciones**

Prepare 100 ml de una solución de  $\text{KNO}_3$  0.1M

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

A partir de esta prepare las siguientes:

10 ml de solución de  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$   $6 \times 10^{-5}$  M

10 ml de solución de  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$   $2 \times 10^{-4}$  M

10 ml de solución de  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$   $4 \times 10^{-4}$  M

10 ml de solución de  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$   $6 \times 10^{-4}$  M

10 ml de solución de  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$   $8 \times 10^{-4}$  M

Todas estas soluciones deben estar diluidas en solución de  $\text{KNO}_3$  0.1M,

##### **Optimización De Los Parametros Instrumentales**

Utilizando la solución de concentración  $6 \times 10^{-5}$  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 ( $\text{KNO}_3$  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  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$   $6 \times 10^{-5}$  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  $\text{Zn}^{+2}$  y  $\text{Pb}^{+2}$   $6 \times 10^{-5}$  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 eestudie mediante Polarografía de pulso diferencial las soluciones restantes, empezando por la mas 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 unos 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 optimas 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 mas 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 LIMITE 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:**

-  $\text{KNO}_3$  o utilice HCL 1M como electrolito soporte

-  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

##### **Soluciones:**

1. Prepare 500ml de una solución de  $\text{KNO}_3$  0,1M en agua ultra pura (esta solución va hacer utilizada para diluir las demás soluciones)
2. Solución patrón de plomo. Prepare 50 ml de solución que contenga 0,05gramos de plomo ( $1000\text{ppm Pb}^{+2}$ ) en  $\text{KNO}_3$  0,1M
3. Estándar A: pipetee 0,5 ml de solución patrón en un matraz volumétrico de 50ml (10ppm)
4. Estándar B: pipetee 10 ml de solución A en un matraz volumétrico de 50ml (2 ppm)
5. Estándar C: pipetee 10 ml de solución B en un matraz volumétrico de 50ml (0,4 ppm)
6. Estándar D: pipetee 12,5 ml de solución C en un matraz volumétrico de 50ml (0,1ppm)
7. Estándar E: pipetee 10 ml de solución D en un matraz volumétrico de 50ml (0,02ppm)
8. 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  $-0,2\text{V}$  hasta  $-0,9\text{ V}$ ) 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

Continué 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 basados en la desviación estándar de los 6 puntos

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

Una gráfica basada en el segundo método y el límite 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

#### **Seccion 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**

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

#### **Optimización De Los Parametros Instrumentales**

Seleccione los parámetros instrumentales utilizando la solución de concentración  $2 \times 10^{-4}$  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

Chequear 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 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  $2 \times 10^{-4}$  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**

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

2.- ¿De qué depende que un compuesto orgánico pueda ser utilizado por estas técnicas?

3.- ¿Esperaría lograr usted los mismos resultados si cambia el electrolito soporte? ¿explique?

4.- En qué consiste la PPD y la PDC.

## **PRÁCTICA XI**

### **DETERMINACIÓN DE ÁCIDO 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:

-  $\text{CH}_3\text{COONa}$

--  $\text{CH}_3\text{COOH}$

-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  $\text{CH}_3\text{COONa}$  mas 15 ml de  $\text{CH}_3\text{COOH}$  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.

Como su electrolito soporte es el  $\text{HNO}_3$  es necesario que prepare 25 ml de una solución de mismo cuya concentración sea 0,1 M y afora con agua ultra pura.

#### **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, 2, 4, 6, 8ml**)

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 Parametros 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

E inicial : -20mV

E final : 180mV

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 (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:**

1.- 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.

2.- 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 uno de ellos), descripción de las técnicas que va a emplear y responda el cuestionario

## APÉNDICE 1

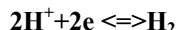
### ELECTRODOS DE REFERENCIA

LOS PROCESOS que tienen lugar en la interfase metal-solución de cualquier metal en contacto con un electrolito, no se pueden medir de una manera absoluta (tiene que ser tan sólo relativa). El metal en contacto con el electrolito tiene, por un lado, tendencia a disolverse, con lo que queda cargado negativamente y, por otro lado, a que iones del electrolito se depositen sobre el metal, con lo que se alcanza el equilibrio en un determinado momento:



Se ha creado, pues, una diferencia de potencial entre el metal y el electrolito. Para poder medir esta diferencia de potencial se adoptó un electrodo patrón que es el electrodo normal de hidrógeno, al cual, por convención y a cualquier temperatura, se le asignó el valor cero.

Este electrodo está constituido por una lámina de platino-platinado, sobre la cual se hace burbujear hidrógeno gas a la presión de una atmósfera, sumergida en una solución ácida (electrolito), cuya actividad de iones hidrógeno a 25°C es la unidad, de acuerdo con la reacción de equilibrio:



En las condiciones mencionadas, el potencial de este electrodo es únicamente función del pH, según la siguiente expresión:

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

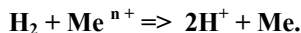
Tomando como referencia el electrodo de hidrógeno, el potencial de un metal cualquiera sumergido en una solución de sus iones de actividad igual a la unidad, corresponde a la fuerza electromotriz de una pila, en la cual el semielemento metal/solución de sus iones actúa como polo positivo, o sea de cátodo, y el electrodo de  $\text{H}_2$  como polo negativo, o ánodo, según la convención propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), universalmente aceptada. Lo anterior lo podemos representar 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 semielementos 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  $\text{Me}^{n+}$  serán reducidos. La reacción global del proceso será la siguiente:



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

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

Basándose en lo anterior, se pueden presentar dos casos:

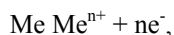
- a)  $E_{\text{pila}} > 0$
- b)  $E_{\text{pila}} < 0$

El primer caso supone, dado que el electrodo de  $\text{H}_2$ , por convenio, se toma con un potencial de 0 voltios, que necesariamente el semielemento que actúa como polo positivo debe de tener un potencial de reducción positivo, lo cual en términos energéticos equivale a decir que la reacción

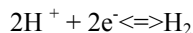


está desplazada hacia la derecha. Un voltímetro que uniera los dos semielementos que constituyen la pila debería conectarse de tal manera que el polo (-) se uniera al electrodo de hidrógeno y el polo (+) al del metal. Es decir, el polo (+), de mayor potencial siempre (cátodo), se une a ese mismo polo 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 semielemento derecho de la pila,  $\text{Me}^{n+}/\text{Me}$ . Si se construyen pilas de estas características, se podrían determinar los potenciales de reducción de todos aquellos semielementos cuyo potencial es positivo o mayor que 0 (el del hidrógeno).

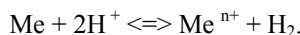
En el segundo caso, al ser el potencial de la pila menor que cero (negativo), esto implica necesariamente que el flujo de electrones irá en sentido contrario, es decir, que la producción de electrones se deberá a la oxidación (disolución) del metal del semielemento de la derecha:



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



La reacción global sería:



Todos aquellos semielementos 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.

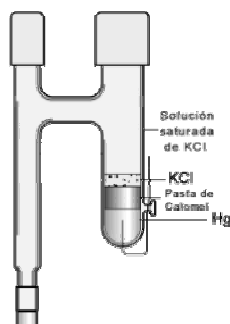
**TABLA 1. Serie electroquímica de los metales.**

<i>Sistema</i>	<i>Semirreacción</i>	<i>Potencial E°, V A 25°C</i>
Li / Li	Li + 1e <sup>-</sup>	-3.045
K <sup>+</sup> / K	K <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	-2.925
Cs <sup>+</sup> / Cs	Cs <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	-2.923
Ba <sup>2+</sup> / Ba	Ba <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2.90
Sr <sup>2+</sup> / Sr	Sr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2.89
Ca <sup>2+</sup> / Ca	Ca <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2.87
Na <sup>+</sup> / Na	Na <sup>+</sup> + 1e <sup>-</sup>	-2.714
Mg <sup>2+</sup> / Mg	Mg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-2.37
Al <sup>3+</sup> / Al	Al <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-1.66
Mn <sup>2+</sup> / Mn	Mn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-1.18
Cr <sup>2+</sup> / Cr	Cr <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.913
V <sup>3+</sup> / V	V <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0.876
Zn <sup>2+</sup> / Zn	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.762
Cr <sup>3+</sup> / Cr	Cr <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0.74
Fe <sup>2+</sup> / Fe	Fe <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.99
Cd <sup>2+</sup> / Cd	Cd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.402
In <sup>3+</sup> / In	In <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0.342
Co <sup>2+</sup> / Co	Co <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.277
Ni <sup>2+</sup> / Ni	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.250
Sn <sup>2+</sup> / Sn	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.136
Pb <sup>2+</sup> / Pb	Pb <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	-0.126
Fe <sup>3+</sup> / Fe	Fe <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	-0.036
H <sup>+</sup> / H <sub>2</sub>	2H <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0.000
Cu <sup>2+</sup> / Cu	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0.337
Hg <sup>2+</sup> / Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0.789
Ag <sup>2+</sup> / Ag	Ag <sup>2+</sup> + 1e <sup>-</sup>	0.799
Hg <sup>2+</sup> / Hg	Hg <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0.857
Pd <sup>2+</sup> / Pd	Pd <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	0.987
Pt <sup>2+</sup> / Pt	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup>	1.19
Au <sup>3+</sup> / Au	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup>	1.50

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 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.

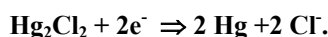
Como electrodos de referencia se utilizan los siguientes:

1) *Electrodo de calomelanos*. Este electrodo está formado por mercurio cubierto por una capa de cloruro insoluble (calomelanos), **Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** 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.



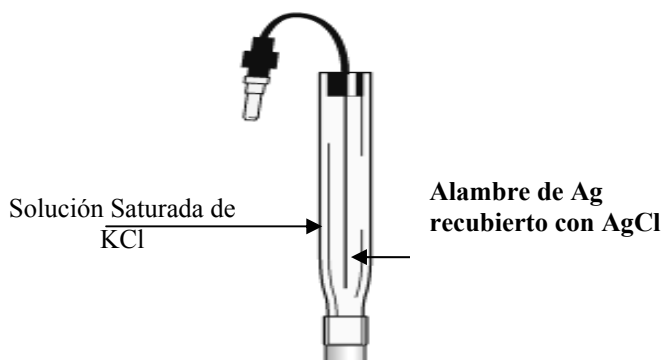
**Figura 1.- Electrodo de referencia: Calomelanos saturado, ECS**

La reacción del electrodo de calomelanos es:



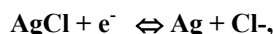
Así pues, si el electrodo actúa como ánodo (-) la reacción es hacia la izquierda, (oxidación); si el electrodo actúa como cátodo (+), la reacción es hacia la derecha, (reducción).

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 electródica 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 electródica es la siguiente:



y su potencial de equilibrio a 25°C es:

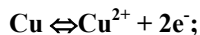
$$E = -0.763 + 0.0295 \log [\text{Zn}^{2+}] \text{ V vs. ENH}$$

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/CuSO<sub>4</sub>)*. Está formado por una barra cilíndrica de Cu sumergida en una solución de **CuSO<sub>4</sub>** 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:

- 1.- Bard, A. J. Faulkner, L. R.; “Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications” John Wiley & Sons, New York, 1980.
- 2.- Kissinger, P.T.; Heineman, W.R.; “Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry” Marcel Dekker, New York, 1984
- 3.- Southampton Electrochemistry Group, “Instrumental Methods in Electrochemistry”. Ellis Horwood Limited, Chichester, Inglaterra, 1990.
- 4.- Gary D. Christian, Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 5 th edición, New York (1994).
- 5.- Peters/Hayes/Hieftje, Chemical Separations and Measurements, Saunders Golden Sunburst Series, Philadelphia (1974).
- 6.- D.C. Harris, “Análisis Químico cuantitativo”. Ed Iberoamericana S.A. México 1992.
- 7.- H.H. Willard, L.L. Merritt Jr., J.A. Dean, F.A. Settle Jr., “Métodos Instrumentales de Análisis”. Grupo Editorial Iberoamérica. México. 1991.
- 8.- Murphy J., Determination of Phosphoric Acid in Cola Beverages. J. Chem. Educ. 60(1983)420-421.
- 9.- Lozano- Calero, Madueño., Determination of Phosphoric in Cola Drinks. J. Chem. Educ. 73 (1996)117-118.
- 10.- Bello and Gonzáles., Determination of Phosphate in Cola Beverages using Nonsuppressed Ion Chromatography.. J. Chem. Educ. 73,12 (1996)1174-1176