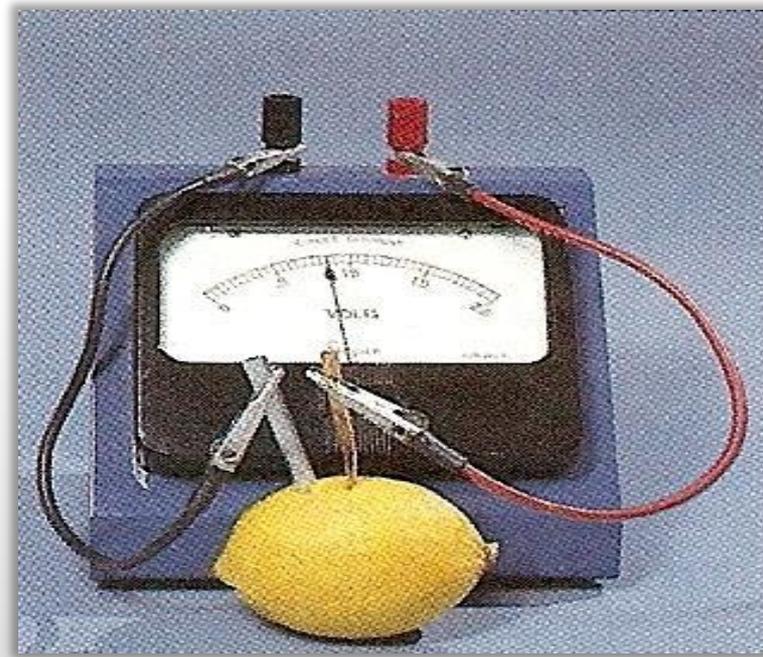


Análisis Cuantitativo
Etapa analítica o de
medición

Electroanálisis

Potenciometría



Química Analítica I - FBCB – UNL. 2019

Dra. Silvia R. Hernández (LSB)
shernand@fcb.unl.edu.ar



Contenido temático

- Celda potenciométrica
- Electrodo de Referencia
- Electrodo Indicador
- Análisis cuantitativo
 - Potenciometría Directa
 - Potenciometría Indirecta
- Aplicaciones
- Glosario - síntesis material de estudio

Proceso Analítico Total

Definición del problema analítico



Decisión del método más apropiado



P.M.Q.



Interpretación de los resultados para resolver el problema



Análisis Potenciométrico

Muestra

Operaciones previas

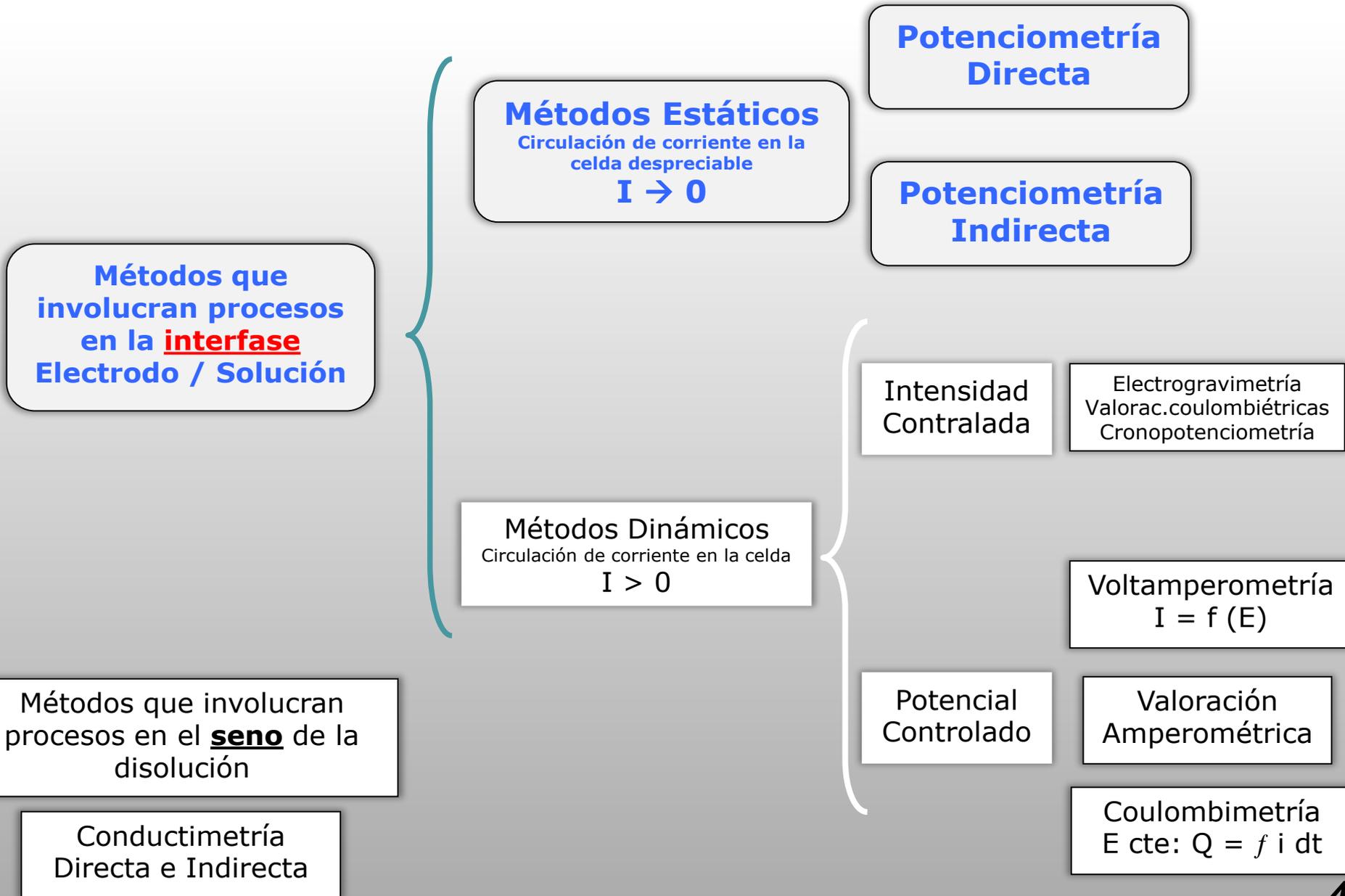
Medición y transducción de la señal

Adquisición y tratamientos de datos

Resultados

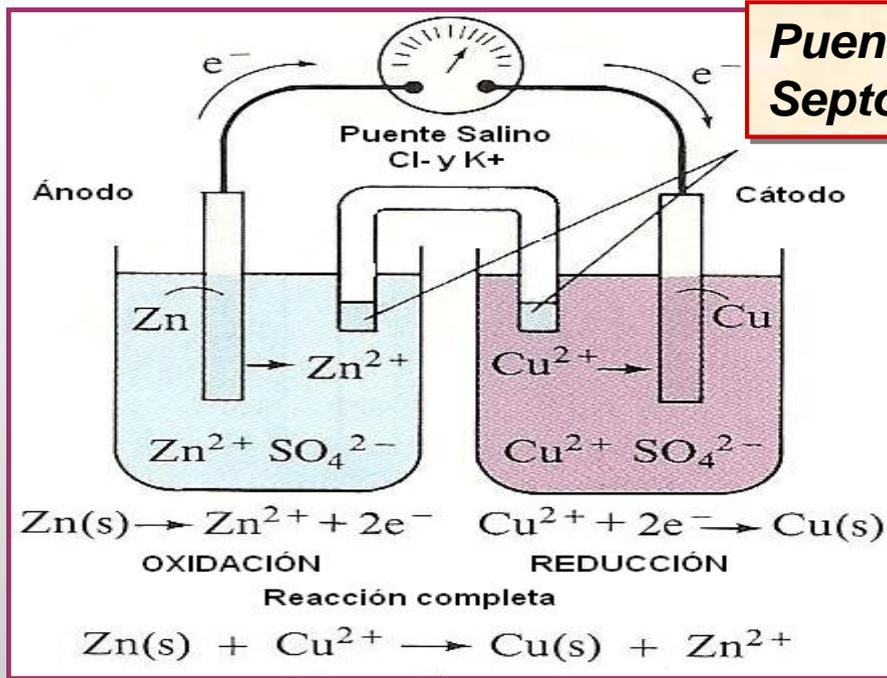
PMQ = Proceso de Medida Química

Clasificación de las Técnicas Electroanalíticas

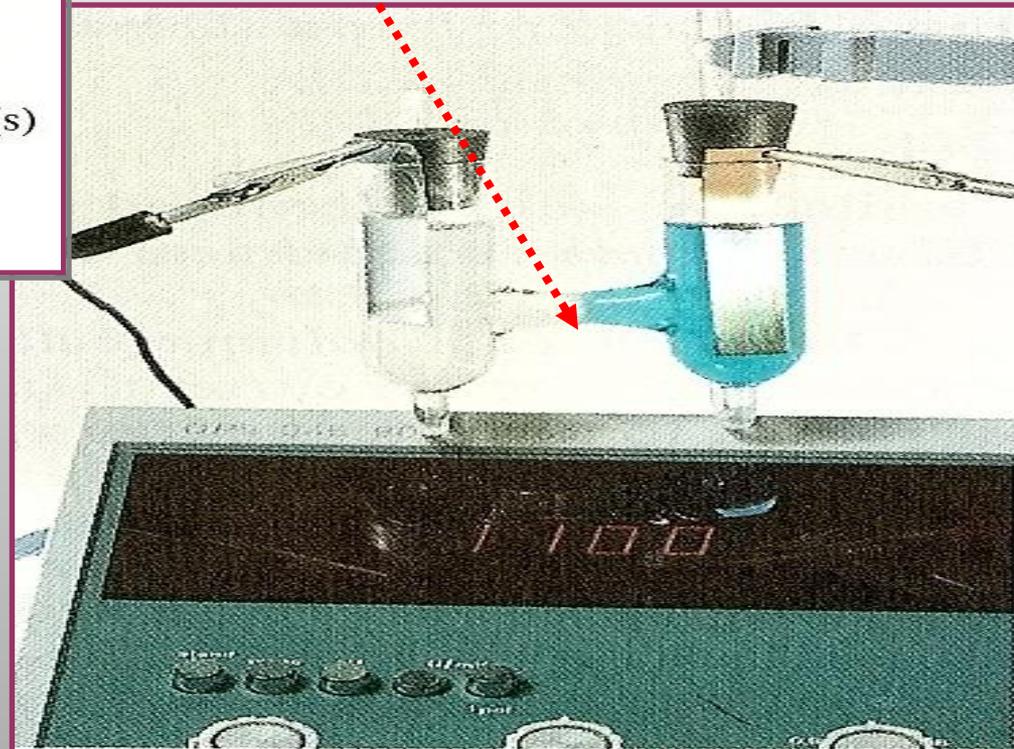


Celda electroquímica

Esquema



**Puente salino
Septo poroso**



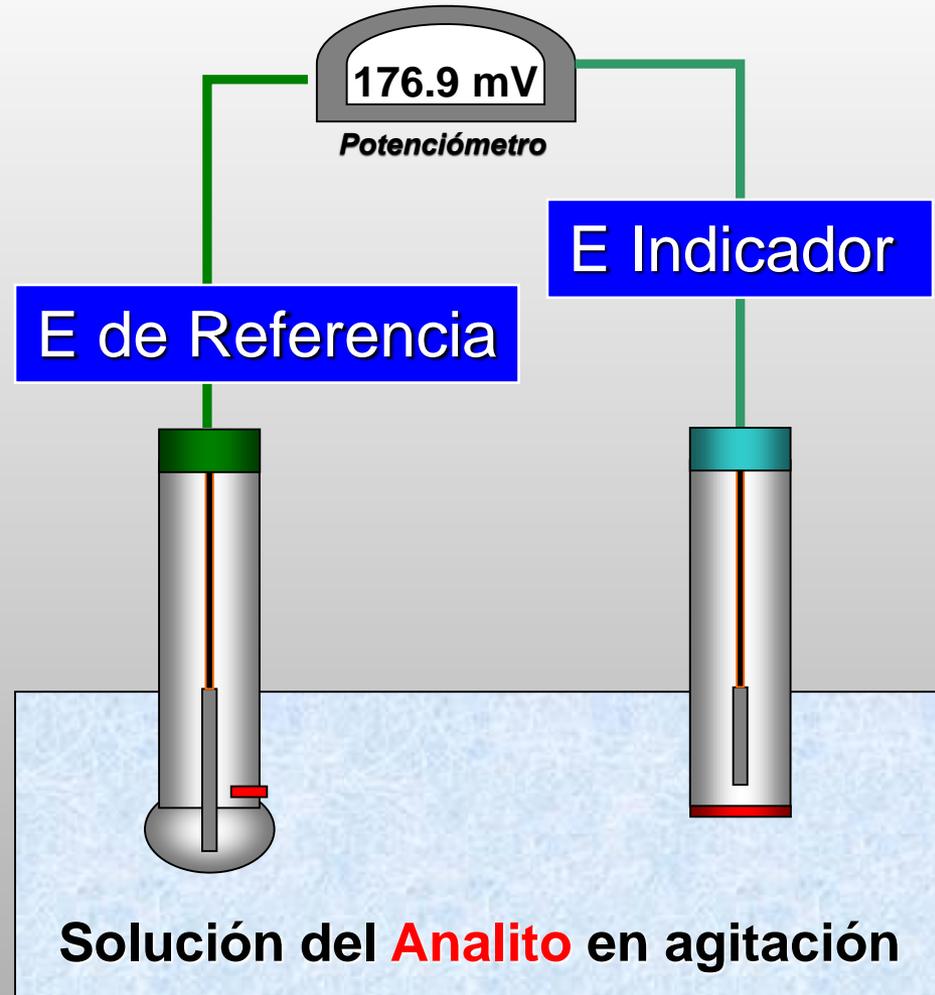
Recordar:

- ✓ ¿Qué es una Celda electrolítica?
- ✓ ¿Qué es una Celda galvánica?

Fotografía de Celda electroquímica real

Potenciometría

Se mide una diferencia de potencial de una Celda; esta diferencia o potencial de celda es proporcional a la actividad o concentración del analito.



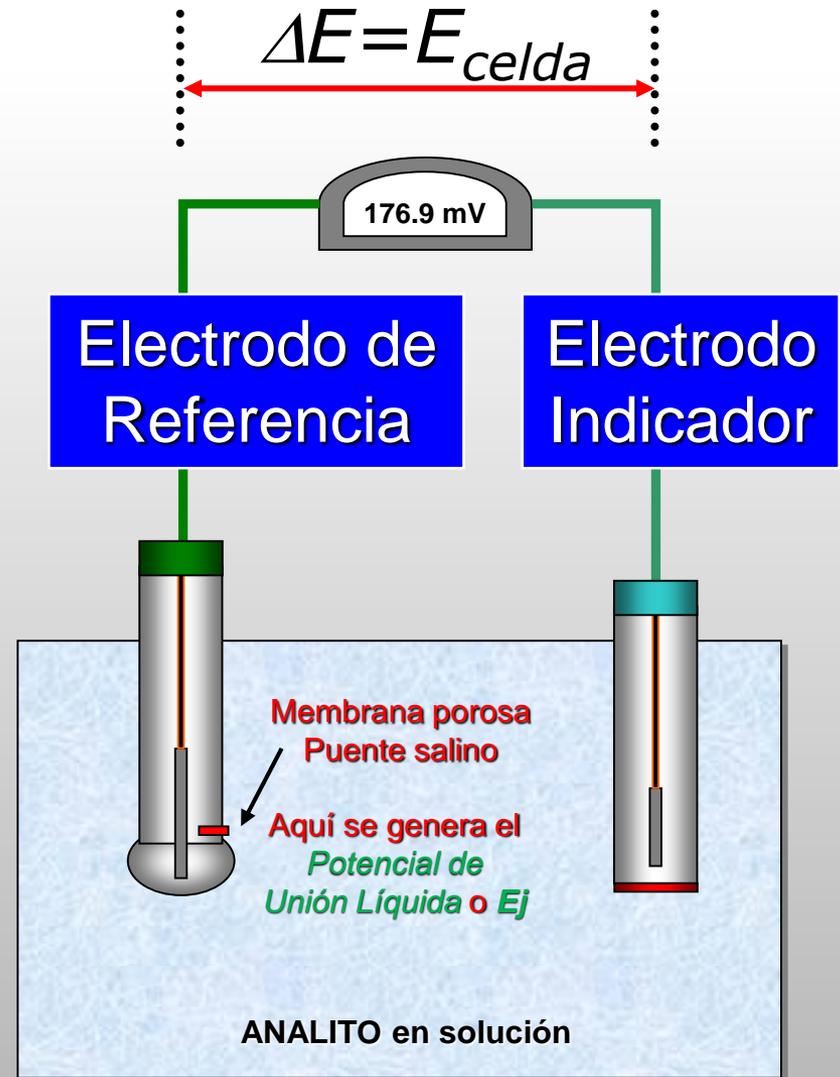
Electrodo de Referencia
desarrolla un potencial FIJO
(conocido) e independiente
del medio donde se encuentra
sumergido.

Electrodo Indicador
desarrolla un potencial que
es proporcional a la
actividad o concentración
del ANALITO.

E_j = Potencial de Unión Líquida.

No es debido a un electrodo, es un potencial espurio, que se desarrolla por la presencia del **Puente Salino** (este tiene la finalidad de separar la solución interna del Electrodo de Referencia, de la solución externa o solución de la muestra). El origen de este potencial es debido a la presencia de **cationes y aniones de distintas movilidades**, en las soluciones a ambos lados del puente salino.

Por la Celda no circula corriente:
Según: $E = I \times R$, Si: $R > 10^{10} \Omega$ ($I \rightarrow 0$)



E_j = Potencial de Unión Líquida

E_j → se debe minimizar → 0

Potenciometría

Según IUPAQ

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{Cátodo}}_{\text{Derecho}} - E_{\text{Ánodo}}_{\text{Izquierdo}}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{Indicador}} - E_{\text{Referencia}} + E_j$$

- Ya que el potencial del electrodo de Ref. es constante, el E_{CELDA} será proporcional al potencial del electrodo indicador.
- Entonces, a partir del potencial de celda se puede calcular la concentración o la actividad del ANALITO; para lo cual, durante la medida del E_{CELDA} se debe minimizar y mantener constante el potencial de unión.
- ¿Cómo lograr experimentalmente que $E_j \rightarrow 0$ y que permanezca constante durante la medida?

(Respuesta = al respetar lo dicho en las diapositivas 10, 18 y 19)

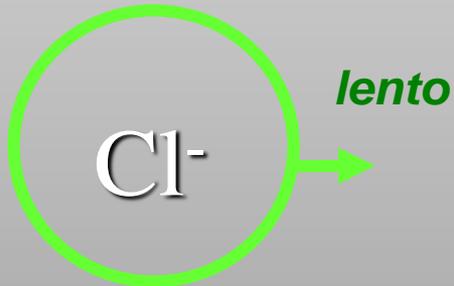
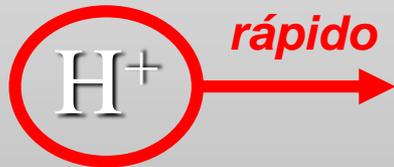
¿Cómo se genera el *Potencial de Unión Líquida*?

$$E_{\text{junction}} = E_j$$

t_{INICIAL}

Membrana porosa

Alta
concentración



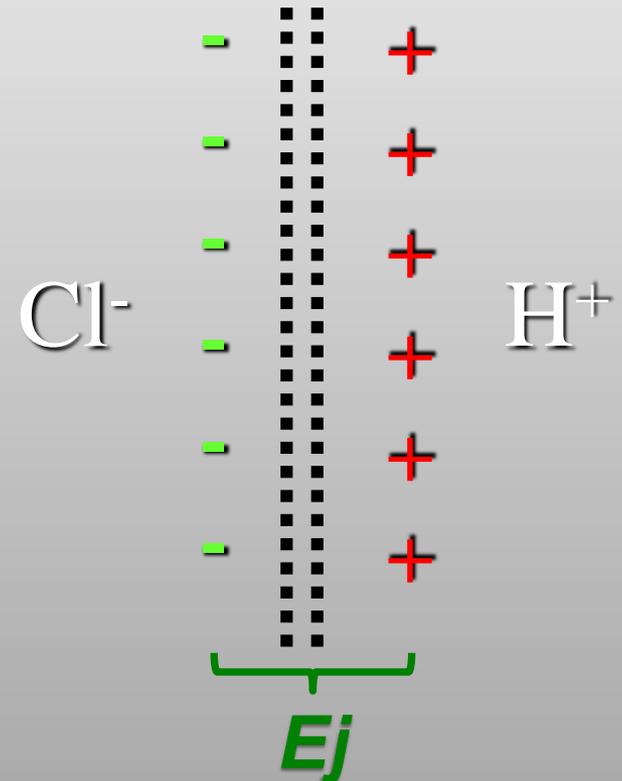
Baja
concentración

en el tiempo



$t_{\text{EQUILIBRIO}}$

Membrana porosa



¿Cómo se minimiza el *Potencial de Unión Líquida*?

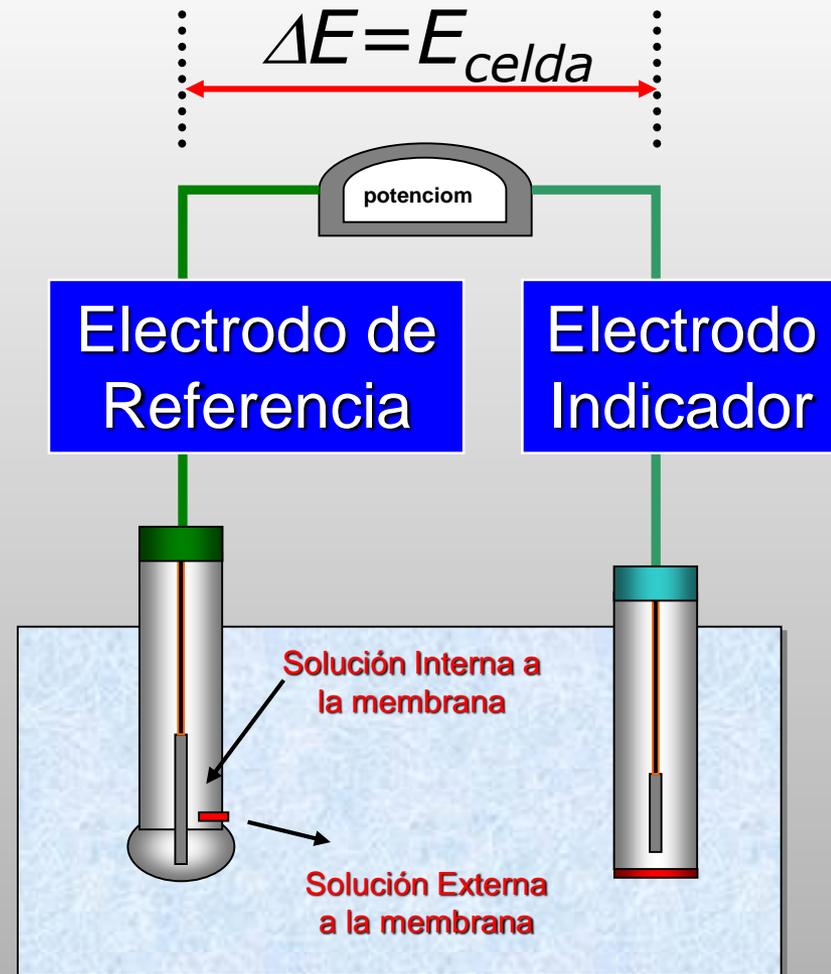
$$E_{\text{junction}} = E_j \rightarrow 0$$

Las soluciones a ambos lados de la membrana porosa (que constituye al puente salino) deberían ser similares en sus fuerzas iónicas y en sus composiciones electrolíticas.

Los electrolitos de estas soluciones deberían estar constituidos por cationes y aniones de movilidades similares.

Movilidad C^+ ~ movilidad A^-

$\mu_{\text{exterior}} \sim \mu_{\text{interior}}$



Electrolitos
que cumplen dicho requisito:

LiAc, NH_4NO_3 , KCl

Electrodos de Referencia - Secundarios

➤ Electrodo plata – cloruro de plata vs. ENH



$$E^0 = 0.197\text{V a } 25^\circ$$

➤ Electrodo de calomelanos vs. ENH

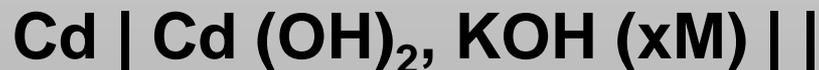


$$E^0 = 0.241\text{V a } 25^\circ$$

➤ Otros vs. ENH



$$E^0 = 0.615 \text{ V a } 25^\circ$$



$$E^0 = -0.809 \text{ V a } 25^\circ$$

Estos electrodos son Electrodos Metálicos 2º Clase muy Especiales

Repasar su estudio luego de estudiar los electrodos indicadores

Electrodo Indicador

Los electrodos indicadores se diferencian en sus morfologías físicas y principios de funcionamiento, pero la ecuación del potencial que desarrollan (ec. de Nernst) es similar para todos tipos:

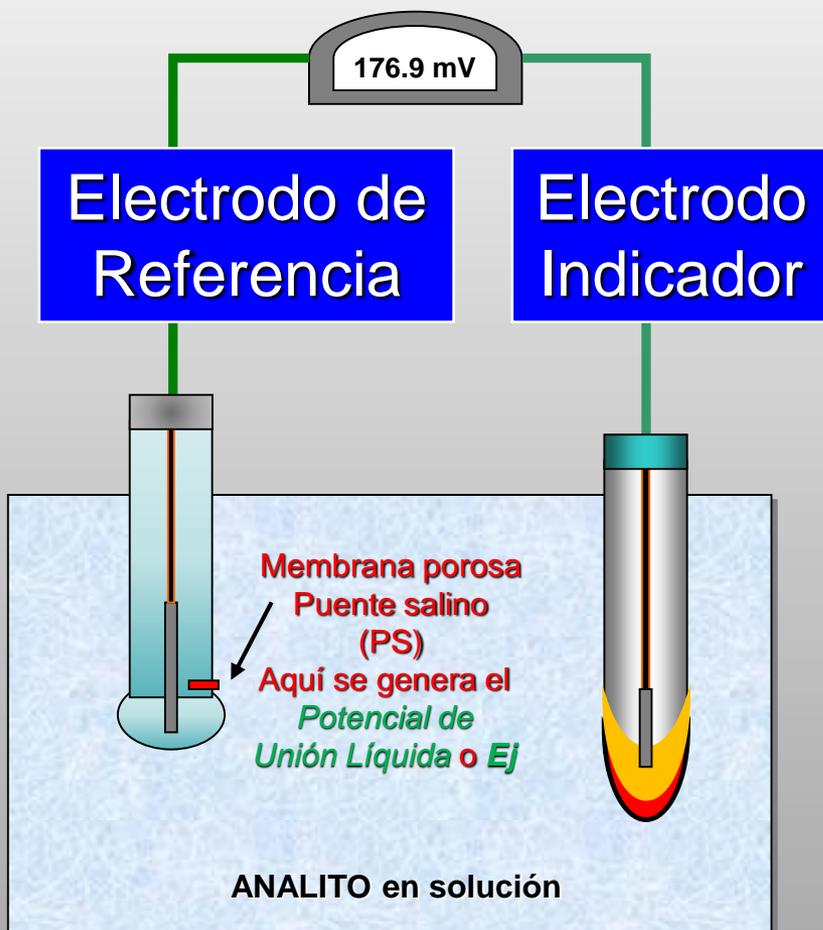
$$E_{\text{indicador}}_{\text{CATION}} = k_{(ind)} + \frac{59,2 \text{ mV}}{n} \times \log a(\text{analito})$$


$$E_{\text{indicador}}_{\text{ANION}} = k_{(ind)} - \frac{59,2 \text{ mV}}{n} \times \log a(\text{analito})$$

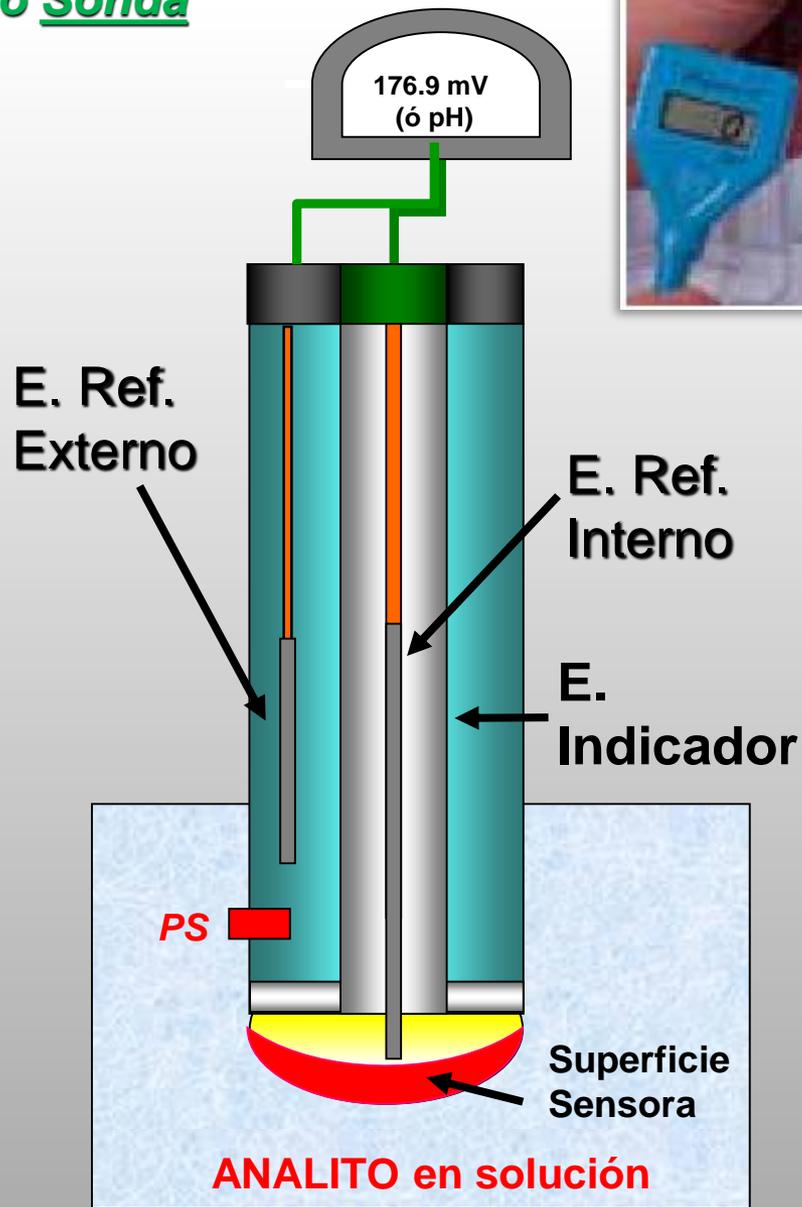

Las distintas denominaciones: **simples**, **combinados** y **sondas**, se basan en la manera de como fueron construidos. Los electrodos **simples** son semiceldas (E_{Ind}); los **combinados** contienen en el mismo cuerpo a los dos electrodos ($E_{\text{Ind}} + E_{\text{Ref}}$). Los dos tipos son sensibles a cationes o aniones. Y generalmente, las **sondas** son electrodos combinados revestidos con una membrana para tornarlos sensibles a sustancias orgánicas (glucosa, urea, pesticidas, antibióticos) o a gases (CO_2 , NH_3 , H_2S , etc.).

Celda Potenciometría Electrodos separados

*¡Al estudiar comparar
los componentes de
los dos dibujos!*



Celda Potenciometría Electrodos combinados o Sonda



Electrodos Indicadores - Clasificación

Electrodos simples o combinados

- 1) Electrodos metálicos (1^o, 2^o, 3^o Especie)
- 2) Electrodos de membrana (ISE o EIS = electrodo ion sensible) son los más numerosos, su parte sensora es una membrana inerte que contiene un compuesto que reconoce selectivamente a un ion.
- 3) Electrodos enzimáticos o biosensores (sirven p/determinar sustratos o sus competidores), están formados por un ISE revestido por una membrana con una enzima inmovilizada.

Sondas sensibles a gases

están formados por un ISE y un $E_{Ref.}$ ambos revestidos por una membrana porosa que solo deja pasar selectivamente a un gas.

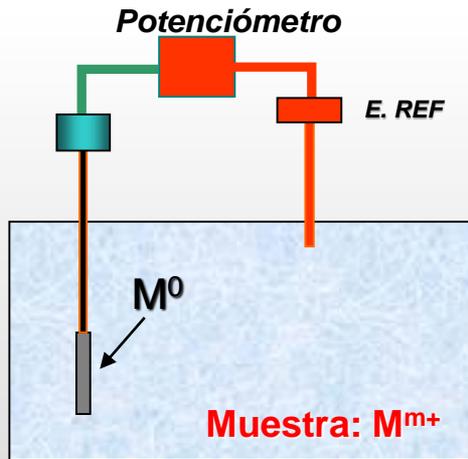
Bibliografía sugerida

Capítulo 13
Libro Química Analítica
Autor G. Christian
Sexta Edición (2009)

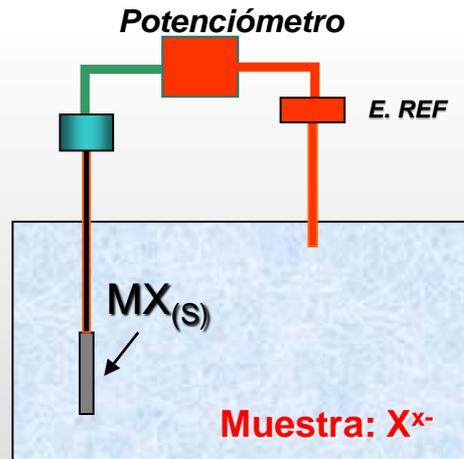
Capítulo: Métodos potenciométricos
Libro Química Analítico
Autor Skoog D.A., West D.M.
Sexta Edición (2001)

Electrodos Indicadores - Clasificación

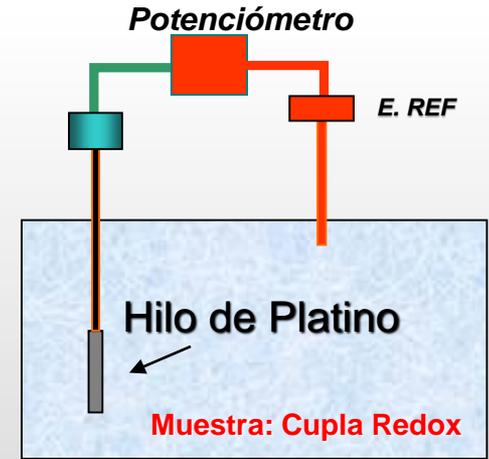
Metálicos



para / Cationes
1° Especie



para / Aniones
2° Especie

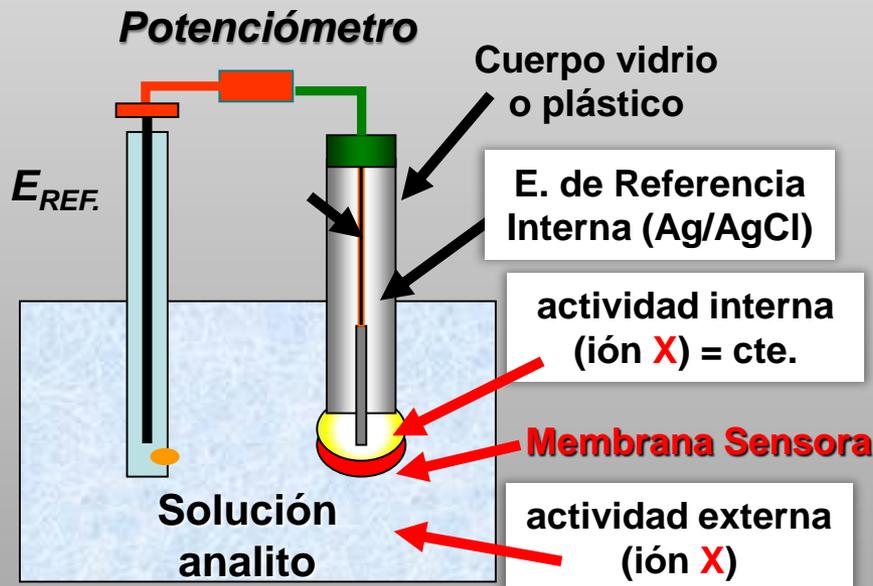


para / Especies Redox
3° Especie

de Membrana

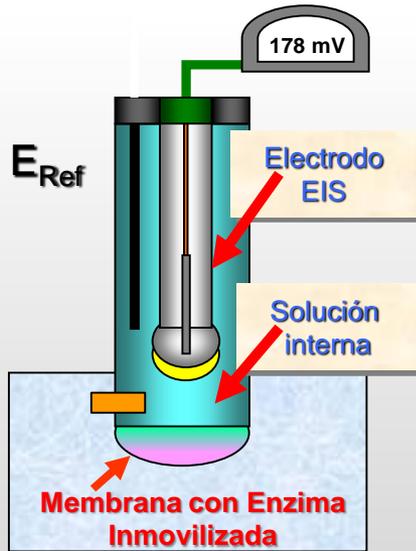
Sinónimos

ISE o EIS
plon

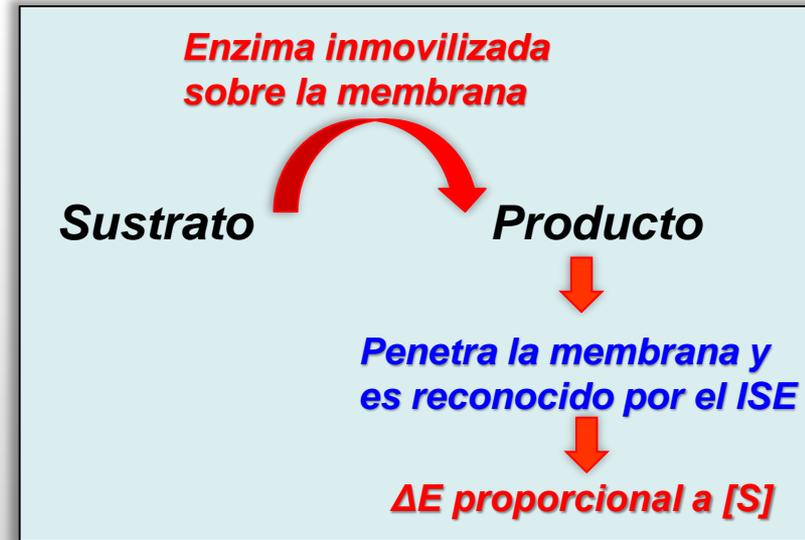


Electrodos Indicadores - Clasificación

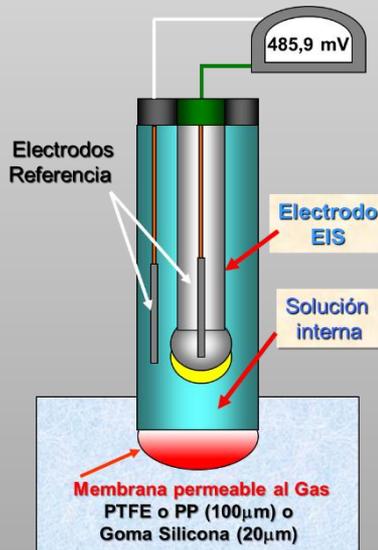
➤ Principio de funcionamiento:



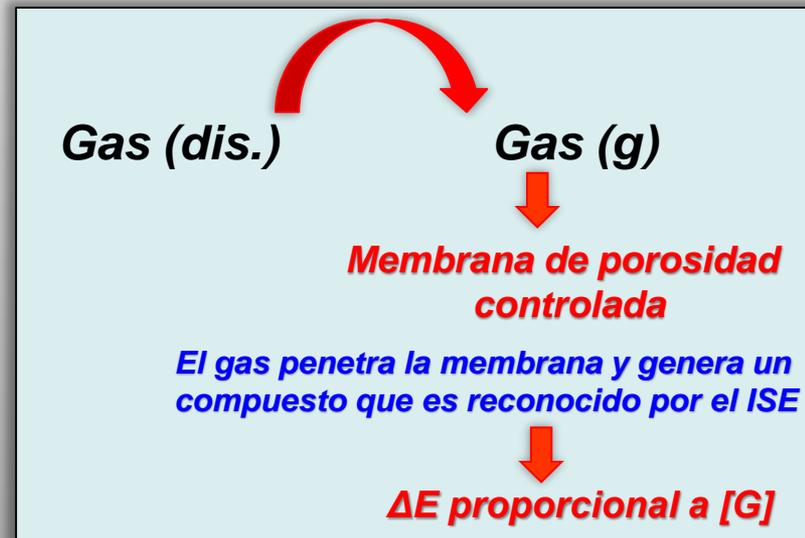
Biosensores Enzimáticos



➤ Principio de funcionamiento:



Sondas para Gases



E_{CELDA} en función de la actividad

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{indicador}} - E_{\text{Ref. Ext.}} + E_j$$

Constante (t) durante la medida

$$E_{\text{indicador}} = k_{(\text{ind})} \pm \frac{59,2\text{mV}}{n} * \log a(\text{ión})$$

Reemplazar en la ecuación de E_{CELDA}

$$E_{\text{celda}} = k_{(\text{ind})} \pm \frac{59,2\text{mV}}{n} * \log a(\text{ión}) - E_{\text{Ref. Ext.}} + E_j$$

Reagrupar los términos cte.

$$E_{\text{celda}} = K^* \pm \frac{59,2\text{mV}}{n} * \log a(\text{ión})$$

Signo (+) p / cationes

Signo (-) p / aniones

E_{CELDA} en función de la concentración

$$E_{\text{celda}} = K^* \pm \frac{59,2\text{mV}}{n} * \log a(\text{ión})$$

$n = \text{carga del ión}$

$$a_{(\text{ión})} = \gamma_{\text{ión}} * [\text{ión}]$$

$\gamma_{\text{ión}} = \text{coeficiente de actividad}$

Reemplazando:

$$E_{\text{celda}} = K^* \pm \frac{59,2\text{mV}}{n} * \log \gamma \cdot [\text{ión}]$$

$\gamma_{\text{ión}}$ = es difícil de determinar en una **Muestra Real** pero experimentalmente se puede mantener en un valor constante.

$$E_{\text{celda}} = K^* \pm \frac{59,2\text{mV}}{n} * \log \gamma \pm \frac{59,2\text{mV}}{n} * \log [\text{ión}]$$

Por lo tanto, Si se reagrupan los términos constantes:

$$E_{\text{celda}} = K \pm \frac{59,2\text{mV}}{n} * \log [\text{ión}]$$

¿De qué forma experimental se logra que el coeficiente de actividad sea constante y que el potencial de celda sea una función de la concentración?

Al construir experimentalmente una C.C. se adiciona TISAB tanto a los Patrones (o Calibradores) como a las Muestras antes de efectuar la medida del E_{CELDA} .

TISAB = Sol. Buffer Ajustadora Fuerza Iónica Total

¿Cuál es la composición de la TISAB?
¿Qué función cumple cada uno de sus constituyentes?

TISAB está compuesta por **a)** un electrolito inerte con catión y anión de similar movilidad y en alta concentración, por **b)** una SR y por **c)** sustancias especiales.

El electrolito inerte minimiza el potencial de unión líquida y mantiene constante los coeficientes de actividad, la SR da el pH óptimo para garantizar la presencia del ión a determinar y las sustancias especiales eliminan a potenciales interferentes.

$\alpha(\text{ión}) \neq 1$

Sin TISAB



$$\alpha(\text{ión}) = \frac{[\text{ión}]_{\text{LIBRE}}}{C_{\text{total}}(\text{ión})}$$

Con TISAB

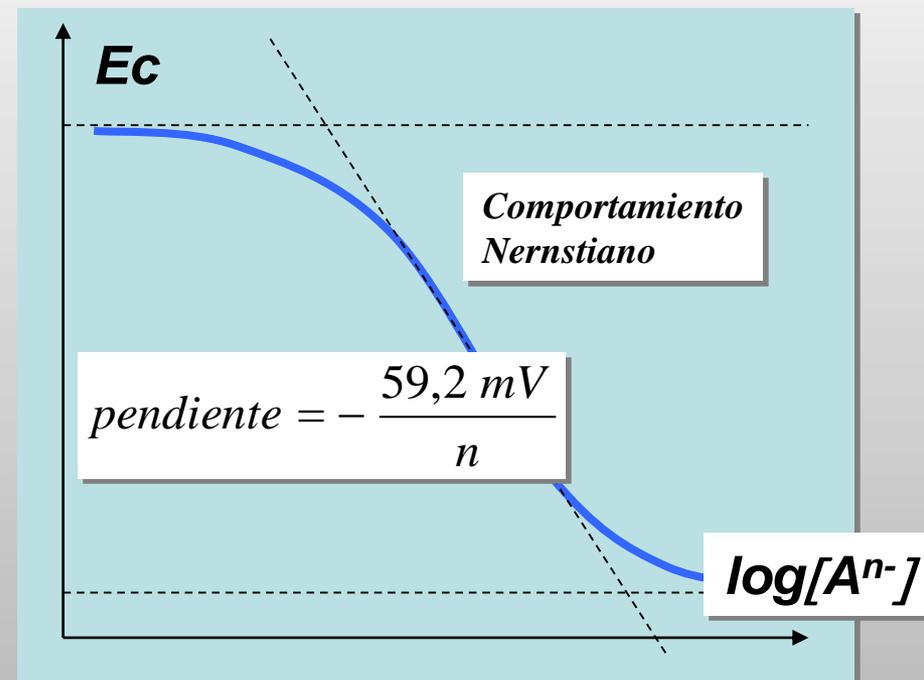
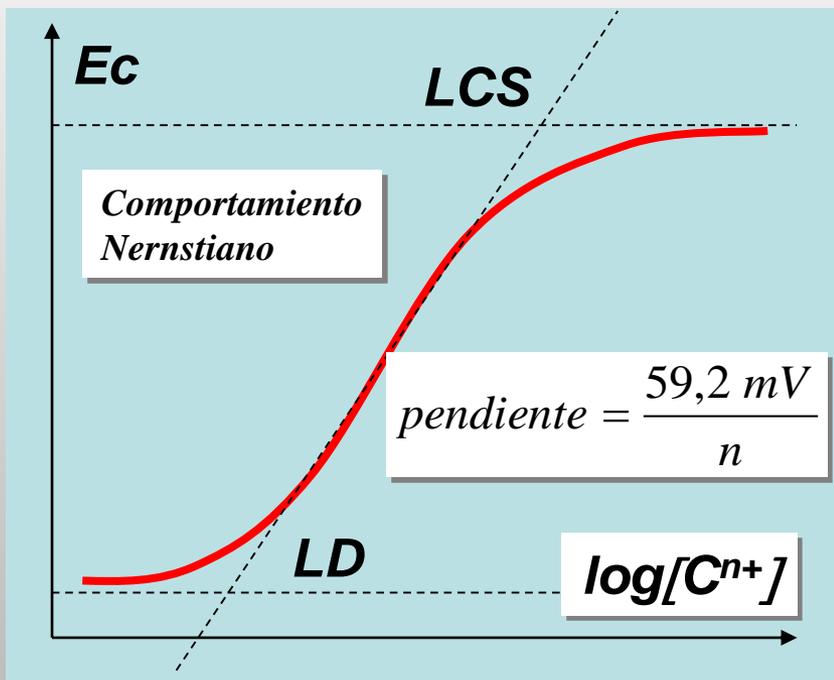


$\alpha(\text{ión}) \rightarrow 1$

$$E_{\text{celda}} = K \pm \frac{59,2 \text{ mV}}{n} * \log[\text{ión}]$$

Signo (+) p / cationes

Signo (-) p / aniones



Estas **Curvas de Calibración (C.C)** tienen una zona lineal generalmente usada para la cuantificación y caracterizada por una pendiente donde el potencial cambia aproximadamente (59.2 mV/n) por cada década de concentración del ión.

¡ESTE COMPORTAMIENTO SE DENOMINA NERNSTIANO!

Características Generales de las Curvas de Calibración (CC) en potenciometría

✓ Se construyen a Fuerza Iónica y pH controlados.

✓ Rango dinámico lineal (RDL) de Cuantificación $\approx 10^{-6} - 10^{-1}$ mol/L

✓ Determinación del **RDL**: la IUPAQ por la naturaleza logarítmica del E de celda define los límites del rango lineal de la siguiente forma:

- ❑ **LD** “*Limite de detección*” es la intercepción de la continuación del tramo lineal y la asíntota del eje X.
- ❑ **LCS** “*Limite superior*” es la intercepción de la continuación del tramo lineal y la asíntota superior al eje X.

✓ **Selectividad**: el electrodo indicador debería tener una marcada afinidad por el ión de interés cuando se encuentra en presencia de otros iones. Por lo tanto el Coeficiente de Selectividad (K_{ij}) de este electrodo debería ser muy pequeño.

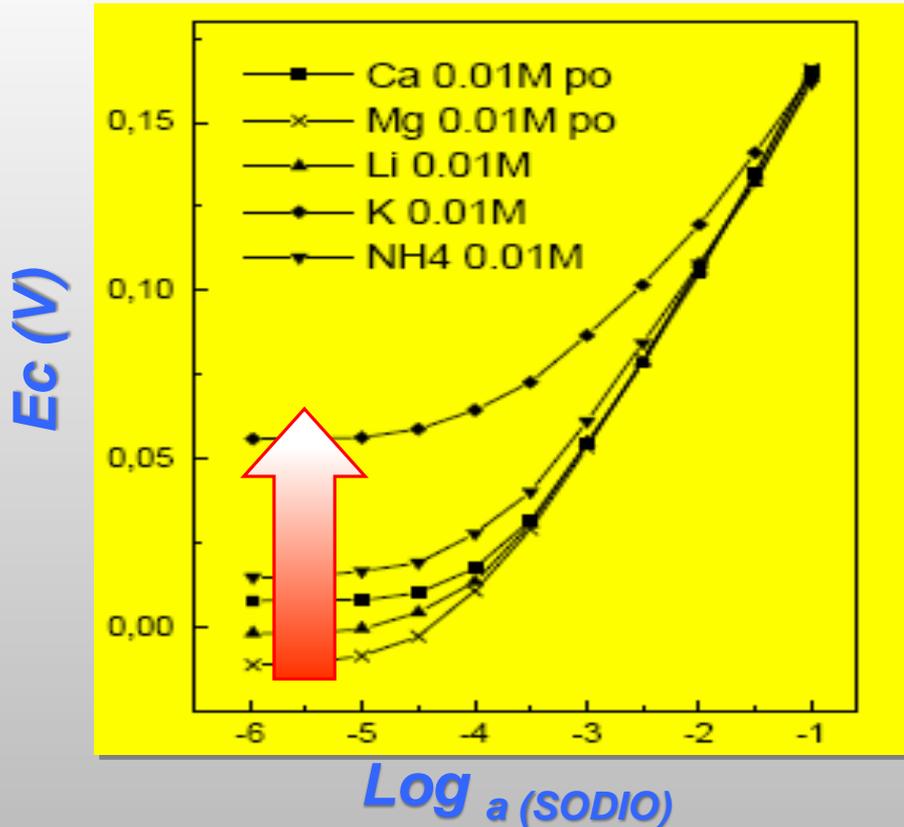
A_i = afinidad por el ión de interés

A_j = afinidad por un ión interferente

$$K_{ij} = \frac{A_j}{A_i}$$

$$K_{ij} < 10^{-5}$$

Curva Calibrado del ión Sodio en presencia de interferencias



La presencia de Iones Interferentes afectan el LD

¿Qué ión tiene mayor efecto interferente?

Los iones con Carga y Tamaño Atómico similar al Ión de Interés.

¿Cómo se puede evaluar el efecto de un ion interferente?

Mediante la ecuación de Nikolskii Eisenmann.

$$E_c = K + 59.2 \text{ mV} \log [C_i^{1/n_i} + K_{ij} \cdot C_j^{1/n_j}]$$

n_i = valencia ión de interés

n_j = valencia ión interferente

Estas son posibles aplicaciones de la Potenciometría para resolver problemas analíticos.

Proceso Analítico Total

➤ **Primera etapa**
Definición del Problema analítico

- ✓ Determinación del **pH**
- ✓ Determinación del **ión fluoruro** en agua potable.
- ✓ Determinación del **ión calcio** en suero sanguíneo
- ✓ Determinación del **ión nitrato** en pulpa de tomates
- ✓ Determinación de **glucosa** en sangre
- ✓ Determinación de **urea** en leche
- ✓ Determinación de **dióxido de carbono** en un efluente
- ✓ Determinación de **pesticidas** en agua natural

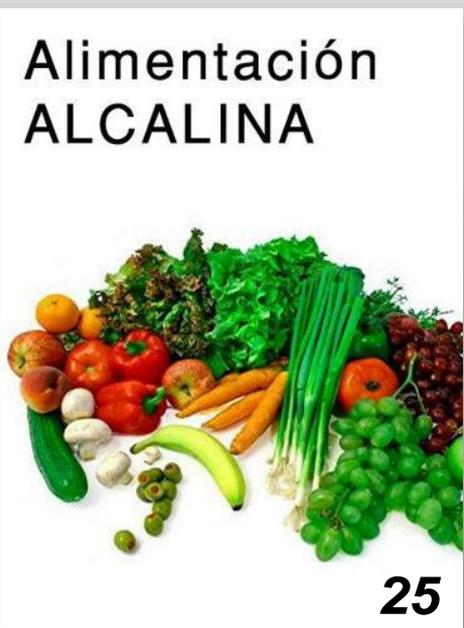
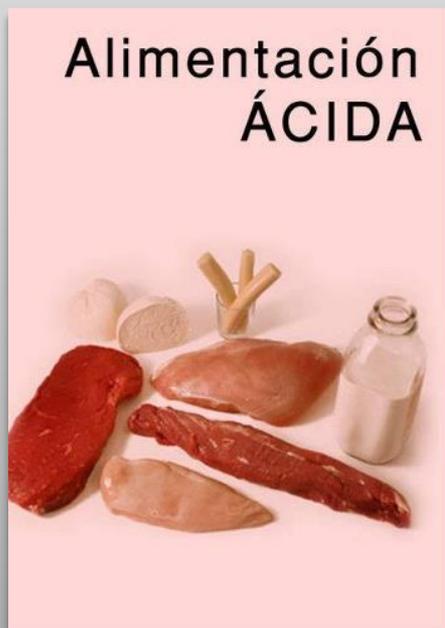
DETERMINACIÓN DEL pH

Potenciometría Directa

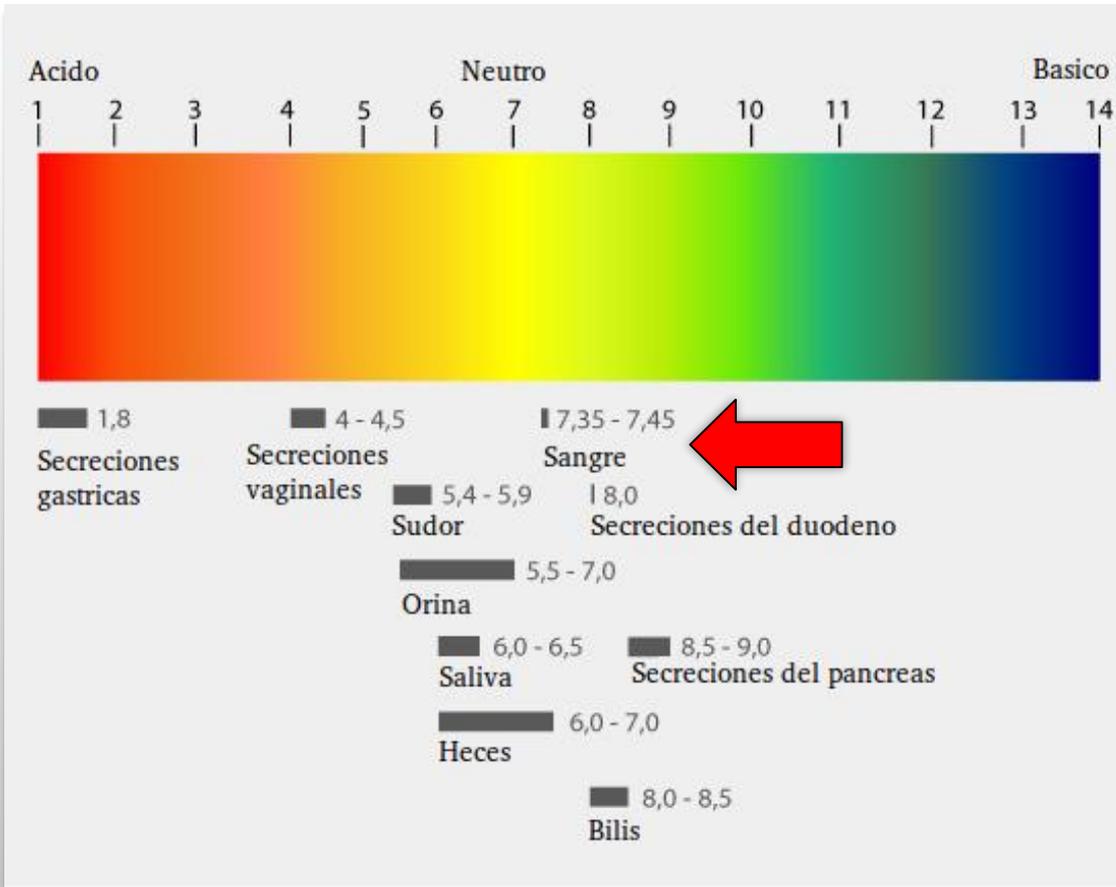


TP 5 Solución Reguladora (TP Final)
Química Analítica I - FBCB – UNL. 2015





Cuerpo Humano



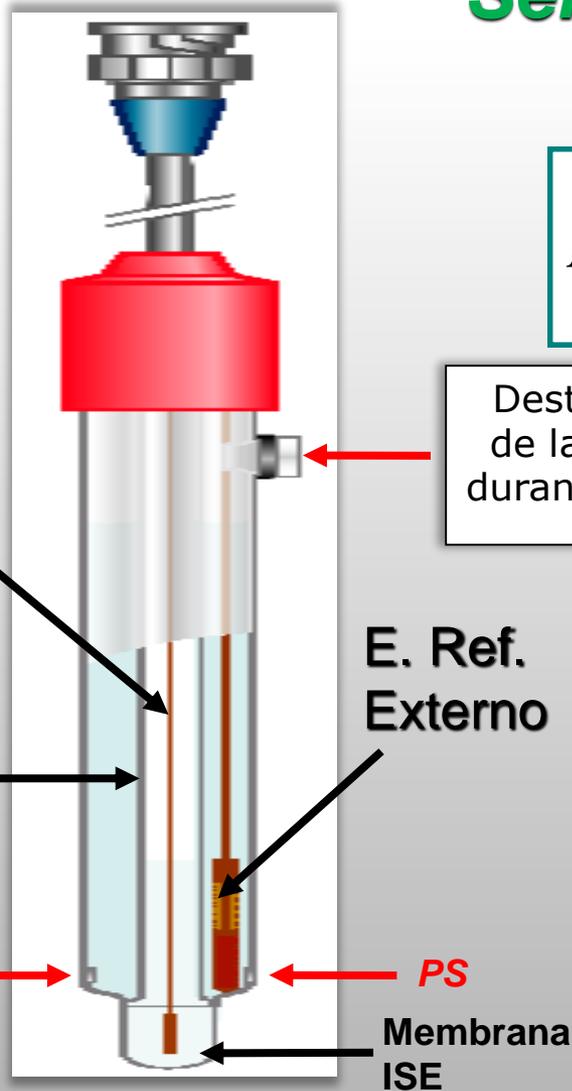
Medio Ambiente



Hortensias:
pH < 7 Azul
pH > 7 Rosado



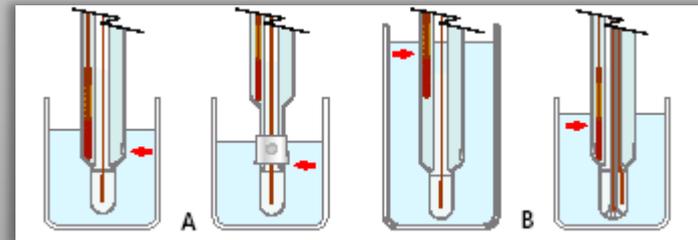
Electrodo combinado Sensible a H⁺ o Sonda para H⁺



$$E_c = K + \frac{59,2mV}{1} \log a_{H^+}$$

Destapar el orificio de carga de la solución interna SOLO durante la MEDICIÓN de E_{CELDA}

Al realizar la MEDICIÓN de E_{CELDA} el puente salino debe estar sumergido en la solución de la muestra.



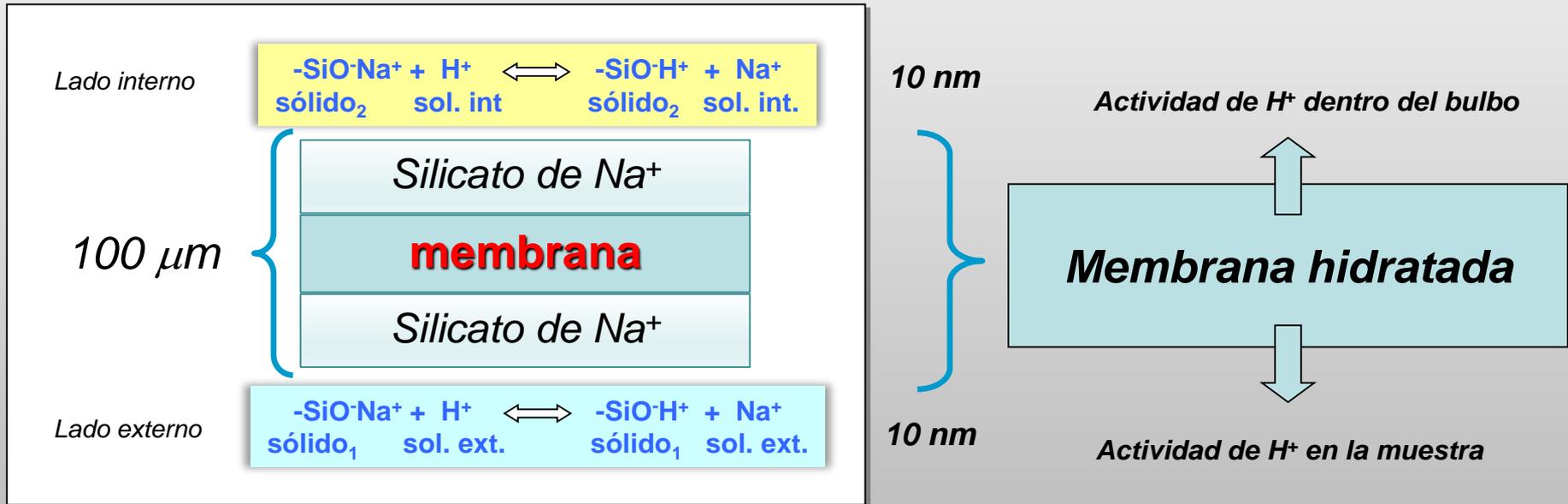
Tipos de membrana. EIS o ISE

■ Membrana sólida. Ej. Electrodo de Vidrio sensible a H⁺.

REQUISITO:

Para que sea **sensible a H⁺** la membrana debe estar **HIDRATADA**.

Las superficies de las membranas deben estar hidratadas y la parte interna permanece seca.



Composición del vidrio
Más frecuente

72% SiO₂ – 6% CaO – 22% Na₂O

Para ampliar el rango de pH
Y disminuir el error alcalino

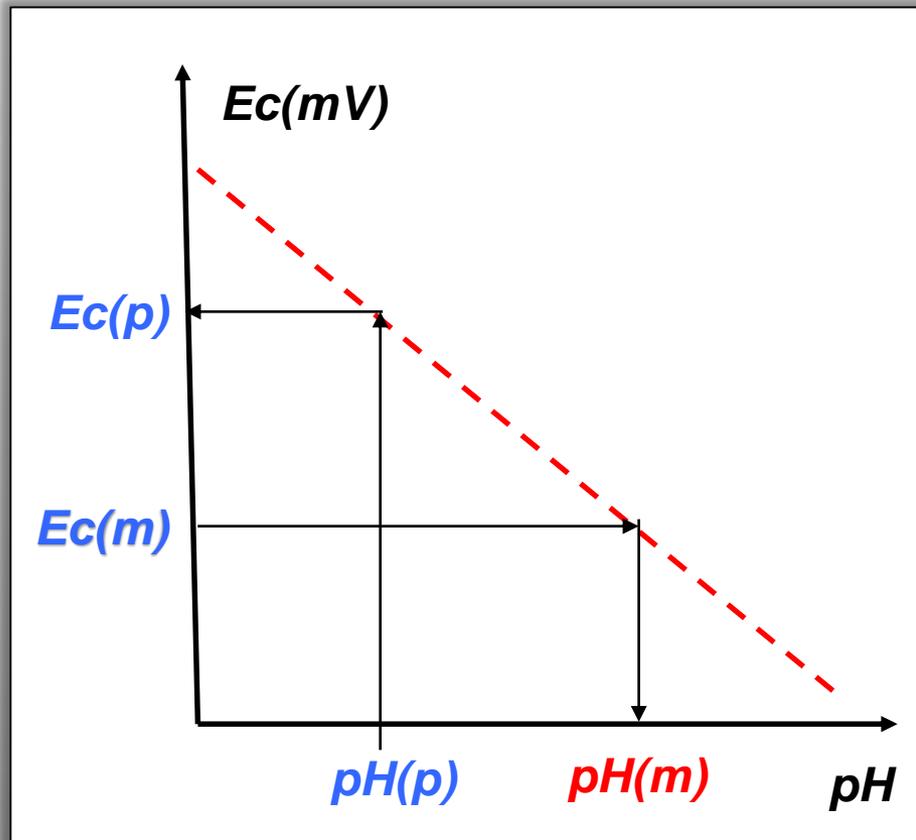
Se reemplaza en parte el oxido de sodio por **Li₂O**

Determinación del pH muestra (?)

s/Definición operacional de pH

$$E_c = K - \frac{59,2mV}{1} * pH$$

La **IUPAC** recomiendan definir el pH en función de como se realiza su medida:



- 1) Se mide el E_{celda} usando buffer patrón o calibrador de pH.

$$E_{\text{celda}}(p) = K - 59.2 \text{ mV } pH(p)$$

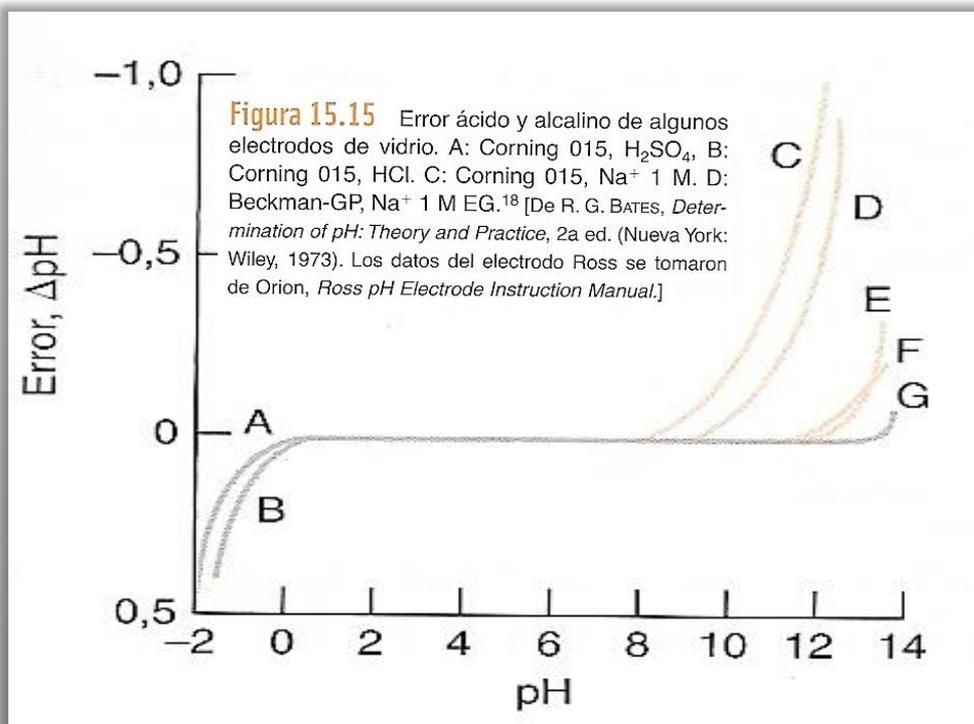
- 2) Se mide el E_{celda} en presencia de la muestra.

$$E_{\text{celda}}(m) = K - 59.2 \text{ mV } pH(m)$$

Reordenando matemáticamente

$$pH(m) = pH(p) - \frac{E_{c(m)} - E_{C(p)}}{59,2 \text{ mV}}$$

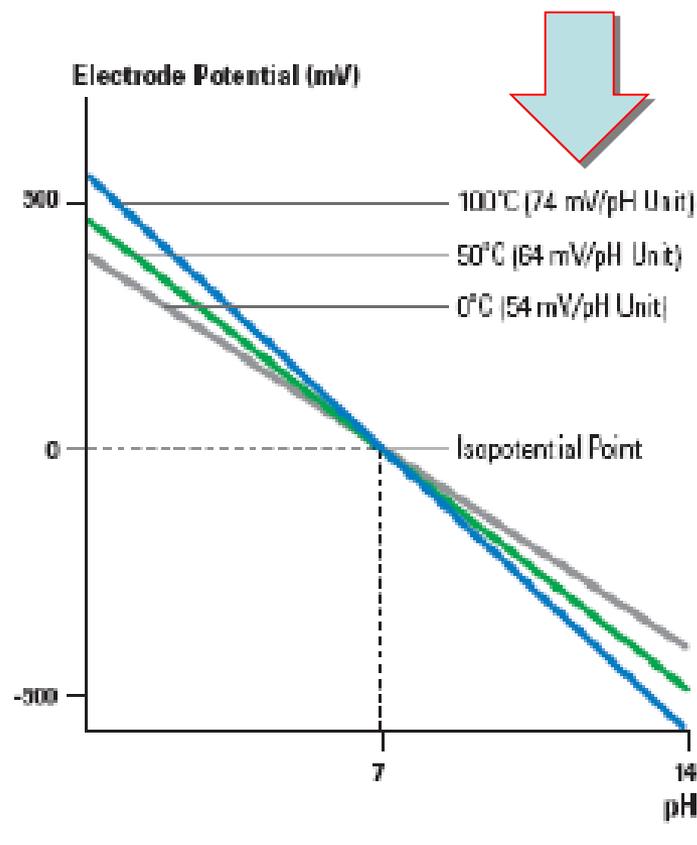
Error ácido y alcalino



$Er.AC$ ($pH_{Medido} > pH_{real}$)

$Er.AL$ ($pH_{Medido} < pH_{real}$)

Cambio de Pendiente de pH con la Temperatura



Interferencia NaOH en la determinación de pH – Error alcalino

pH determinado < pH real

$$E_c = K + 59.2 \text{ mV} \log [(H^+) + K_{H,Na} \cdot (Na^+)]$$

Observación: al comprar un electrodo tener en cuenta el USO que se le dará y las limitaciones (potenciales interferencias)

DETERMINACIÓN DEL IÓN FLUORURO EN AGUA NATURAL y EFLUENTES INDUSTRIALES



Potenciometría Directa

TP 8

Química Analítica I - FBCB – UNL. 2015



Importancia de la Determinación de fluoruros

Para controlar que se respeten los niveles permitidos en **muestras de agua potable**, ya que el fluoruro de sodio se suele adicionar al agua potable para prevenir las caries dentales, pero puede ser toxico.

Para controlar que sus concentraciones en **efluentes industriales** se mantengan por debajo de los niveles permitidos para la conservación del medio ambiente.

Para controlar que sus concentraciones en **pastas y colutorios bucales** se mantengan dentro los niveles exigidos.



La determinación de fluoruro se realizará mediante potenciometría directa que se basa en la construcción de una **Curva de Calibración utilizando un electrodo sensible al F^- o ISE para el F^- . A partir de la C.C. se calculará la concentración de fluoruro en las muestras.**

Para lo cual se usará un Electrodo combinado para el F⁻



■ La membrana sensora es cristalina

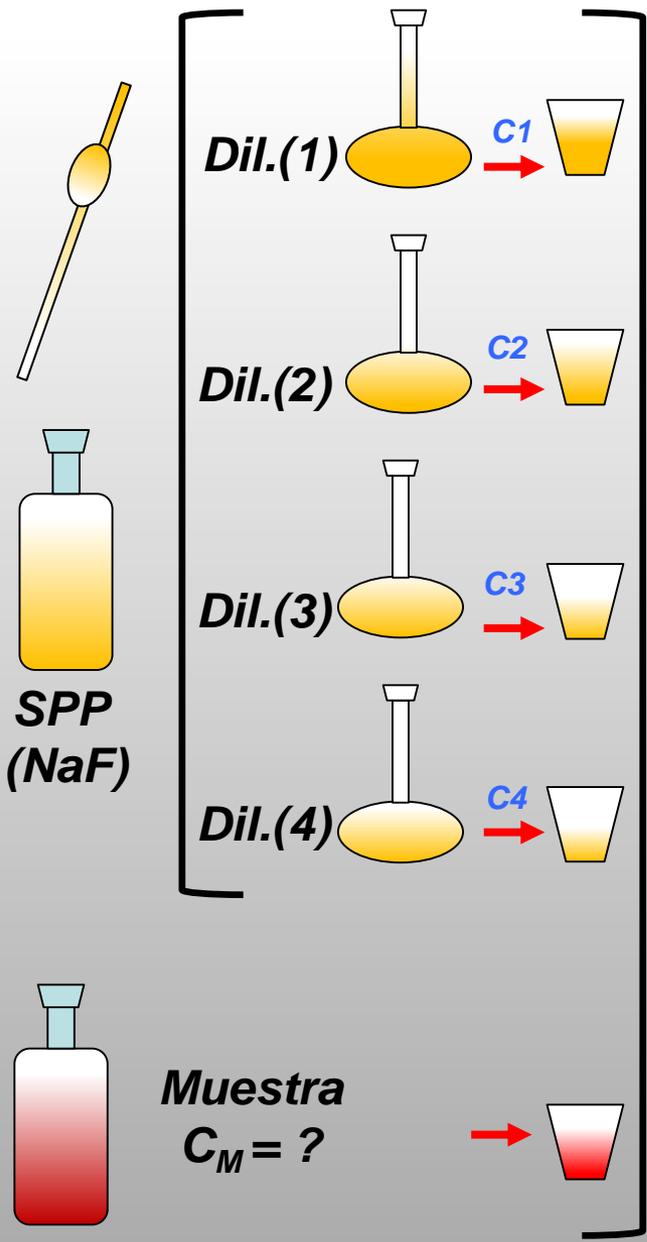
Las diferentes concentraciones (interna y externa) de F⁻ hacen que este difunda a través de los huecos de la red cristalina y que genere desajustes de cargas, desarrollando una diferencia de potencial, medible.

Para lo cual se usará una TISAB

- ✓ NaCl 1 mol / L
- ✓ SR 1 mol / L (HAc/NaAc) pH 5.00
- ✓ Citrato de Sodio

- ✓ NaCl: minimiza E_j y mantiene constante γ
- ✓ SR: garantiza el pH apropiado para la presencia del F⁻
- ✓ La Sal: enmascara o elimina interferencias como Fe y Al.

Construcción de Curva de Calibración



+ TISAB

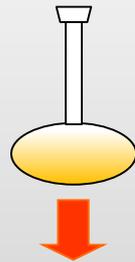
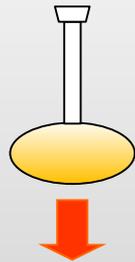
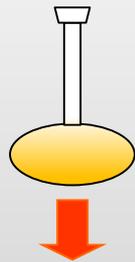
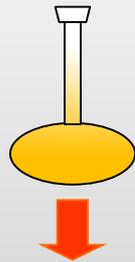
Medir el E_{celda} para cada solución y la muestra



Tabular los datos y construir la C.C.

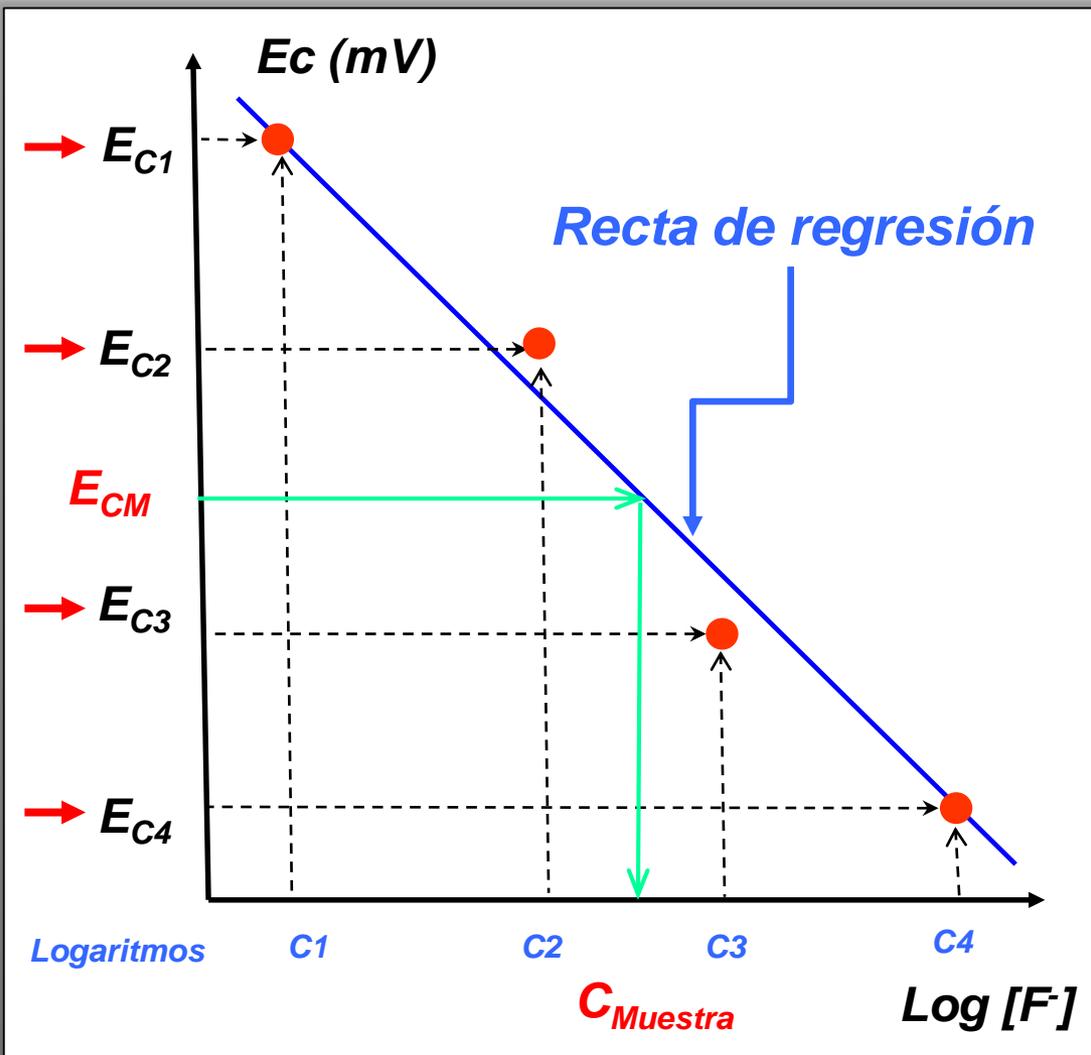
Construcción Curva de Calibración

Patrón de NaF	Matraz 1 Dil 1/50	Matraz 2 Dil 1/500	Matraz 3 Dil 1/5000	Matraz 4 Dil 1/10⁴	Matraz 5 Dil 1/2 10⁴	Matraz 6 Dil 1/10⁵
0.2504 mol/L	2.00mLen 100.00 mL	200 μLen 100.00 mL	20 μL en 100.00 mL	50 μL en 500.00 mL	25 μL en 500.00 mL	10 μLen 1000.0 mL



	Tubo 1	Tubo 2	Tubo 3	Tubo 4	Tubo 5	Tubo 6
SPP (Calibrador) (mL)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
TISAB (mL)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
Conc. Final [mol/L]	5.008 10⁻³	5.008 10⁻⁴	5.008 10⁻⁵	2.504 10⁻⁵	1.252 10⁻⁵	2.504 10⁻⁶
Log Conc.	-2.30	-3.30	-4.30	-4.60	-4.90	-5.60
ΔE_{celda} [mV]						

Curva de Calibración



✓ Ecuación teórica

$$E_c = K - \frac{59,2mV}{1} * \log[ión]$$

✓ Ecuación experimental

Es la **recta de regresión lineal** obtenida mediante el método de los mínimos cuadrados, donde los parámetros, ordenada al origen y pendiente, son obtenidos a partir de los datos empíricos.

$$E_c = K_{EXP} - pend_{EXP} * \log[ión]$$

→ $E_{C\ MEDIDA}$ = se mide y con este valor se calcula la concentración de F^- despejando a partir de la Recta de regresión 36

Calcular la $[F^-]$ a partir de la Curva de Calibración

$K =$ Ordenada Origen

✓ Ecuación experimental es la Recta de regresión

$$E_c = K_{EXP} - \text{pend}_{EXP} * \log[\text{ión}] = K_{EXP} - \frac{59.2 \text{ mV}}{1} \times \beta \times \log [F^-]$$

β : eficiencia, su valor ideal = 1. En la realidad debería ser $> 0,98$. Por lo tanto, la pendiente será ligeramente diferente del valor teórico de 59.2 mV y se obtiene mediante la recta de regresión lineal.

✓ Expresar la concentración de la muestra en ppm de F^- (PA: 18.998)

Si: $E_{C \text{ Medida}} = 35.8 \text{ mV}$

$$E_c = -189.7 - \frac{58.7 \text{ mV}}{1} * \log[\text{ión}]$$

$$\text{anti log} \left(\frac{E_{c_M} - K_{EXP}}{-\text{pend}_{EXP}} \right) = [\text{ión}]$$

$$\text{anti log} \left(\frac{35.8 + 189.7}{-58.7} \right) = \text{anti log} (-3.8416) = 1.44 \times 10^{-4} \text{ mol} / L$$

$$1.44 \times 10^{-4} \frac{\text{mol}}{L} \times 18.998 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times \frac{1000 \text{ mg}}{\text{g}} = 2.74 \text{ ppm de } F^-$$

P. Indirecta o Titulaciones Potenciométricas

- ***Detección del punto final de una valoración.***
- ***Se mide el E_{Celda} vs. el Volumen de Titulante.***
- ***El Electrodo Indicador puede ser sensible al analito o al titulante.***

Ventajas

- ***Muestras Turbias o Coloreadas***
- ***Detección especies insospechadas***
- ***Resultados confiables (r/Ind. Visual)***
- ***Si no existe un Ind. Visual apropiado***
- ***Automatización***

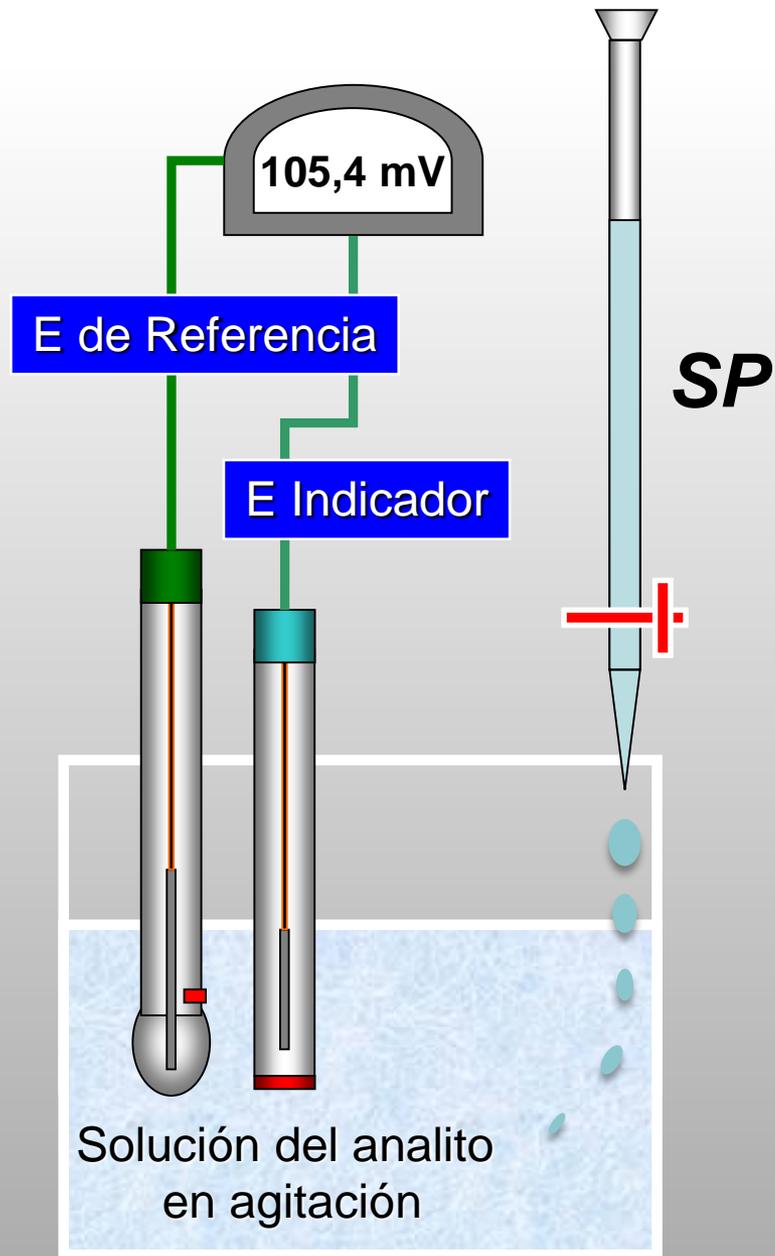
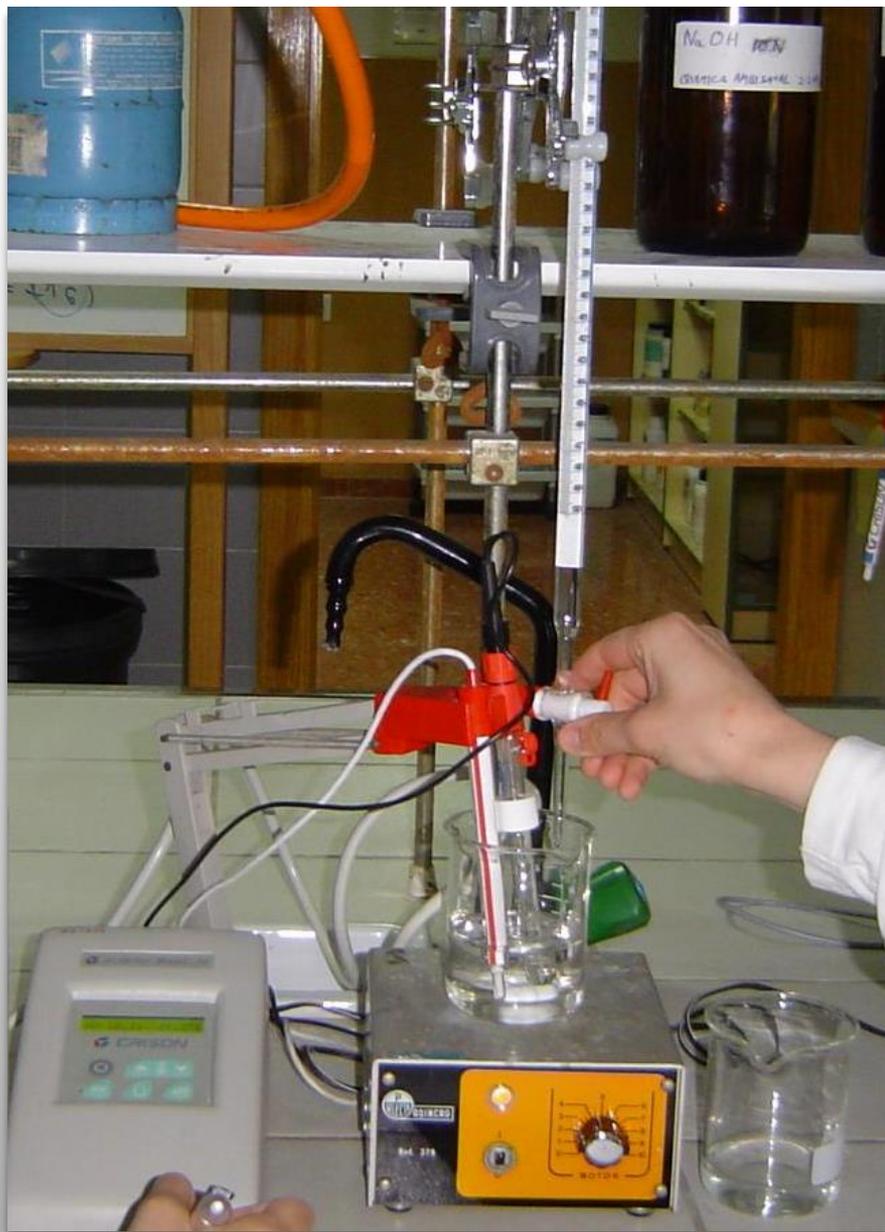


Titulador automático

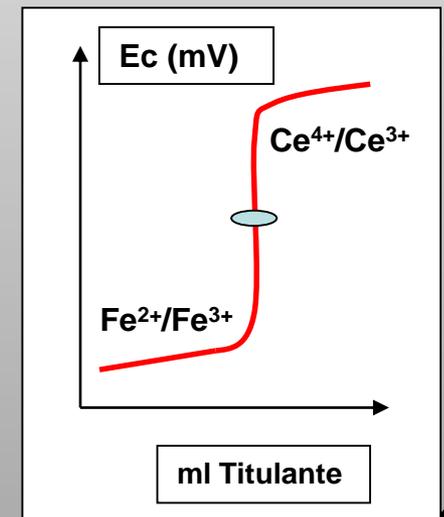
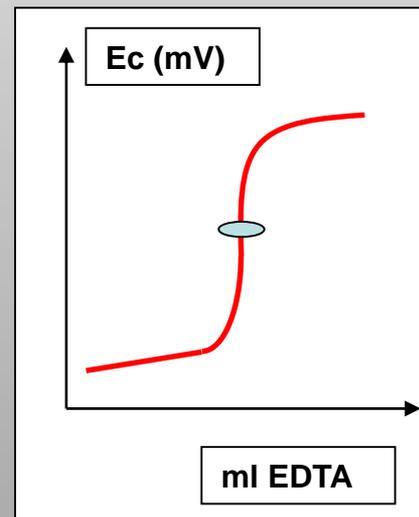
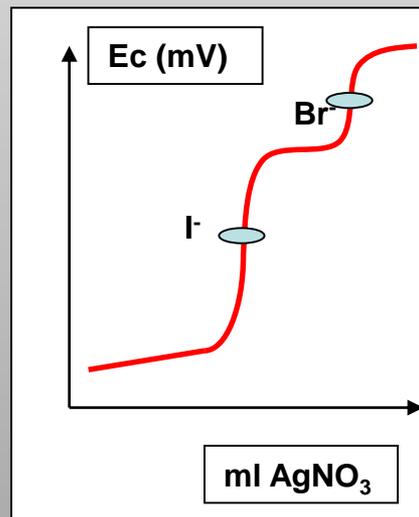
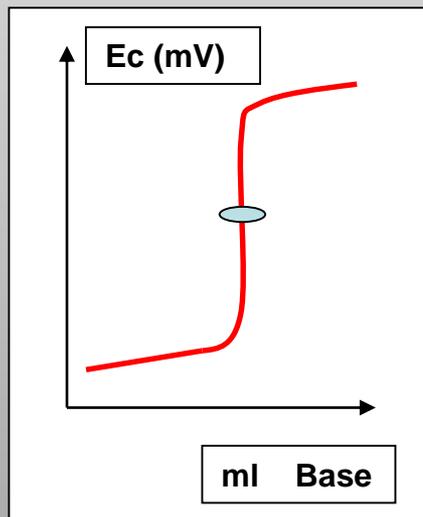
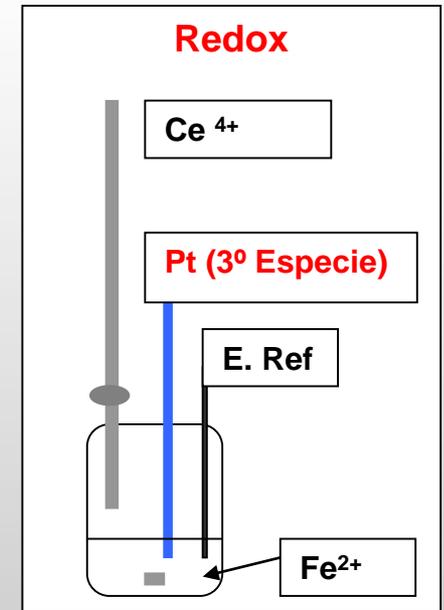
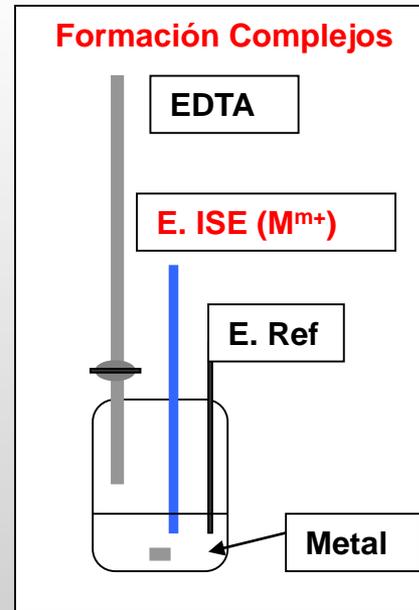
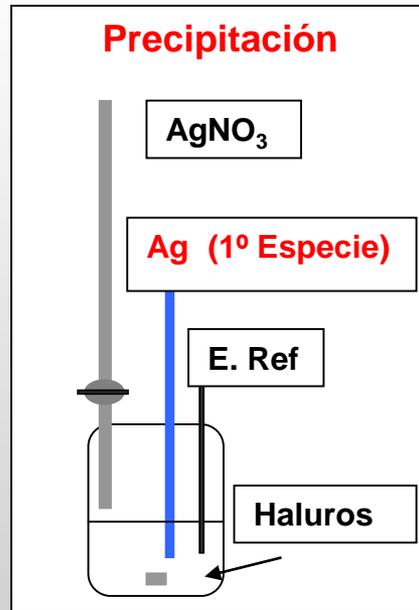
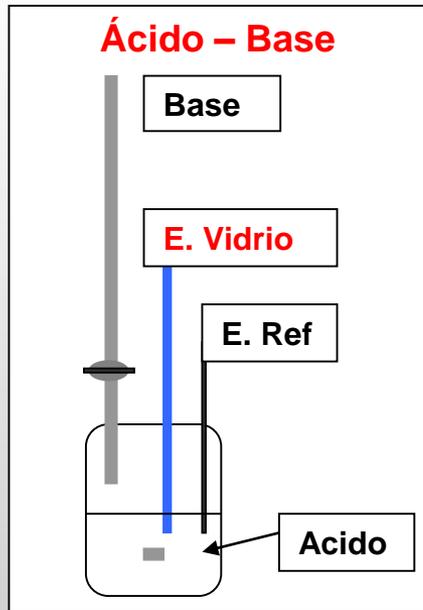
Desventajas

- ***Consumir más tiempo que las titulaciones clásicas.***
- ***Se deben procesar los datos para obtener el volumen de punto final.***

Potenciometría Indirecta o Titulaciones Potenciométricas



Las Titulaciones Potenciométricas se pueden aplicar a cualquier equilibrio químico!!!



DETERMINACIÓN de ácido oxálico en solución blanqueadora



Potenciometría Indirecta

TP 8

Química Analítica I - FBCB – UNL. 2015



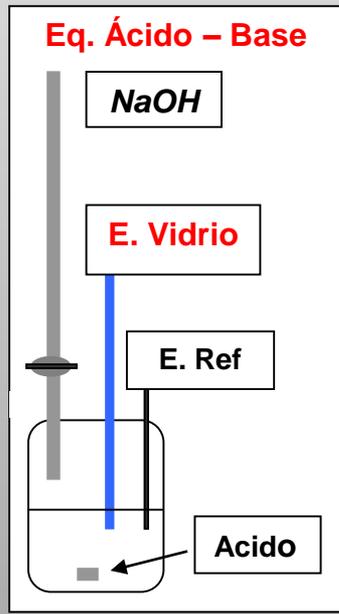
Determinación de ácido oxálico en una solución blanqueadora para telas mediante titulación potenciométrica ácido base

Los límites de concentración aceptados para la solución no deben ser menores al 90.0% y mayores al 110.0% de acuerdo a lo informado por el laboratorio productor.

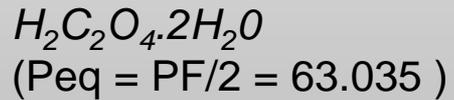
Datos:

- 1) Solución 12.5 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ / 100 mL (PF: 126.07)
- 2) Titulante SPS de NaOH
- 3) Equilibrio A-B: $H_2C_2O_4 + 2NaOH \rightarrow C_2O_4^{2-} + 2Na^+ + H_2O$
- 4) E_{CELDA} vs. pH: $E_{CELDA} = K + 59.2 \text{ mV} \times \log(a_{H^+}) = K - 59.2 \text{ mV} \times \text{pH}$

¿la muestra se debe diluir antes de titular?



$$12.5 \frac{\text{g}}{100 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}} \times \frac{1}{63.035 \left(\frac{\text{g}}{\text{eq}} \right)} = 1.98 \text{ eq/L} = C_c$$



$$C_D = \frac{V_g \text{ (mL)} \times 0.05 \left(\frac{\text{eq}}{\text{L}} \right)}{V_{ALICUOTA}} = \frac{25 \text{ mL} \times 0.05 \left(\frac{\text{eq}}{\text{L}} \right)}{10 \text{ mL}} = 0.125 \text{ eq/L}$$

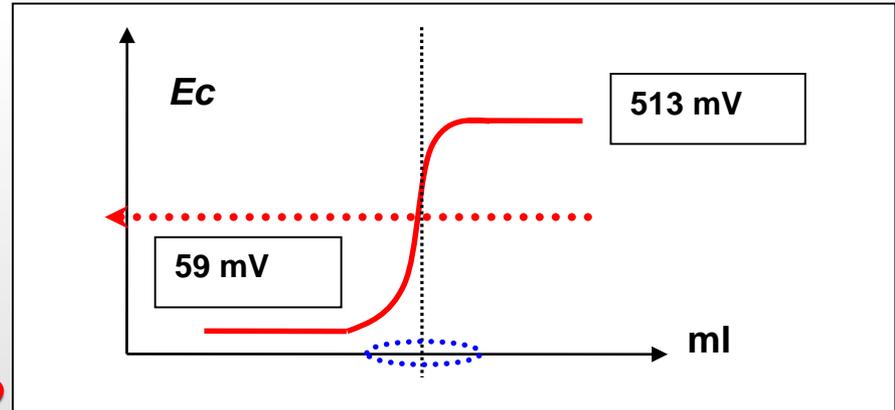
$$Dil. = \frac{C_D}{C_c} = \frac{0.125}{1.98} \approx \frac{1}{15.84} \Rightarrow \frac{1}{15} = \frac{10}{150}$$

¿Cuáles son las ventajas y desventajas de las titulaciones Potenciométricas?

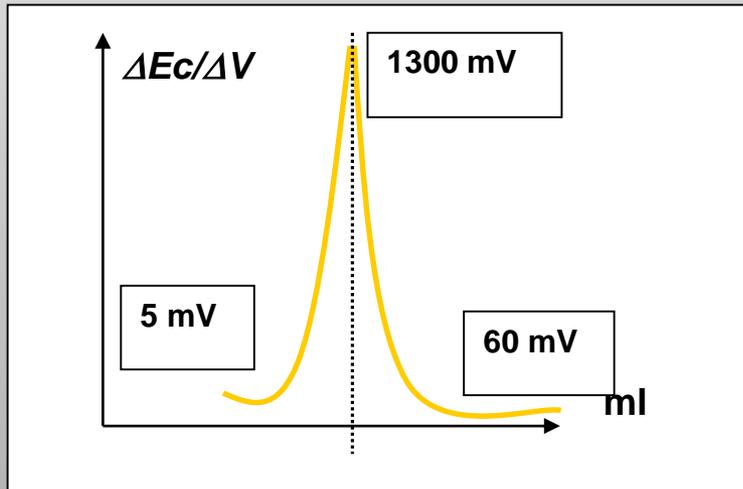
Curva de titulación: E celda vs. mL de titulante

Procesamiento de los datos

¿Cómo calculamos el Volumen de punto final?

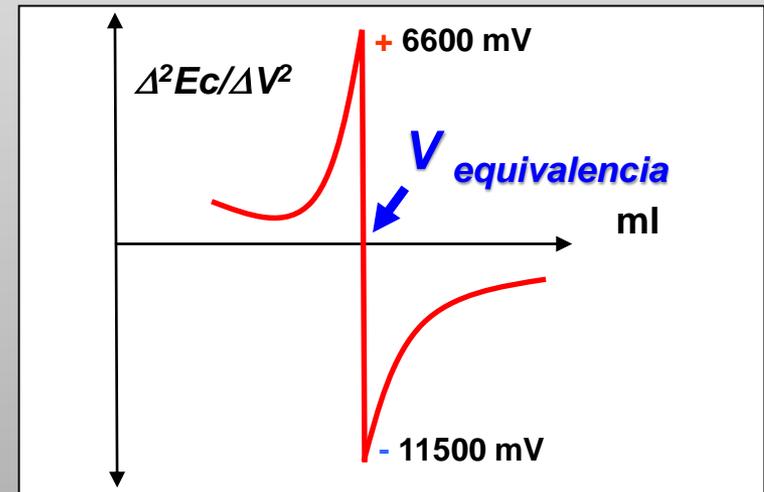


1º Derivada



Máximo

2º Derivada



$(\Delta^2 E_c / \Delta V^2) \rightarrow \text{Cero}$

Recolección datos en la titulación:

Titulante (ml)	ECelda	$\Delta E / \Delta V$	$\Delta^2 E / \Delta V^2$
5.00	59	No	No
20.00	135	5	5
25.00	275	28	320
25,10	281	60	-200
25.20	285	40	6000
25.30	349	640	6600
25.40	479	1300	-11500
25.50	494	150	-200
25.60	507	130	-700
25.70	513	60	

0.10

18100

*Cálculo del V.equiv.
mediante el
cálculo de la 2°
derivada*

$$V_{\text{equivalencia}} = 25.30 + 0.10 \frac{6600}{(6600 + 11500)} = 25.34 \text{ mL}$$

Cálculo de la concentración:

$$g \% (m / v) = \frac{V_{eq} \cdot N_{SPP}}{V_{aliquota}} \times P_{eq} (g / eq) \times \frac{1}{Dil} \times 0.1 L$$

$$g \% (m / v) = \frac{25.34 \text{ mL} \cdot 0.0505 \left(\frac{eq}{L} \right)}{25.00 \text{ mL}} \times 63.035 (g / eq) \times \left(\frac{1}{15} \right) \times 0.1 L = 12.10 \% (m / v)$$

$$\% \text{ Dosis Rotulada} = \frac{\text{Concentración Hallada}}{\text{Concentración Rotulada}} \times 100 = \frac{12.1}{12.5} \times 100 = 96.80 \%$$

**La concentración debe estar
comprendida entre
el 90 al 110 % de la concentración rotulada.**

Ventajas de los métodos potenciométricos

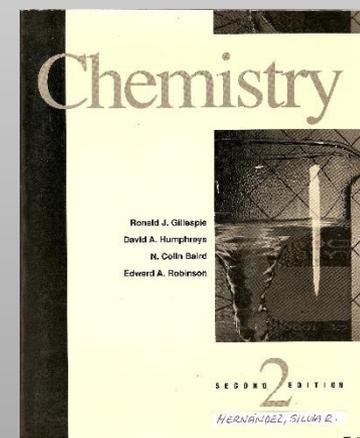
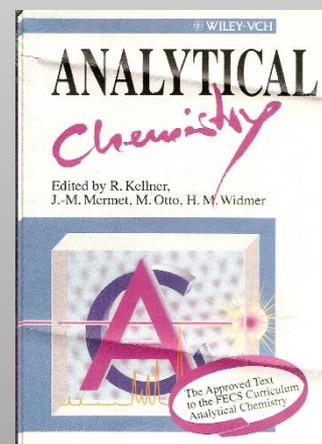
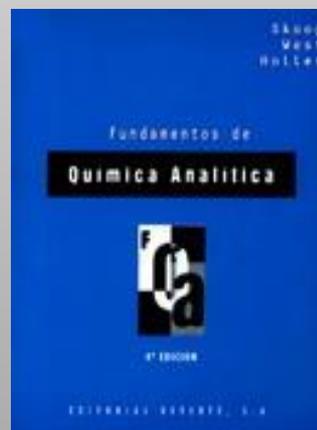
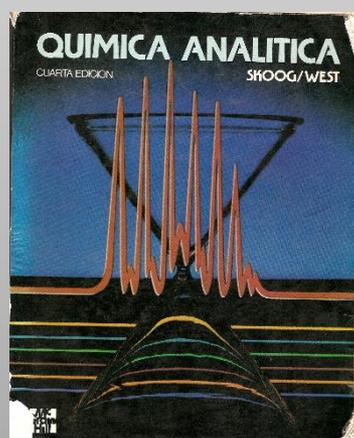
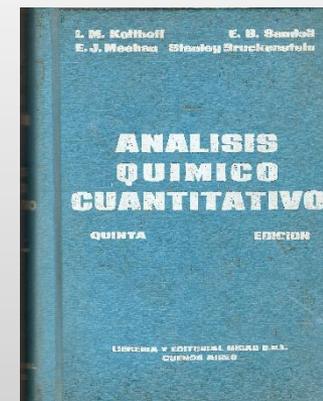
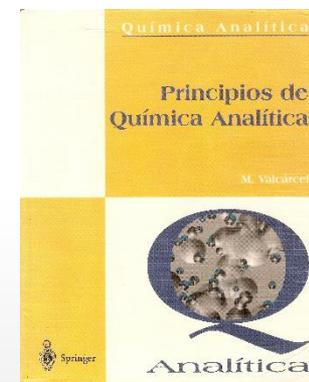
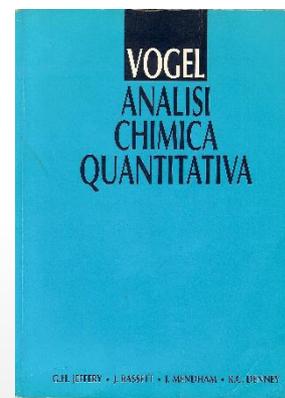
- 1) económicos y de fácil manipulación; y potencialmente automatizables.
- 2) poseen amplio rango de aplicaciones
- 3) detectan amplios rangos de concentraciones
- 4) se usan en laboratorio y en campo
- 5) se usan para monitoreo continuo
- 6) pueden medir actividad o concentración de iones
- 7) pueden medirse soluciones turbias o coloreadas.

Limitaciones de los métodos potenciométricos

- 1) Se debe minimizar el potencial de unión líquida (Ej). Si su valor es de ± 1 mV ocasiona un CV del 4% en la determinación para un ion monovalente y 8% para un ion divalente.
- 2) Se debe controlar la temperatura de patrones y muestras.
- 3) **Se debe evitar la alteración del Electrodo de Referencia (Ag/AgCl sat. KCL), por ejemplo evitar soluciones muy oxidantes o con sustancia que forman complejos con Ag^+ tales como aminas, proteínas, etc. Para medir el pH de soluciones proteicas o con buffer aminados, se puede usar electrodos combinados con doble unión líquida.**
- 4) Se debe evitar el recubrimiento por contaminación de los electrodos.
- 5) Para el electrodo de vidrio sensible a los protones, tener en cuenta el Error Ácido, Error Alcalino, el control de la fuerza iónica de los calibradores.

Bibliografía

- Daniel C. Harris. Análisis Químico Cuantitativo 6º Ed. original. Ed. Reverte. 2009
- Skoog D.A., West D.M., Holler "Química Analítica" 6ª Ed., Ed. Mc Graw Hill 2001
- Skoog D.A., West D.M., Holler Fundamentos de química analítica. 4º Ed. Ed. Mc Graw Hill 1995.
- M. Valcárcel Principios de Química Analítica. Ed. Springer-Verlag Ibérica. 1999.
- R. Kellner, J.-M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer. Analytical Chemistry Ed. Wiley-VCH. 1998
- I. M. Kolthoff, E. B. Sandell, E. J. Meehan y Stanley Brunckenstein. Análisis Químico Cuantitativo", 5º Ed. Ed. Nigar. 1979.
- R. Gillespie, D. Humphreys, N. Baird, E. Robinson, Chemistry. 2º Ed. Allyn Bacon. 1989



Glosario: para ayudar al estudio.

La electro analítica es una rama de la química analítica que se basa en la **medida de magnitudes eléctricas** (I, E, Q, etc.) con fines analíticos.

Una **celda electroquímica** esta constituida por un electrodo que funciona como cátodo, otro electrodo que funciona como ánodo ambos sumergidos en una solución y un instrumento de medida. Para cerrar el circuito eléctrico es necesario la presencia de un puente salino, que permita la migración de iones entre ambas semiceldas.

Una **celda potenciométrica** constituida por los mismos elementos solo que aquí los electrodos reciben el nombre de electrodo de referencia y de electrodo indicador. Y además consta de un instrumento de medida de potencial denominado potenciómetro.

E. Referencia: es una semicelda de composición fija y mantiene su potencial constante e independiente del medio donde se encuentra sumergido.

E. Indicador: es una semicelda y su potencial depende de la actividad del analito.

Potenciometría: Técnica electroanalítica que relaciona la medida de la diferencia de potencial de una celda electroquímica con la concentración del analito. Los analitos pueden ser IONES, GASES, MOLÉCULAS ORGÁNICAS.

Glosario: para ayudar al estudio

Potencial de Unión Líquida.

¿Cómo se genera? y ¿Qué se realiza experimentalmente para disminuir su valor y en qué orden de magnitud en la unidad de “mV” pueden alcanzar sus valores?

Un Potencial de Unión Líquida siempre se genera si una membrana porosa separa a dos soluciones electrolíticas. Este potencial se debe a la separación de cargas a ambos lados de la membrana, tal separación es generada por el gradiente de difusión de los iones entre ambas soluciones; y sobre todo, si las soluciones, contienen aniones y cationes con muy diferentes movilidades. Generalmente la construcción de electrodos, siempre involucra la presencia de membranas porosas en el interior de los cuerpos de los mismos y por lo tanto, al desarrollo indeseado del denominado Potencial de Unión Líquida.

Para disminuir su valor las soluciones a ambos lados de la membrana deberían ser de concentraciones similares y además, las sales que las forman deberían tener aniones y cationes de igual o similar movilidad. Por tal razón, generalmente las soluciones internas de los electrodos, contienen concentraciones importantes de KCL, ya que ambos iones en solución poseen movilidades similares. Por otro lado, siempre con la misma finalidad, frente al desconocimiento de la matriz y de la fuerza iónica de una muestra real, se suele recurrir a la adición de TISAB que contiene una alta concentración de un electrolito inerte con las mismas propiedades.

Su valor puede superar los milivoltios.

Glosario: para ayudar al estudio

TISAB

Solución buffer ajustadora de la fuerza iónica Total.

Como están constituidas las TISAB? Y Qué función tienen sus componentes?

- ✓ Incluyen un electrolito inerte en gran concentración por ejemplo KCL cuyos iones poseen movilidades similares. Con esto tratamos de conseguir una alta fuerza iónica de manera de mantener constante tanto al potencial de unión líquida como los coeficientes de actividad.
- ✓ Incluye un Buffer de pH con esto se trata de garantizar la presencia de la especie química que es reconocida por el electrodo indicador.
- ✓ Incluye sustancias capaces de complejar a iones interferentes y por lo tanto favorecer la selectividad de la determinación.
- ✓ Incluye sustancias capaces de liberar al ión de interés a partir de complejos estables.

En consecuencia con el empleo de la disolución TISAB se trata de optimizar al máximo el valor de la **fracción molar** del ión de interés de manera de poder determinar su concentración.

Clasificación de los electrodos indicadores

Metálicos

- ✓ Son de tres tipos, dependiendo de su constitución y función: 1º especie (para detectar cationes), 2º especie (para detectar aniones) y 3º especie (usado para seguir reacciones redox).
- ✓ El potencial del electrodo surge de una **reacción redox** en la superficie electródica.

de Membrana

ISE

- ✓ La parte sensora, la membrana, tiene huecos y/o grupos funcionales selectivos para iones. Estos electrodos detectan cationes o aniones.
- ✓ El potencial del electrodo surge de un **desajuste de cargas (potencial limite)** en las caras (interna/externa) de la membrana en contacto con la muestra debido a una **migración selectiva** de un ión.

Biosensores Enzimáticos

- ✓ La parte sensora, la membrana, tiene una enzima inmovilizada que cataliza casi específicamente una reacción (de sustrato a producto).
- ✓ Sirven para determinar moléculas orgánicas (sustratos = analitos)
- ✓ La reacción enzimática del sustrato genera una **especie (producto)** que puede ser fácilmente detectada, por un **ISE interno** recubierto por la membrana enzimática.

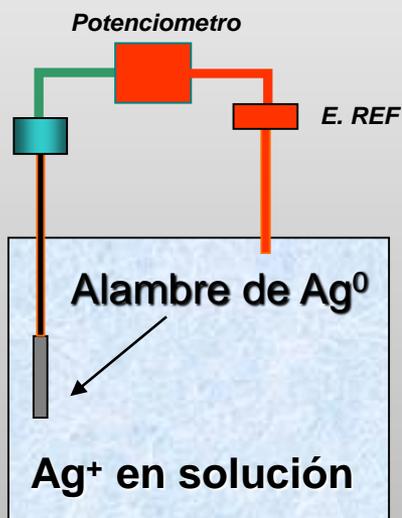
Sondas para Gases

- ✓ La parte sensora, la membrana hidrofóbica, tiene huecos de dimensiones para determinados gases.
- ✓ Son celdas electroquímicas completas, constituidas con un electrodo combinado **ISE interno**, sumergido en una disolución interna. Está retenida por una **Delgada Membrana Permeable a Gases** que la separa del medio externo.

Electrodos Metálicos - EJEMPLOS

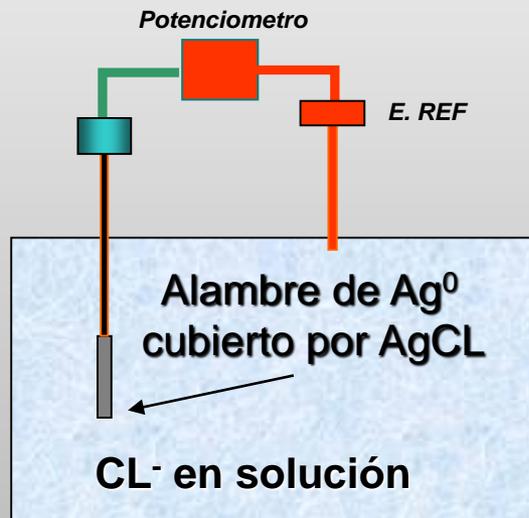
1° Especie

p / Cationes



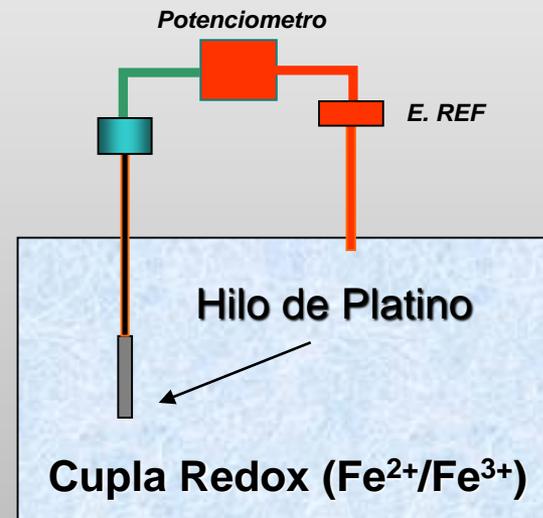
2° Especie

p / Aniones



3° Especie

p / Especies Redox



El potencial desarrollado se genera a partir de una **reacción Redox sobre la superficie electródica.**

Electrodos de membrana. EIS o ISE

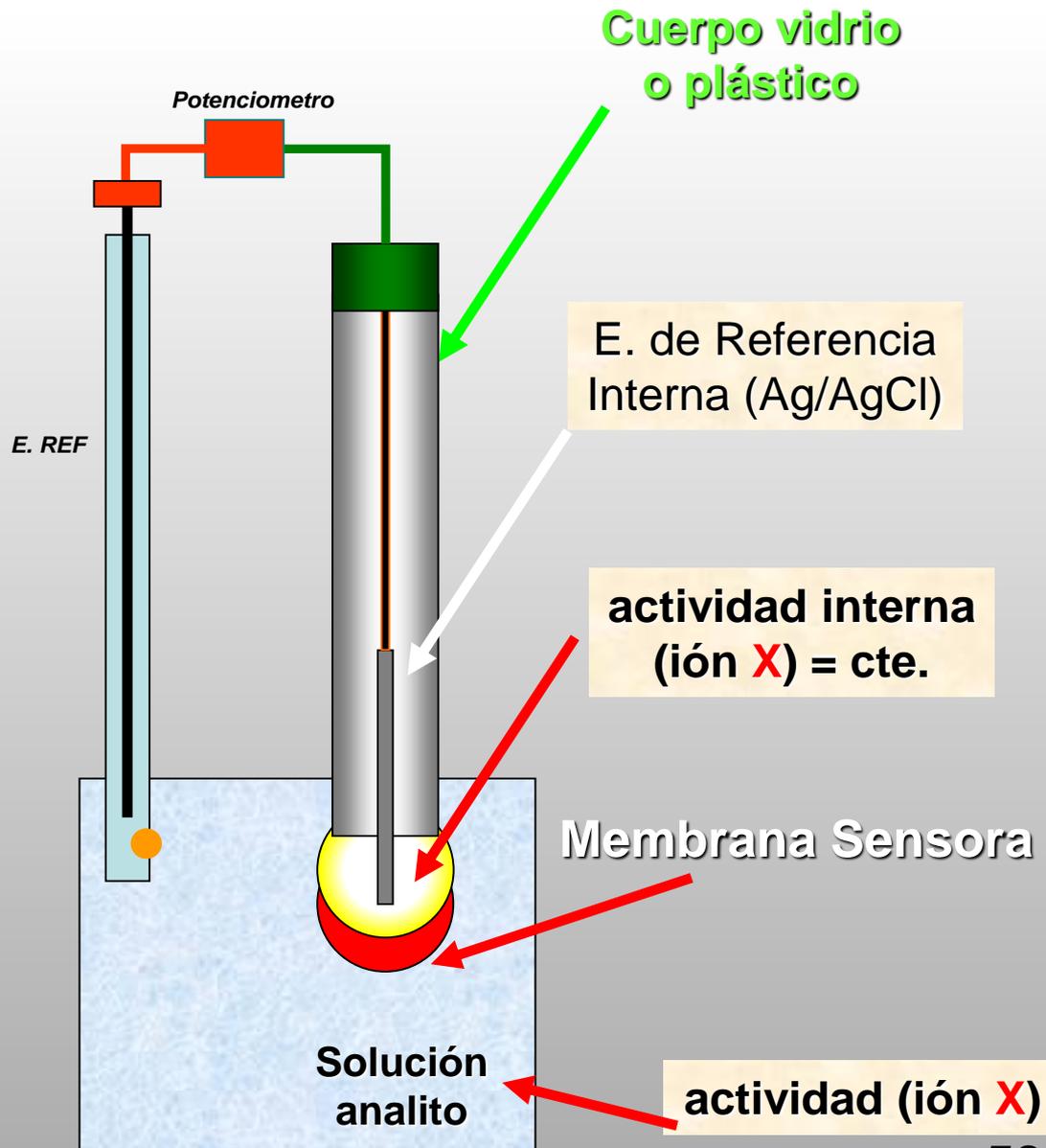
➤ Característica de la Membrana Sensora:

- Soporte inerte + ERI
- ERI (Elemento de reconocimiento iónico)
- Selectiva (por Carga o Tamaño Atómico)
- Estable
- Conductiva

➤ Como se produce la diferencia de potencial entre ambas caras de la membrana:

La diferencia de actividad interna y externa del ión, genera desajustes de cargas en las caras superficiales de la membrana y por lo tanto una diferencia de potencial entre ambas caras.

ERI = Elemento de Reconocimiento Iónico



Glosario: para ayudar al estudio

■ Membrana líquida en ISEs

La membrana de estos electrodos se pueden fabricar o bien impregnando un disco rígido poroso de plástico con un solvente orgánico que mantendrá en una solución viscosa al **ERI** (Elemento de reconocimiento Iónico) o embebiendo membranas flexibles de PVC con un plastificante y solvente orgánico que también contendrán al **ERI**. Estas membranas se sellan al extremo de un tubo que contendrá a un electrodo de referencia y una solución patrón del ión de interés.

ERI son moléculas cargadas (como los Intercambiadores Iónicos) o no cargadas, frecuentemente denominados ionóforos.

- ✓ Ionóforos son agentes quelantes, en consecuencia se pueden unir selectivamente a un ión a través de más de un átomo. Presentan una conformación molecular particular donde solo pueden albergar a un ión de acuerdo a su dimensión. Son ejemplos algunos antibióticos, nonactina, y valinomicina unen al K^+ .
- ✓ Ligando es una sustancia que puede donar un par o mas pares de electrones, a través de uno o mas átomos o grupos de átomos.
- ✓ Quelantes o ligando multidentados es u ligando que se une a un ión a través de más de un átomo.
- ✓ Intercambiador iónico es generalmente un polímero. Poseen cargas eléctricas fijas que son neutralizadas con contraiones móviles capaces de ser intercambiados. Así, los intercambiadores catiónicos (IC) poseen cationes móviles unidos a su matriz polimérica que pueden ser intercambiados con cationes del medio. Por el contrario los intercambiadores aniónicos (IA) pueden intercambiar aniones con el medio y sus cargas fijas son positivas.

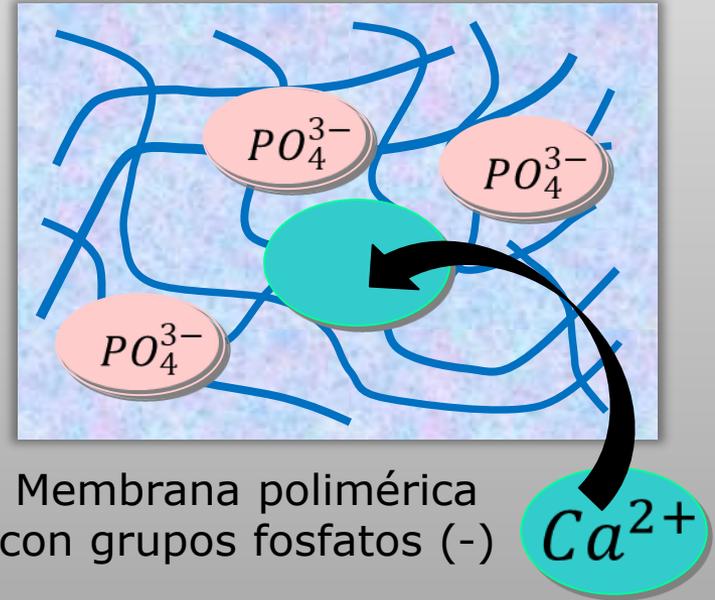
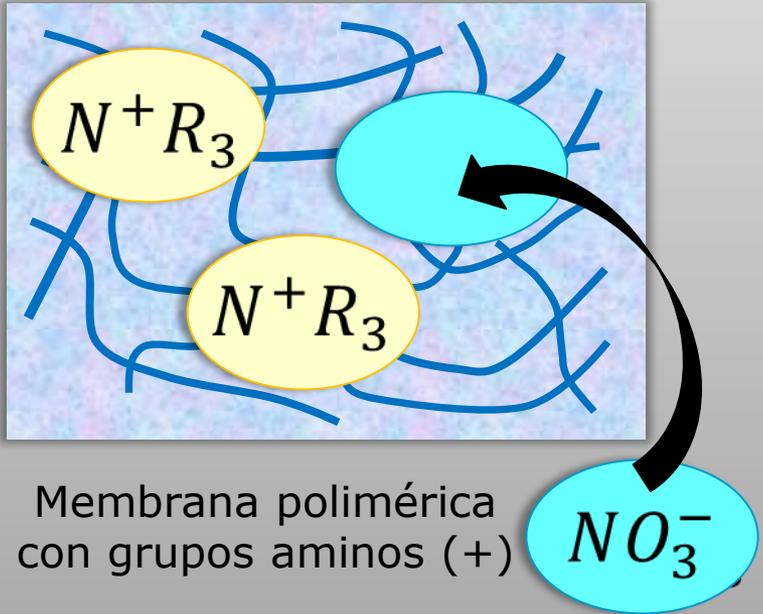
Tipos de membrana. EIS o ISE

■ Membrana Líquida Ej. Electrodo para NO_3^-

Carga fija (+)
Resina Intercambiadora Aniónica Transportador Cargado
Carga fija (+)

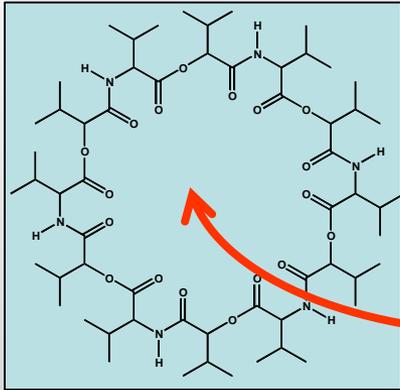
■ Membrana Líquida Ej. Electrodo para Ca^{2+}

Carga fija (-)
Resina Intercambiadora Catiónica Transportador Cargado
Carga fija (-)

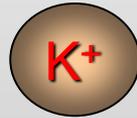


Tipos de membrana. EIS o ISE

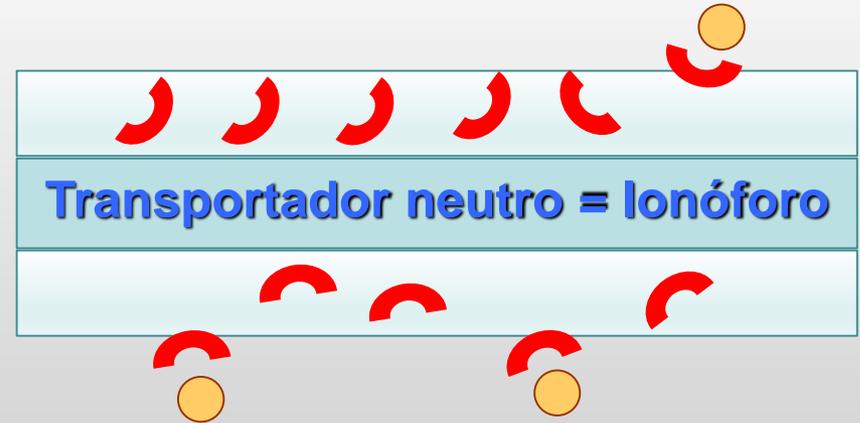
■ Membrana Líquida Ej. Electrodo K^+



ATB = Valinomicina



■ Membrana Líquida Ej. Electrodo NH_4^+



Ionóforos son agentes quelantes, en consecuencia se pueden unir selectivamente a un ión a través de más de un átomo. Presentan una conformación molecular particular con huecos o concavidades donde solo pueden albergar a un ión de acuerdo a su dimensión (volumen, radio atómico).

Diseño de Electrodos de membranas líquidas

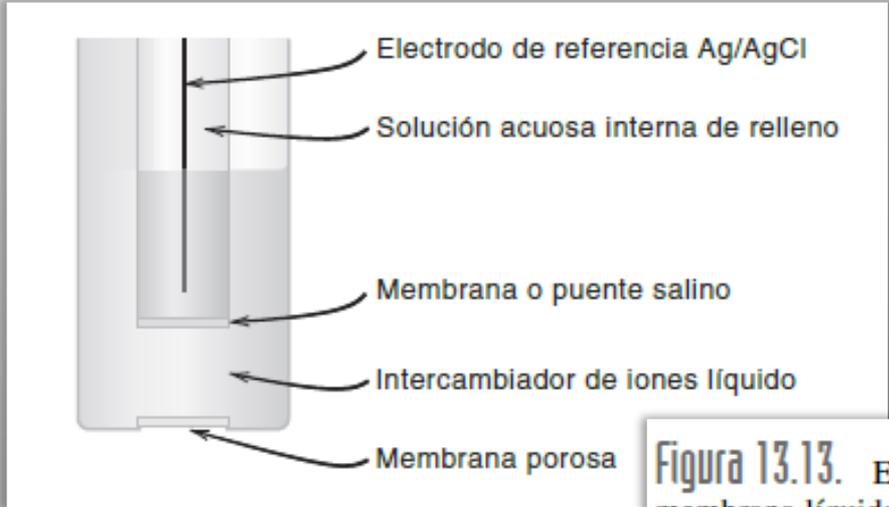


Figura 13.13. Electrodo de membrana líquida.

Ionóforos

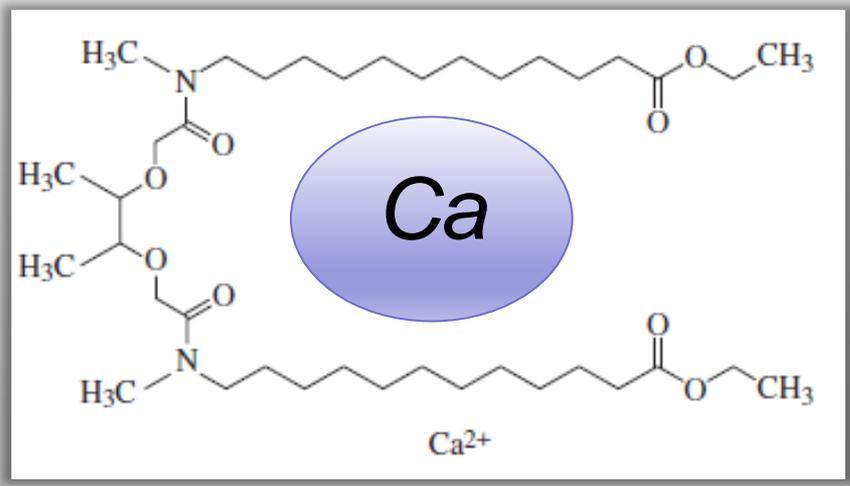
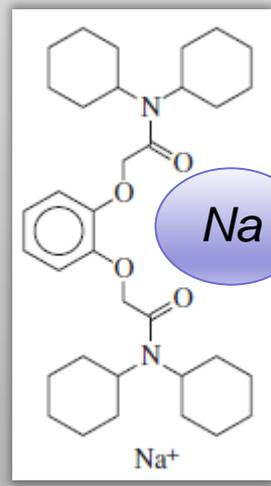
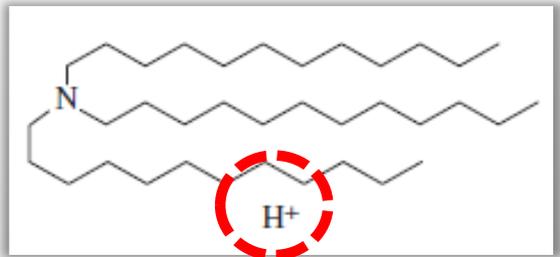


Figura 13.15. Ionóforos para H⁺, Na⁺ y Ca²⁺.

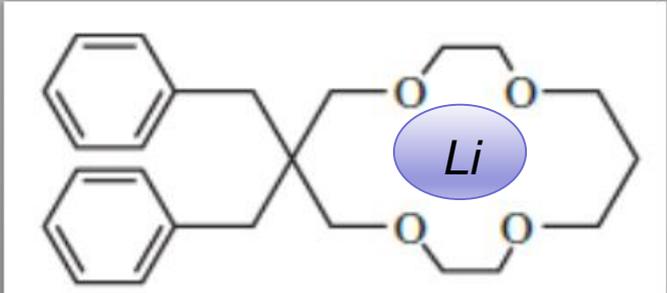


Figura 13.14. Éter 14-co-rona-4 que se enlaza selectivamente con el ion litio.

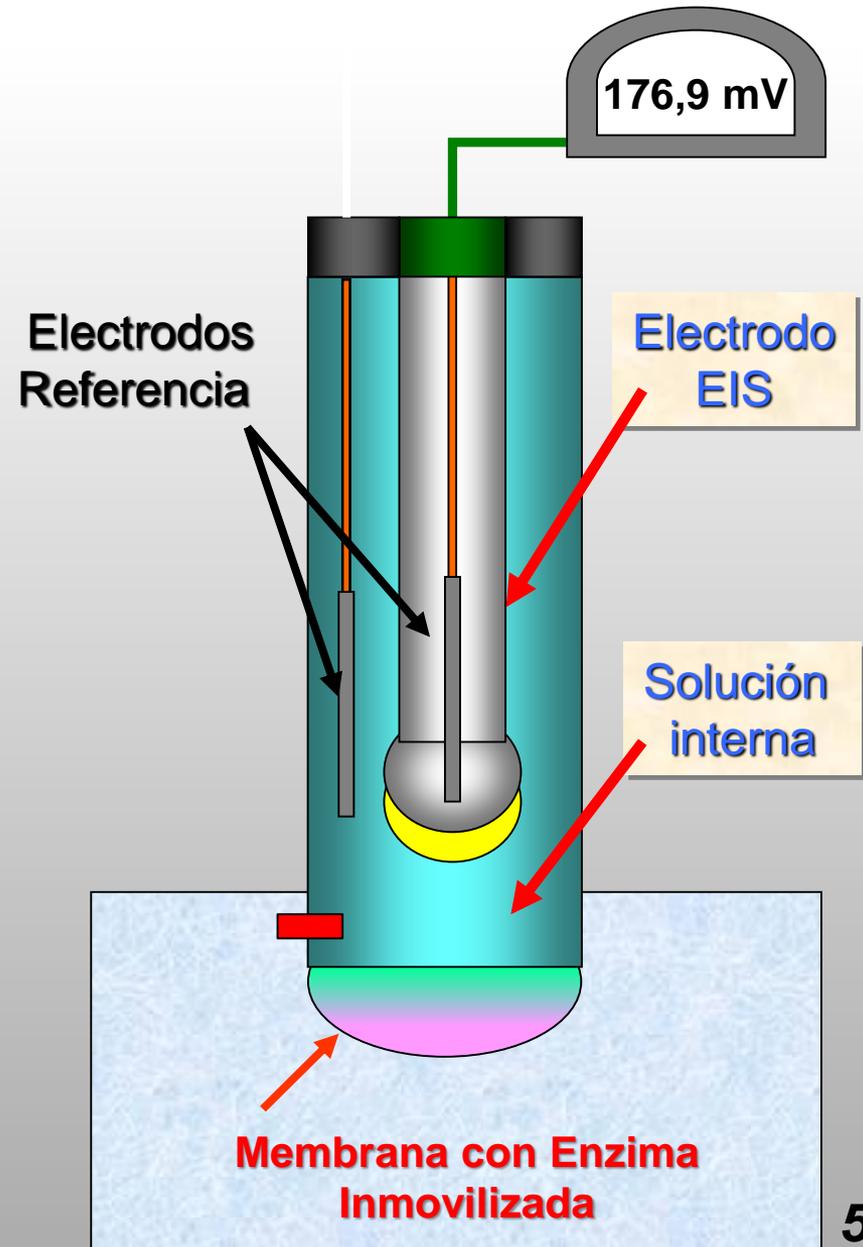
3) ElectrodoS enzimáticos

Sondas enzimáticas

Biosensores enzimáticos

Sirven para determinar moléculas orgánicas, por ej. glucosa, urea, ácido láctico, triglicéridos, antibióticos, pesticidas.

Están constituidos por un electrodo **ISE** y un electrodo de **Referencia**, recubierto por una membrana inerte donde se encuentra una **enzima inmovilizada**.



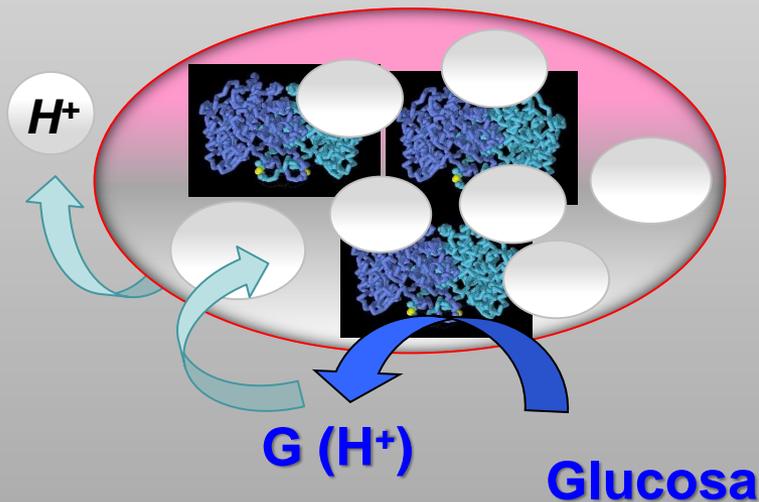
Sonda enzimática para la glucosa

Biosensor enzimático

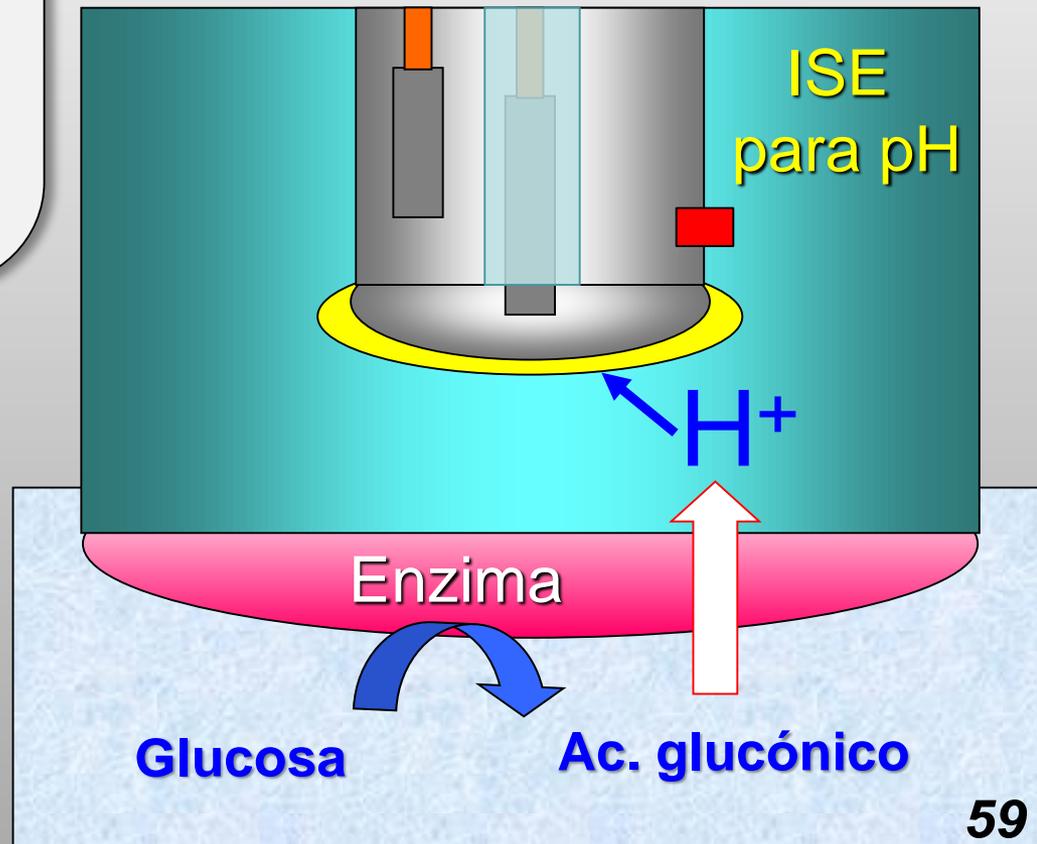
Potenciométrico para la glucosa

Principio de funcionamiento

- La enzima Glucosa Oxidasa hidroliza a la Glucosa produciendo una **especie ácida** que acidifica el medio generando protones que pueden ingresar al interior de la sonda y por lo tanto pueden ser detectados por medio de un **electrodo sensible a los protones**.
- Cuanto mayor sea el descenso del pH mayor será la presencia de glucosa en la muestra.



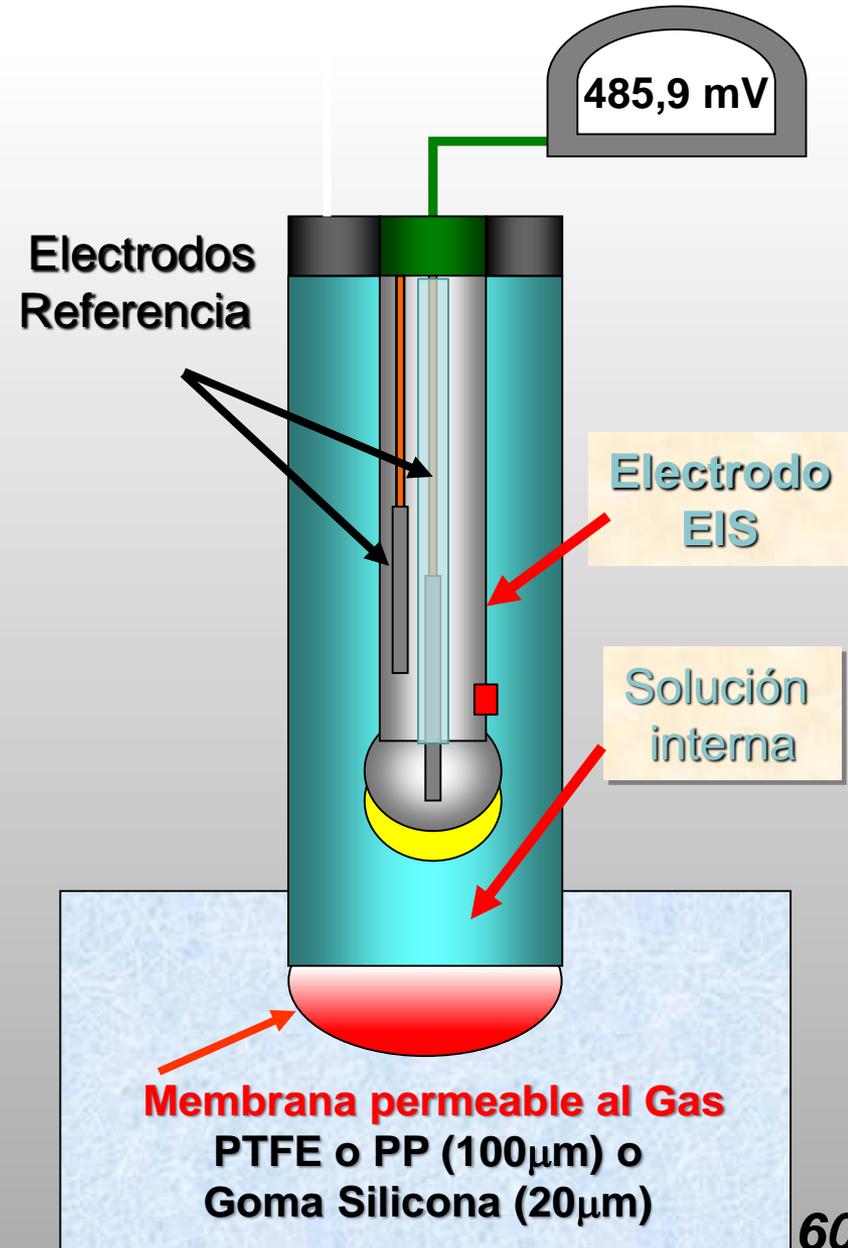
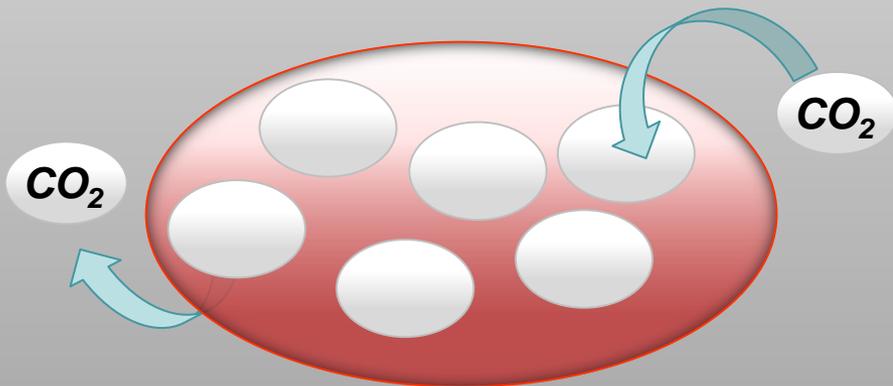
un esquema en detalle de la zona de sensado



4) Sondeas sensibles a gases

Sirven para determinar gases, por ej. dióxido de carbono, amoníaco, cloro, sulfhídrico, etc.

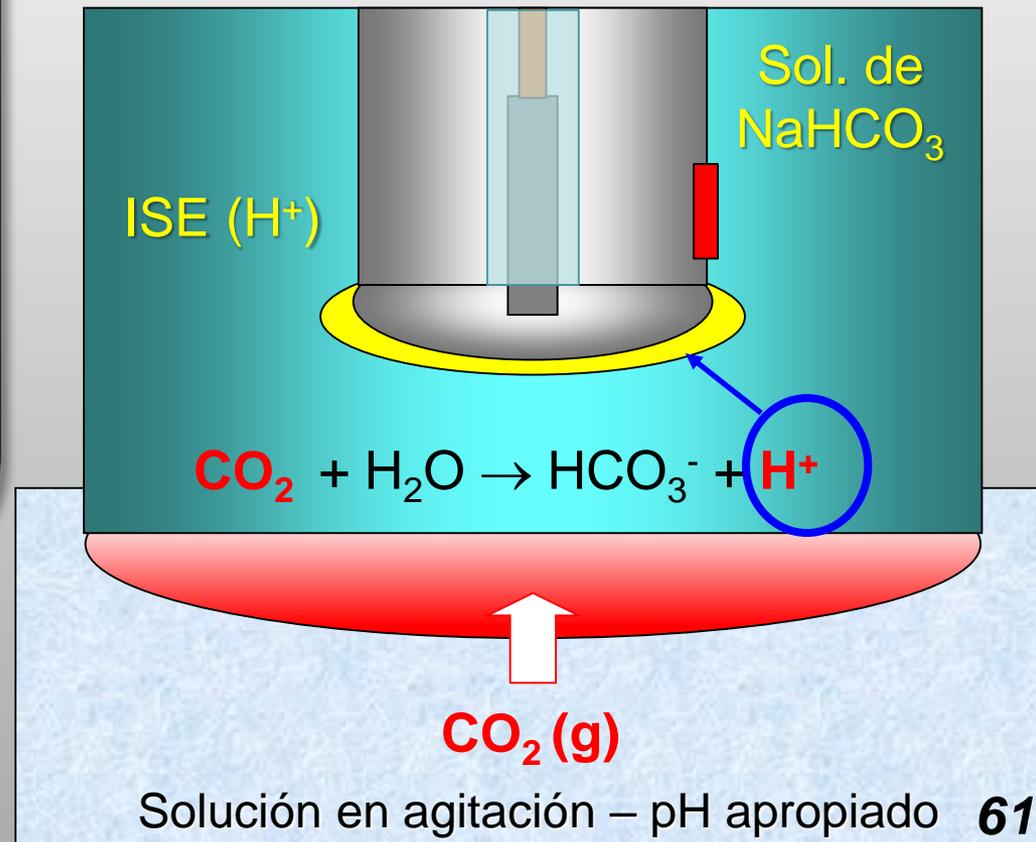
Son celdas electroquímicas constituidas con un electrodo **ISE** y un electrodo de **Referencia**, sumergidos en una disolución interna, que está retenida por una **Delgada Membrana Permeable a un gas particular**, debido a la porosidad de la membrana.



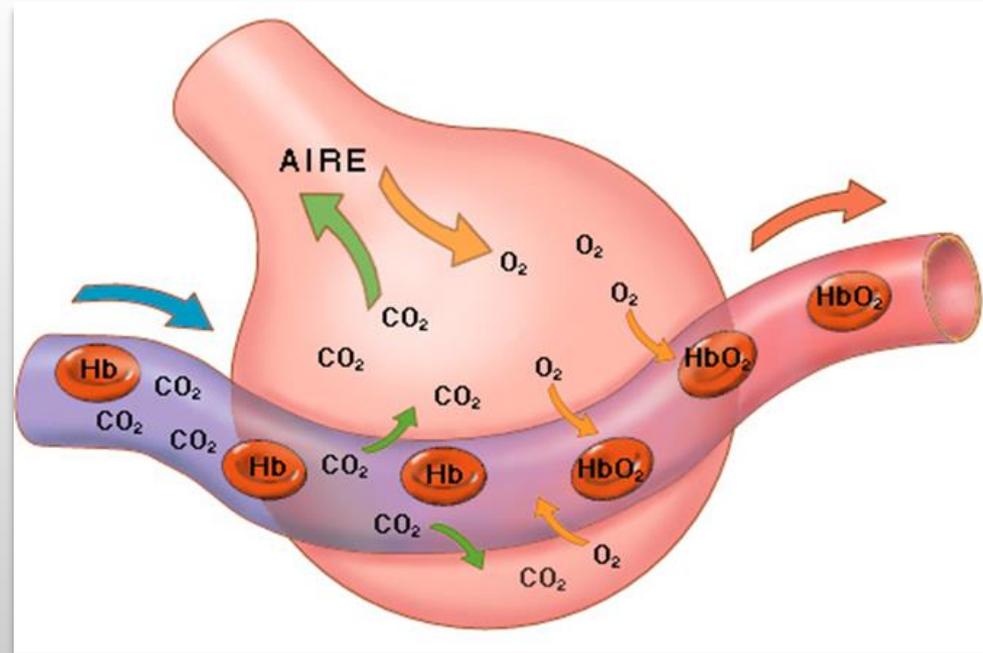
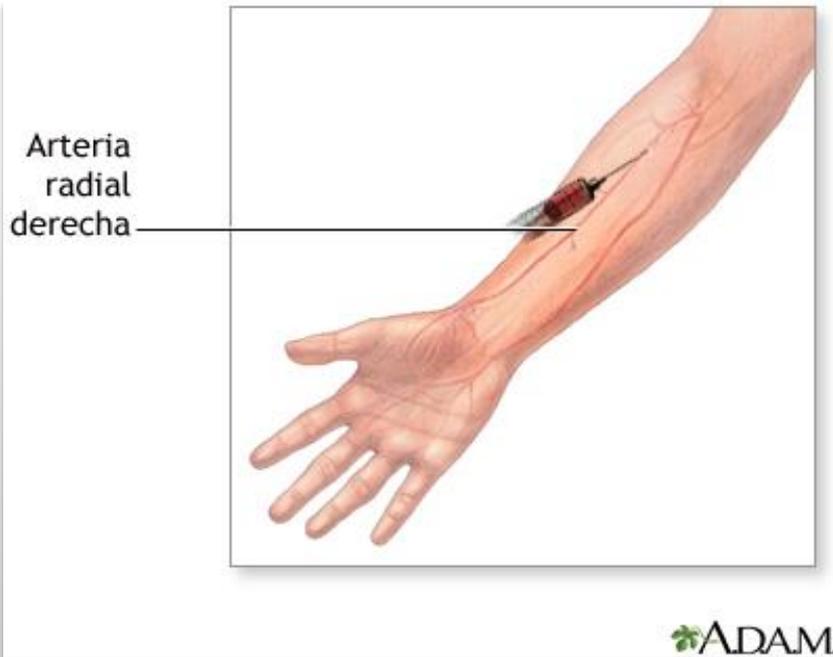
Principio de funcionamiento

- El dióxido de carbono de la muestra penetra al interior de la sonda, a través de los poros de la membrana por efusión. En el interior, el CO₂ se convierte en ácido carbónico y por lo tanto generando H⁺. Los protones pueden ser detectados por medio de un *electrodo sensible a los protones*.
- Cuanto mayor sea el descenso del pH mayor será la presencia de dióxido en la muestra.

Vista en detalle del equilibrio interno



Aplicación de una Sonda para el CO₂



La prueba para detectar **gases en la sangre** se realiza extrayendo una muestra de sangre de una arteria a través de una aguja. El examen se realiza para evaluar las condiciones y enfermedades respiratorias que afectan a los pulmones y determinar la efectividad de la terapia con oxígeno. El componente de ácido base de la prueba también suministra información sobre el funcionamiento de los riñones.

La sangre se inyecta en un instrumento que consta de Sondas para el **CO₂** y para el **O₂**.

El esquema representa un alvéolo pulmonar donde se produce el intercambio de los gases de la respiración, entre el aire que respiramos y nuestra sangre.

Aplicación de una Sonda para el SO_2

El dióxido de azufre es usado en la elaboración del vino



Biorreactor a escala de laboratorio contiene células animales esta controlado por múltiples sondas de CO_2 , O_2 , pH.

Principio de Funcionamiento de Sonditas para CO₂

- ✓ **Cuando la sonda se sumerge en una muestra acuosa que contiene CO₂, este gas difunde (efusiona) rápidamente a través de los poros de la membrana.**
- ✓ **Se establecen equilibrios entre esta disolución externa de la muestra y la disolución interna que contiene un electrolito apropiado (HCO₃⁻) en alta concentración.**
- ✓ **El equilibrio establecido internamente hace que cambie el pH de la película que recubre a la membrana del lado interno:**



- ✓ **En el interior de la sonda se encuentra un electrodo sensible a los H⁺ que detecta el cambio del pH.**
- ✓ **En consecuencia, la diferencia de potencial establecido entre el Electrodo de Referencia y el electrodo sensible a los H⁺ esta determinado por el CO₂ de la muestra.**
- ✓ **Como se puede observar ningún electrodo esta en contacto directo con la muestra y la sonda se puede considerar por una celda electroquímica completa.**

Membranas sensibles a gases son polímeros hidrofóbicos, polytetrafluoroethylene (PTFE) o polypropylene (espesor 100μm y poros ≈1μm) o goma de silicona (20μm) las moléculas gaseosas se mueven a través de las mismas por efusión. El tamaño de los poros de la membrana definen la selectividad en relación de una molécula gaseosa y no otra4

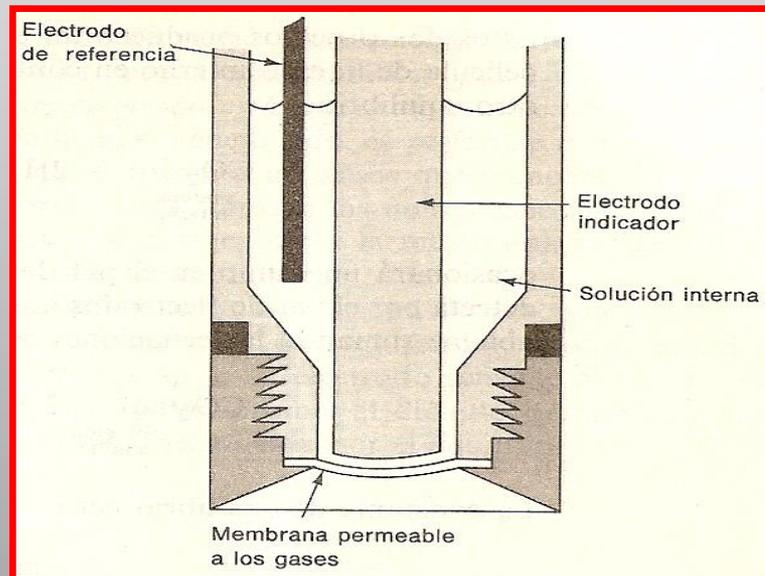
Sonda enzimática para la determinación de urea

Principio de Funcionamiento del Electrodo Enzimático para Urea

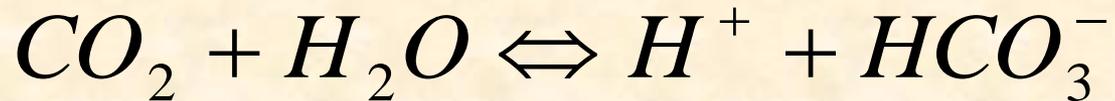
✓ Cuando este electrodo se sumerge en la disolución de la muestra con Urea la enzima Ureasa immobilizada en la membrana cataliza la reacción:



✓ Estos iones ($2\text{NH}_4^+ + \text{HCO}_3^-$) difunden hacia el interior de la membrana que recubre un electrodo sensible al **ión amonio**, por lo tanto el potencial generado dependerá de la concentración del NH_4^+ e indirectamente dependerá de la concentración de urea de la muestra.



Deducción del potencial de CELDA de una Sondas sensibles al CO₂ Celda electroquímica



$$K_{eq} = \frac{[H^+][HCO_3^-]}{[CO_2]} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_{eq}}{[HCO_3^-]} \cdot [CO_2]$$

$$E_c = k + 59,2 \text{ mV} \log [H^+]$$

$$[HCO_3^-] \approx \text{alta y constante}$$

Reemplazando estos términos en la ecuación de Nernst para un ISE de H⁺

$$E_{\text{CELDA}} = k + \frac{59.2 \text{ mV}}{n = 1} \bullet \log a(\text{CO}_2)$$

Potenciometría Directa otro método de cuantificación

➤ Adición Standard ó Adición de Patrón

- ✓ Para muestras con alta fuerza iónica. Se puede o no utilizar TISAB
- ✓ A un volumen conocido de la muestra se le adiciona un pequeño volumen de la solución de un patrón o calibrador del ión.
- ✓ Se mide el E_{celda} de la muestra y E_{celda} cuando se adiciona el patrón.
- ✓ Se plantea un sistema de ecuaciones y se despeja la concentración del ión de interés.

V_P y C_P son conocidos

$$E_{C\text{Muestra}} = K - 59,2\text{mV} \cdot \log [F^-]_{\text{Muestra}}$$

$$E_{C\text{Adición}} = K - 59,2\text{mV} \cdot \log \frac{25\text{ml} \cdot [F^-]_{\text{Muestra}} + V_P \cdot C_P}{25\text{ml} + V_P}$$

$[F^-]$ se despeja