



**FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN**

**ULTRAMICROVALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS Y
MULTIMÉTRICAS DE YODUROS**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

HERNÁNDEZ MORALES ERNESTO

ASESORES: DR. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ SAAVEDRA

Q. SONIA RINCÓN ARCE

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. MEX.

2012



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A mis padres por que les debo todo, desde la vida, hasta lo que soy y llegare a ser. Por su apoyo incondicional, por incitarme a nunca rendirme, Por enseñarme y guiarme a través de mis travesías y más que nada por depositar su confianza en mi. Por darme las herramientas para poder estar parado donde y del modo en el que estoy.

A mi hermana Brenda por siempre estar dispuesta a darme todo por un ingrato servidor, por ser una excelente hermana, mi familia, todo lo que tengo y siempre poseeré. Por demostrarme a cada minuto que esta y estará para mi.

A mis amigos y compañeros de tantos desvelos, ayunos, madrugadas, sesiones de estudio y momentos gratos, Abigail Pérez, Jessica López, Fernanda Aguillón, Daniel Padrón, Humberto Tencric, Edgar Ríos y Octavio Graniel. Gracias por haberme permitido formar parte de un excelente grupo de personas y profesionistas así como el ayudarme a crecer como persona e ingeniero. Por aprender de cada uno de uds. algo en particular, paciencia, confidencialidad, responsabilidad, respeto, ambición, superación, empatía, aceptación, compromiso, confianza, humildad, etc.

A mis amigos desde mi inicio de este camino Jonathan, Yelitza, Andrés, Pablo, Noemi y Erick. Por tantas tardes de recreación, noches de platica, ...etc.

A Celina Cordero por tantos años de amistad e impulsarme a ser alguien cada vez mejor, por siempre estar ahí para mi y creer en mis capacidades y lo que puedo lograr.

A Iris Cortés, por ser una excelente ingeniera, por compartir siempre buenos momentos, excelentes charlas, por su paciencia y absoluta disponibilidad de ofrecerme su ayuda y apoyo incondicional.

A Fabiola Hernández Arvizu, por ser una mujer excepcional, humilde, desprendida, caritativa, experimentada, amistosa, y sobre todo una excelente compañera y amiga.

A aquellos profesores que me brindaron su paciencia, compromiso, conocimientos y amistad. De quienes hoy por hoy como profesionista se los debo a ellos.

Y a mis asesores, además de excelentes profesionistas, sabios, comprensivos, desprendidos, comprometidos, incansables... pero lo más trascendente e importante, seres humanos sin igual, a quienes les debo años de colaboración placentera, enseñanzas, experiencias, y el que hoy en día pueda llegar a este punto.

INDICE

RESUMEN	1
1. Introducción.	1
2. Marco teórico.	2
2.1 El pasado el presente y el futuro: microvaloraciones y ultramicrovaloraciones.	2
2.2 Valoraciones.	3
2.3 Reacciones de precipitación.	4
2.4 Potencial eléctrico.	7
2.5 Equipo utilizado para medir diferencias de potencial.	7
2.5.1 Potenciómetro.	8
2.5.1.1 Conexión del potenciómetro.	8
2.5.1.2 Precisión y exactitud.	9
2.5.2 Multímetro.	9
2.5.2.1 Conexión del multímetro.	10
2.5.2.2 Precisión y exactitud.	10
2.6 Impacto ambiental	11
2.7 Estadística.	12
2.7.1 Varianza y Desviación estándar.	12
2.7.2 El error.	12
2.7.3 Comparación de medidas t de Student.	13
3. Objetivos.	15
Objetivo general.	
Objetivos particulares.	
4. Desarrollo experimental.	15
4.1 Material y equipo.	15
4.1.1 Microvaloración potenciométrica.	16
4.1.2 Ultramicrovaloración potenciométrica.	16
4.1.3 Ultramicrovaloración multimétrica.	16

4.2 Reactivos.	17
4.3 Experimentación a nivel microescala.	17
4.4 Experimentación a nivel ultramicroescala.	18
4.4.1 Experimentación a nivel ultramicroescala con multímetro.	18
5. Resultados.	21
5.1 Estandarización del nitrato de plata con ácido clorhídrico como patrón primario.	21
5.2 Microvaloraciones convencionales de yoduro de potasio valorado con nitrato de plata. ..	22
5.3 Ultramicrovaloraciones potenciométricas de yoduro de potasio con nitrato de plata. ...	23
5.4 Ultramicrovaloraciones multimétricas de yoduro de potasio con nitrato de plata.	24
5.5 Ultramicrovaloraciones en la solución de un problema farmacéutico.	25
6. Análisis de resultados.	27
7. Conclusiones.	34
Anexos.	35

Microbureta Eppendorf.

Multímetro.

Foto del montaje experimental de las ultramicrovaloraciones potenciométricas.

Foto del montaje experimental de las ultramicrovaloraciones multimétricas.

Datos de la estandarización del nitrato de plata con ácido clorhídrico.

Datos microvaloraciones realizadas de modo convencional.

Datos ultramicrovaloraciones realizadas con potenciómetro.

Datos ultramicrovaloraciones realizadas con multímetro.

Datos de las ultramicrovaloraciones realizadas en las muestras farmacéuticas.

Bibliografía.

RESUMEN

En el presente trabajo, se muestran los resultados experimentales para una titulación de precipitación. El Yoduro de potasio, es titulado con nitrato de plata 0.01 M mediante una metodología alternativa propuesta como preámbulo para su validación y posible implementación en los laboratorios de docencia de Sección de Química Analítica de la FES-Cuautitlán. Los resultados son evaluados estadísticamente para observar las ventajas que tiene este método sobre el tradicional.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de la especialidad de la Química Analítica cuyo objetivo concreto es cuantificar prácticamente cualquier tipo de sustancia química, valiéndose de una amplia gama de procesos de reacción o mediante los comportamientos físicos de las sustancias, es posible efectuar diversas acciones y tomar medidas con la finalidad de disminuir los efectos nocivos para los seres vivos y el medio ambiente, entre ellas evitar arrojar contaminantes químicos, producto de las reacciones de cuantificación que se realizan en los laboratorios. Por ello, el reto es realizar los mismos análisis, pero generando el mínimo de desechos. Es debido a lo anteriormente mencionado que en la Sección de Química Analítica se propusieron las ultramicrovaloraciones como una solución a la generación de desechos así como para la minimización de reactivos empleados. En el presente trabajo se presenta una metodología volumétrica para realizar valoraciones potenciométricas ejemplificadas mediante el seguimiento de una reacción de precipitación. El cambio en la instrumentación de una microvaloración a una ultramicrovaloración, se basa principalmente en el empleo de la microbureta Eppendorf en lugar de las buretas convencionales, lo cual permite reducir tanto el volumen de la solución de la especie por valorar así como el volumen de la solución por utilizar, debido a los pequeños volúmenes con los cuales se puede trabajar, logrando con esto la reducción de reactivos empleados y de residuos generados; sin dejar de lado que de igual modo al sustituir el potenciómetro por un multímetro las ventajas económicas resultan abismales. La aplicación de esta técnica en el ámbito social permitiría ahorrar no solo costos en reactivos, sino grandes cantidades de agua destilada y potable que se utilizan para preparar las soluciones, así como el tiempo y dinero que se gasta en realizar análisis y control de productos de reacción; por otro lado aplicado en el ámbito docente, además de los ahorros mencionados, permite inculcar en el estudiante una filosofía de ahorro y una conciencia del impacto que provoca el uso de grandes cantidades de reactivos liberados al ambiente. En la actualidad el deber de todo profesionista, y aún más de los ingenieros químicos, es el presentar ante la sociedad un trabajo amigable con el ambiente y que al momento de plasmar en la realidad estos objetivos (es decir en la práctica) se encuentren métodos analíticos que combinen la rapidez, selectividad, ecología, sensibilidad; cualidades que con ésta metodología pueden ser alcanzadas.

2. MARCO TEORICO.

2.1 EL PASADO, EL PRESENTE Y EL FUTURO: MICROVALORACIONES Y ULTRAMICROVALORACIONES.

Se conoce como microanálisis químico o química a microescala a la técnica de análisis químico que se realiza con volúmenes muy pequeños de muestra y que obtiene resultados equivalentes a los análisis de muestras con volúmenes grandes (macroanálisis o análisis químico convencional).

El microanálisis químico es una alternativa, para poder hacer tanto análisis cuantitativo como cualitativo, con cantidades mínimas de muestra y con la gran ventaja de disminuir al máximo el gasto de reactivos y la generación de residuos contaminantes al medio ambiente además de minimizar el contacto de reactivos con el analista. De manera muy concreta el microanálisis químico consiste en hacer lo mismo con menos.

En los años 80's en el colegio Bowdoin en E.U., Ronald Pike y Dana Mayo (Mayo *et al*, 1986) se vieron puestos en una encrucijada dada la falta de recursos para impartir los laboratorios de química analítica; donde de inicio se presentaba la elección de no dar a los estudiantes esta experiencia o encontrar una forma en la cual con los insumos disponibles poder brindar a los educandos ésta capacitación. Así fue como se les ocurrió dar a cada individuo la mitad de reactivos de lo que comúnmente se empleaba para poder llevar a término la experimentación, obteniendo los mismos resultados que con el volumen que se les estaba suministrando anteriormente.

Desde ese entonces la idea de continuar disminuyendo el volumen utilizado para llevar a cabo una valoración se mantuvo presente en los estados unidos por varios años, periodo durante el cual la que sería desde entonces denominada microescala o reducción de escala (Mayo *et al*, 1986; Berry, 1997; Penn, 1998) se convertiría en el método seleccionado para la enseñanza en los laboratorios dada la ventaja que promete la química en esta modalidad.

En 1990 el entonces director del National Microscale Chemistry Center de Estados Unidos vino a México a la Universidad Iberoamericana impartiendo un taller de reducción de escala a un grupo de personas de las diferentes instituciones que asistieron. Fue entonces que la UNAM, ESQUIE-IPN UIA han dedicado desde entonces los principales esfuerzos a ofrecer capacitación en la filosofía y las técnicas de microescala con su personal en sus laboratorios (Ibañez, 1999). A la FES-Cuautitlán también llegó ésta metodología y desde entonces se ha venido trabajando bajo estos lineamientos, recientemente ésta metodología se aplicó a las valoraciones potenciométricas; empleándola en la modalidad experimental de micropotenciometría analítica como un sistema de cuantificación, (Rincón y Pérez, 2003)

Mas el sueño por la minimización del impacto ecológico aun era insuficiente, muy a pesar de la reducción de la inversión en capital y desechos generados (Espinosa, 2000); fue entonces que en la Sección de Química Analítica de la FES-Cuautitlán se pensó en la búsqueda del volumen mínimo por valorar que brindara los mismos resultados que la microvaloración tradicional; fue así que surgió el recientemente acuñado término "ultramicrovaloración o valoración a nivel ultramicroescala" para hacer referencia a los volúmenes de alícuota menores a 1 mL donde se puede apreciar que los resultados obtenidos con ésta reducción de volumen, a partir de pequeños cambios en el material de instrumentación, han resultado satisfactorios. (Rincón y Pérez, 2010).

2.2 VALORACIONES.

Un análisis volumétrico es cualquier procedimiento basado en la medida del volumen de reactivo necesario para que reaccione estequiométricamente el analito. En una valoración se añaden al analito incrementos de la disolución del reactivo valorante hasta que la reacción alcance el punto estequiométrico o punto de equivalencia. A partir de la cantidad de valorante gastada, se puede determinar la cantidad de analito que debía haber en la muestra. El analito generalmente se añade de una bureta.

Los principales requisitos de una reacción para que sirva de base a una valoración son que tenga una constante de equilibrio grande y que transcurra rápidamente. Es decir, cada nuevo incremento de valorante debe consumirse completa y rápidamente por el analito hasta su total agotamiento. Las valoraciones más comunes están basadas en reacciones ácido-base, oxidación-reducción, formación de complejos y precipitación.

El punto de equivalencia es el punto en que la cantidad de valorante añadida es exactamente la necesaria para que reaccione estequiométricamente con el analito. El punto de equivalencia es el resultado ideal (teórico) que se busca en una valoración. Lo que en realidad medimos es el punto final, que lo indica un brusco cambio de una propiedad física de la disolución.

Entre los métodos para determinar cuándo ha sido consumido el analito se pueden citar: (1) Detectar un cambio brusco de voltaje o de corriente entre un par de electrodos; (2) observar un cambio de color del indicador y (3) seguimiento de la absorción de la luz.

En el caso más simple el analito es una especie electroactiva que forma parte de una celda galvánica. Una especie electroactiva es una especie que puede ceder o aceptar electrones de un electrodo. Podemos convertir una disolución problema en una semicelda introduciendo en su seno un electrodo, como un hilo de platino, para transferir electrones a o desde un analito. Puesto que el electrodo responde al analito, el electrodo se llama electrodo indicador. Conectamos esta semicelda a una segunda semicelda a través de un puente salino. La segunda semicelda tiene una composición fija, y por tanto tiene un potencial constante. Puesto que su potencial es constante, la segunda semicelda se llama electrodo de referencia. El voltaje de la celda es la diferencia entre el potencial variable de la semicelda del analito y el potencial constante del electrodo de referencia.

Algunos químicos han sabido diseñar electrodos que responden selectivamente a determinados analitos, que se encuentran en disolución o en fase gaseosa. Un electrodo selectivo típico tiene un tamaño aproximado de un bolígrafo. En realidad se han descubierto transistores de efecto de campo, sensibles a determinados iones, que tienen un tamaño de solo unos centenares de micras, y que pueden introducirse en los vasos sanguíneos. El uso de estos electrodos para medir voltajes y suministrar así información química se llama potenciometría.

Una volumetría potenciométrica se realiza midiendo y anotando el potencial de la celda después de cada adición de reactivo. Al principio, la solución valorante se agrega en incrementos relativamente grandes, cuando se acerca el punto final (el cual viene indicado por el hecho de que se hacen mayores las variaciones de potencial en cada adición) se disminuyen los incrementos de volumen que se agregan.

Existen razones que aconsejan hacer adiciones pequeñas e iguales alrededor del punto de equivalencia. Generalmente la valoración se prosigue hasta más allá de éste punto con la finalidad de crear un grafico que permita observar perfectamente el inicio y final del salto. Hay que dejar el tiempo suficiente para que el electrodo alcance el potencial de equilibrio después de cada adición de reactivo valorante. (Harris, 2011).

2.3 REACCIONES DE PRECIPITACIÓN.

Las reacciones de precipitación son aquellas en las que el producto es un sólido; se utilizan en los métodos gravimétricos de análisis y en las titulaciones por precipitación.

Al mezclar disoluciones que contienen los iones de un compuesto poco soluble, se produce la precipitación del compuesto. Se llaman precipitados cristalinos, los formados por muy pequeños cristales de la sustancia, que sedimentan con rapidez y pueden separarse de la disolución con facilidad por filtración y lavado.

Pero frecuentemente se forman precipitados coloidales que sedimentan muy lentamente, pero que con el tiempo se convierten también en polvos cristalinos.

Si consideramos un ión A^- que puede precipitar con el ión B^+ para dar AB precipitado. Si se añade progresivamente el ión B^+ a la disolución que contiene A^- comienza la precipitación cuando se alcance el producto de solubilidad de ese compuesto, es decir, cuando:

$$[B^+] = \frac{K_s}{[A^-]_{inicial}}$$

No se puede hablar de un final de precipitación porque la adición continuada de B^+ aumenta de forma indefinida la cantidad del sólido AB . Podría decirse que la precipitación no tiene final. Sin embargo, puede considerarse como final de la precipitación cuando la concentración inicial de A^- se ha reducido considerablemente.

Se suele adoptar el criterio de considerar como final de precipitación cuando la concentración inicial se ha reducido a la milésima parte de la inicial:

$$[A^-]_{final} = 10^{-3} [A^-]_{inicial}$$

por tanto, el final de la precipitación se alcanzaría cuando:

$$[B^+] = \frac{K_s}{10^{-3}[A^-]_{inicial}}$$

El equilibrio se expresa mediante la constante K_{ps} .

$$K_{ps} = [A][B] \quad K_{ps} = \text{constante del producto de solubilidad}$$

De la misma manera que es posible determinar la concentración de una sustancia desconocida por neutralización, se puede hacer para una sustancia que precipita totalmente, como las precipitaciones generalmente son reacciones lentas, con frecuencia se efectúan con titulaciones por retroceso.

Estas consisten en añadir a la solución problema un exceso de reactivo medido con exactitud, esperar a que la precipitación se complete y titular el exceso con bureta con un titulante adecuado. También existen en el comercio indicadores para determinar el final de la titulación o se puede trazar la curva.

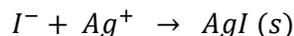
En las valoraciones de precipitación, las concentraciones de analito y valorante y la magnitud K_{ps} afectan a la cuantitividad del punto final. En las valoraciones ácido-base y en las de oxidación-reducción, es necesario calcular la curva de la valoración teórica para elegir un indicador apropiado.

La curva de valoración es una representación gráfica de como varía la concentración de uno de los reactivos a medida que se añade el valorante. Puesto que la concentración se modifica varios órdenes de magnitud, en la vecindad del punto de equivalencia resulta muy útil representar la función p:

$$pX = -\log_{10}(X)$$

Donde (X) es la concentración de X.

Considerando la valoración de yoduro (I^-) con Ag^+



Considerando que se realiza el seguimiento de la concentración de Ag^+ con un electrodo. la reacción es la inversa de la disolución de $AgI(s)$, cuyo producto de solubilidad es francamente pequeño.

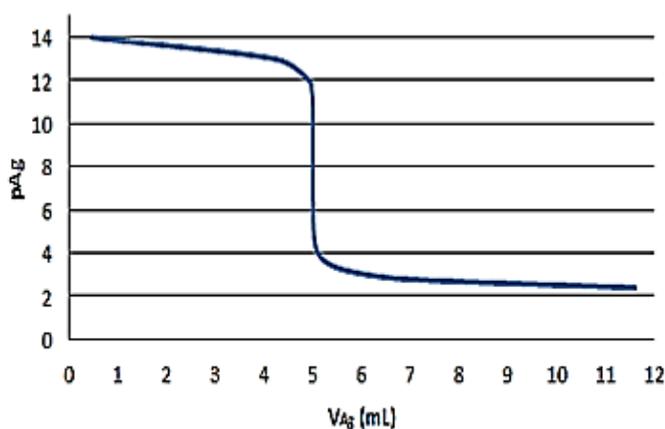
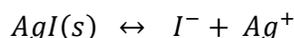


Imagen. 1. Curva teórica de la valoración de I^- (0.01 M) con Ag^+ (0.01 M)

$$K_{ps} = [I^-][Ag^+]$$

Dado que la constante de equilibrio de la reacción usada en la valoración es grande ($K=1/K_{ps}=1.2 \times 10^{16}$) el equilibrio está muy desplazado a la derecha. Es pues razonable que cada alícuota de Ag^+ reacciona completamente con I^- dejando solo una pequeñísima cantidad de Ag^+ en disolución. En el punto de equivalencia se da un aumento repentino de la concentración de Ag^+ porque todo el I^- ha sido consumido y seguimos añadiendo Ag^+ a la disolución.

Antes del punto de equivalencia se añade Ag^+ dado que hay mas moles de yoduro que de plata, en este punto prácticamente todo el Ag^+ se ha gastado para producir $AgI(s)$, (fila 3, Tabla 1). En el punto de equivalencia se ha añadido la cantidad exacta de plata necesaria para reaccionar con el I-. Podemos imaginar que todo el AgI precipita (fila 4, Tabla 1.). Después del punto de equivalencia la concentración de Ag^+ queda determinada casi por completo por el volumen añadido después de éste punto prácticamente todo el ion plata que ha sido añadido antes del punto de equivalencia ha precipitado como AgI . (fila 5, Tabla 1.).

	$I^- + Ag^+ \leftrightarrow AgI(s)$	$Kr = \frac{1}{Ks}$	$Ag^+ + 1 e^- \leftrightarrow Ag^0$ $E = E^0 + \frac{0.5916}{1} \log \frac{[Ag^+]}{1}$
Inicio	$\frac{V_0 C_0}{V_0}$		
A.p.e.	$\frac{V_0 C_0 - VC_T + \varepsilon V_0 C_0}{V_0 + V}$	$\frac{\varepsilon V_0 C_0}{V_0 + V_{p.e.}}$	1 $[Ag^+][I^-] = Ks$ $E = E^0 + \frac{0.05916}{1} \log \frac{Ks}{\frac{V_0 C_0 - VC_T}{V_0 + V}}$
P.e	$\frac{\varepsilon V_0 C_0}{V_0 + V_{p.e.}}$	$\frac{\varepsilon V_0 C_0}{V_0 + V_{p.e.}}$	1 $[Ag^+][I^-]$ $[Ag^+]^2 = Ks$ $E = E^0 + \frac{0.05916}{1} \log \sqrt{Ks}$
D.p.e	$\frac{\varepsilon V_0 C_0}{V_0 + V_{p.e.}}$	$\frac{VC_T - V_0 C_0 + \varepsilon V_0 C_0}{V_0 + V}$	$E = E^0 + \frac{0.05916}{1} \log \frac{VC_T - V_0 C_0}{V_0 + V}$

Tabla 1. Seguimiento molar de la valoración de yoduro de potasio con nitrato de plata

Donde:

A.p.e= antes del punto de equivalencia

P.e=Punto de equivalencia

D.p.e=Después del punto de equivalencia

V_0 =volumen de la alícuota

C_0 =concentración inicial

C_T =concentración del titulante

V =volumen agregado

ε =factor de conversión de la reacción

$V_{p.e.}$ =volumen agregado en el punto de equivalencia

En el punto de equivalencia se tiene que

$$[Ag^+][I^-] = Ks$$

$$\left(\frac{\varepsilon V_0 C_0}{V_0 + V_{p.e.}} \right) \left(\frac{\varepsilon V_0 C_0}{V_0 + V_{p.e.}} \right) = Ks$$

Donde haciendo la consideración del cambio de la concentración por efecto de dilución

$$C_0 = C_0^*$$

$$\varepsilon^2 = \frac{Ks}{(Co^*)^2} \quad \varepsilon = \sqrt{\frac{Ks}{(Co^*)^2}} = \sqrt{\frac{1.4 \times 10^{-16}}{(5.122 \times 10^{-5})^2}} = 2.31 \times 10^{-4}$$

Las curvas de valoración ilustran el efecto de la concentración de reactivo. El punto de equivalencia es el punto de máxima pendiente de la curva y por consiguiente es un punto de inflexión (en el que la derivada segunda es igual a 0). En valoraciones de estequiometría 1:1 de los reactivos, el punto de equivalencia es el punto medio del salto de la curva de valoración. Esto es cierto también en valoraciones ácido-base, complejométricas y redox. La máxima pendiente está indicada en el valor máximo de la primera derivada, y obteniendo la segunda derivada el punto de inflexión está localizado cuando el valor es 0. (Harris, 1991).

2.4 POTENCIAL ELECTRICO.

El potencial eléctrico es la energía potencial eléctrica por unidad de carga. El potencial eléctrico está dado por el símbolo V. Si una carga positiva que tiene energía potencial eléctrica en algún punto el potencial eléctrico en este punto (en relación con alguna energía potencial cero) el potencial eléctrico en este punto es:

$$V_a = \frac{EP_a}{q}$$

Solo la diferencia en potencial o la diferencia de potencial entre dos puntos es medible. Cuando la fuerza eléctrica realiza trabajo positivo sobre una carga la energía cinética aumenta y la energía potencial disminuye.

Para llevar a cabo valoraciones potenciométricas es necesario un instrumento capaz de medir potenciales comprendidos entre 0 y 1.5 volts con una exactitud de por lo menos 0.01 Volt, pero preferiblemente de 0.001 a 0.002 Volt. No es satisfactorio un voltímetro ordinario de corriente continua, pues para que este funcione hace falta que circule una corriente de intensidad apreciable. Cuando se toma corriente de la pila cuyo potencial se quiere medir, este experimenta una disminución considerable. Esto es debido, en parte a las variaciones de las concentraciones de las especies reaccionantes que tienen lugar así que la pila empieza a desgastarse. (A. Skoog, 1986)

2.5 EQUIPO UTILIZADO PARA MEDIR DIFERENCIAS DE POTENCIAL.

Dentro de la potencimetría son utilizados comúnmente dos tipos de instrumentos para la medición de voltaje, que son el potenciómetro y el voltímetro electrónico. Ambos son capaces de medir el voltaje cuando sus valores de resistencia interna son suficientemente grandes como para que sean usados con diversos electrodos.

Dado esto es posible determinar potenciales de equilibrios de celda, solo si las mediciones se hacen sin extraer una corriente apreciable de ella. Solamente se puede obtener un valor significativo del potencial de equilibrio si la medición se hace sin que circule corriente o circulando una corriente despreciable.

El diseño del potenciómetro, es el de un instrumento a cero (dispositivo que se utiliza para determinar cuándo es cero la magnitud a la cual es sensible el aparato) que utiliza un galvanómetro de bobina móvil como detector de equilibrio. El galvanómetro es un instrumento sensible que puede detectar el paso de corriente. (A. Skoog, 1986)

2.5.1 POTENCIOMETRO.

El potenciómetro se usa ampliamente en dos formas: en la clásica, en la que esta equipado con un galvanómetro común como detector, y en la forma potenciométrica del medidor de pH.

Para ilustrar la operación de un potenciómetro en la imagen 2 se muestra el diagrama de un circuito para el potenciómetro simple que permite la medición de la f.e.m. de las pilas galvánicas sin paso apreciable de corriente.

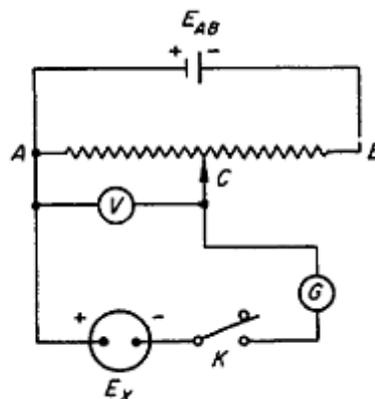


Imagen 2. Diagrama de un potenciómetro simple

Consta de un divisor de voltaje alimentado por una batería cuya f.e.m. es mayor (como mínimo igual) que la f.e.m. a medir E_x .

La pila galvánica se conecta en A y C en oposición con la batería. En serie con la pila se dispone de un interruptor K que permite cerrar momentáneamente el circuito y de galvanómetro G que sirve para detectar el paso de la corriente. El voltímetro de corriente continua V mide la caída de potencial entre A y C.

Ahora bien, si el potencial aplicado al divisor de voltaje entre A y C, E_{AC} es mayor que el de la pila galvánica, E_x , ello obligará a los electrones a circular de derecha a izquierda por la pila cuando cierre K. por el contrario si E_{AC} es menor que E_x el flujo de electrones tendrá lugar en sentido contrario. Finalmente cuando E_{AC} sea igual a E_x , entonces no circulará corriente por el circuito que contiene G, K y la pila galvánica.

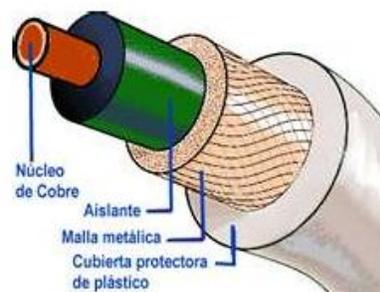


Imagen 3. Partes de un conector BNC

Un potenciómetro de laboratorio típico utilizado para medir un potencial desconocido V_x por comparación con un potencial de referencia V_s . Este último consiste generalmente en una celda de Weston de referencia. Estos se utilizan para alcanzar la máxima precisión en las mediciones de potenciales. (A. Skoog, 1986).

2.5.1.1 CONEXIÓN DEL POTENCIÓMETRO.

Cuando se usa un pHmetro como potenciómetro, el terminal positivo es el borne mas ancho donde se conecta el electrodo de vidrio. El terminal negativo es el borne estrecho donde se conecta el electrodo de referencia. Su conexión es tipo BNC el cable interior es la entrada positiva y el exterior (coraza) es la entrada negativa.



Imagen 4. Conector BNC con salida caiman-caiman

Para la realización de las valoraciones potenciométricas a nivel ultramicroescala se hace uso de un cable con entrada BNC hacia el potenciómetro y salida a un par de caimanes para conectarse a cada electrodo (indicador y referencia) siendo ésta la adaptación de cables puente sobre conexión BNC basada en la hecha por el grupo de investigación de la sección de Química Analítica de la FESC (Rincón y Perez, 2010).

2.5.1.2 PRECISION Y EXACTITUD.

La precisión de una medida de voltaje con un potenciómetro equipado con un divisor lineal e voltaje lineal depende de diversos factores. Si el voltaje de la batería de trabajo permanece constante durante el tiempo necesario para equilibrar el instrumento contra la celda de referencia y medir el potencial de la celda desconocida. También contribuye a la precisión del potenciómetro la linealidad de la resistencia así como la precisión con que se estiman las distancias a lo largo del cursor. Sin embargo la precisión final de un instrumento de buena calidad esta dada por la sensibilidad del galvanómetro en relación con la resistencia del circuito.

La exactitud de los potenciómetros depende de cuatro factores:

1. La sensibilidad de la proporción de la resistencia total con la parte derivada que depende de la estabilidad del tiempo de las resistencias y de las similitudes de las características de la resistencia de las diferentes partes.
2. La sensibilidad del galvanómetro así como la exactitud del ajuste de la resistencia variable.
3. La constancia del voltaje de la celda modelo, que es una función del tiempo y su temperatura.
4. La consistencia de la f.e.m. de la batería durante el periodo de medición. Si la batería tiene menos de un año el voltaje variable no constituye un problema.

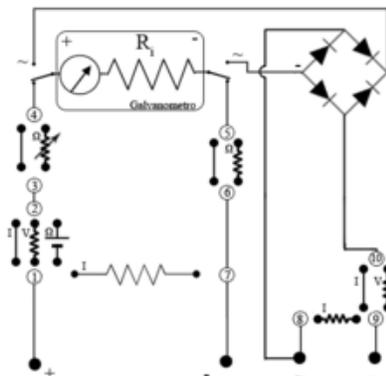


Imagen 5. Circuito electrónico del multímetro

La sensibilidad de una medida potenciométrica disminuye a medida que la resistencia eléctrica de la celda aumenta. De hecho, los potenciales de celdas con resistencias mucho mayores que $1\text{ M}\Omega$ no pueden medirse con precisión por medio de un potenciómetro en el cual el dispositivo detector de corriente es un galvanómetro. (A. Skoog 1986).

2.5.2 MULTIMETRO.

El multímetro es un instrumento eléctrico portátil que sirve para medir directamente magnitudes eléctricas activas como corrientes y potenciales o pasivas como resistencias, capacidades y otras.



Imagen 6. Conexión de los electrodos en los bornes del multímetro para realizar las valoraciones

Es un aparato muy versátil, que se basa en la utilización de un instrumento de medida, un galvanómetro muy sensible que se emplea para todas las determinaciones.

El multímetro opera como voltímetro, amperímetro y óhmetro. Para poder medir cada una de las magnitudes eléctricas, el galvanómetro debe completar con un determinado circuito eléctrico, que dependerá también de dos características del galvanómetro: la resistencia interna y la inversa de la sensibilidad. Esta última es la intensidad que, aplicada directamente a los bornes del galvanómetro hace que la aguja llegue al fondo de la escala.

2.5.2.1 CONEXIÓN DEL MULTIMETRO.

Para que un multímetro trabaje como voltímetro es preciso conectar una resistencia en serie con el instrumento de medida. El valor en voltios depende de la señal que se quiere alcanzar cuando la aguja alcance el fondo de la escala. El multímetro tendrá tantas resistencias conmutables como valores diferentes de fondos de escala se quieran tener. Por ejemplo, en el caso de requerir 10 voltios, 20 voltios, 50 voltios y 200 voltios, existirán cuatro resistencias diferentes.

El voltímetro se conecta en paralelo en los puntos del circuito donde se desea medir el voltaje. El voltímetro mide la diferencia de potencial entre dos puntos mediante las dos puntas de prueba (cables de conexión). El polímetro está dotado de una pila interna para poder medir las magnitudes pasivas. También posee un ajuste de cero necesario para la medida de resistencias.

Habitualmente, los polímetros analógicos poseen cuatro bornes (aunque también existen de dos), uno que es el común, otro para medir tensiones y resistencias, otro para medir intensidades y otro para medir intensidades. (Internet, 2012).

Para el caso de las ultramicrovaloraciones seguidas multimétricamente se empleó un alambre de plata soldado a un cable con terminación caimán, la cual se sujeta de los cables de conexión del multímetro; el electrodo indicador (alambre de plata) se conecta al borne para medir tensión y el electrodo de referencia (calomel) se coloca en el borne común (Imagen 6).

2.5.2.2 PRECISIÓN Y EXACTITUD.

Un buen multímetro debe tener una gran resistencia de tal modo que no afecte el circuito que va a medir.

Factores en favor de la precisión y exactitud:

- 1) Sensible a la polaridad: cuando se usa la función voltímetro, los bornes pueden conectarse en polaridad revertida sin que afecte la exactitud de la medición o que el instrumento se dañe. El instrumento indicara esta polaridad invertida colocando un signo (-) a la izquierda del display.
- 2) Durabilidad: la mayoría de los multímetros digitales tienen alta resistencia a los fuertes choques eléctricos de altos voltajes sin sufrir ningún deterioro.
- 3) Batería: las baterías pueden durar más de 200 horas de servicio.

Debido a la alta resistencia interna de la mayoría de los multímetros digitales, la exactitud del instrumento es mucho mayor. Puesto que la mayoría tienen al menos 10 mega Ohms en su resistencia interior, su efecto en el voltaje del circuito sujeto a revisión es insignificante.

Para que un voltímetro sea preciso, debe tomar una corriente insignificante del circuito y esto se obtiene mediante alta resistencia. Los voltímetros digitales tienen una resistencia de entrada muy elevada. En consecuencia su efecto es mínimo en la mayor parte de los circuitos y sus lecturas son muy confiables. La precisión típica de los medidores digitales es una parte en 10^4 ohms (igual al 0.01 %) o mejor.

La sensibilidad de un instrumento se determina por la intensidad de corriente necesaria para producir una desviación completa de la aguja indicadora a través de la escala. Se expresa en cierta cantidad de Ohms por volt. La cual indica cuantos Ohms de resistencia representa el medidor por cada volt de lectura a máxima escala. Por ejemplo un instrumento con una resistencia interna de 300, 000 ohm y una escala para un máximo de 300 volts, tendrá una sensibilidad de 1000 ohm/volt. Para trabajo general, los voltímetros deben tener mínimo 1000 Ω/V . (C Giancoli, 2002).

2.6 IMPACTO AMBIENTAL

Los residuos especiales y concretamente residuos químicos que se generan en los laboratorios y centros similares, debido a sus características físico-químicas pueden tener asociado a un alto grado de peligrosidad. Por esto los laboratorios que emplean este tipo de productos requieren una gestión específica para evitar daños a la salud de las personas y al medio ambiente.

La legislación establece que las operaciones de gestión son responsabilidad del productor del residuo. Al igual que sucede con los otros tipos de residuos, también la gestión de los residuos químicos del laboratorio debe incluir operaciones encaminadas a la minimización de la producción, ajustando el stock de reactivos a las necesidades y reutilizando los residuos de unos procesos como materia prima en otros procesos. A la promoción de la recogida selectiva de residuos y a la optimización de los métodos de eliminación.

La actividad docente e investigadora en los laboratorios de ciencias experimentales tiene un fuerte impacto ambiental, no solo desde una perspectiva cualitativa sino en términos cuantitativos (el volumen de residuos especiales representa aproximadamente un 3% de la totalidad de los residuos producidos por la actividad humana).

En el marco creciente de una preocupación medioambiental, ha surgido un nuevo enfoque dentro de la química que tiene por objetivo prevenir o minimizar la contaminación desde su origen. Los laboratorios de química analítica no pueden resultar ajenos a este nuevo planteamiento, conocido como química verde, y por tanto, el diseño y realización de las experiencias debe contemplar el empleo de la menor cantidad posible de reactivos y en general de todo tipo de medios.

Así las experiencias deben planificarse procurando que el consumo de reactivos y materiales se ajuste a las necesidades reales, de forma en que la escala de trabajo, tanto en volumen como en concentración, sea la adecuada a la técnica de medida que vaya a partirse de la menor cantidad de muestra, lo que por si mismo conlleva la reducción del mismo criterio debe ser aplicado en la preparación de patrones, evitando efectuar diluciones excesivas lo que es especialmente importante en el caso de que el medio de trabajo sea no acuoso. La minimización del consumo de productos químicos debe ser igualmente la pauta a seguir en la preparación de cuantas disoluciones se utilicen en el transcurso de experiencia (amortiguadoras, valorantes, fase móvil en el caso de cromatografía líquida, etc.) especialmente si estas disoluciones no pueden conservarse para su utilización posterior por contener especies poco estables.

En el caso de que puedan utilizarse con una misma finalidad diferentes productos se debe utilizar aquel que tenga menor impacto ambiental. (Mauri, 2011).

2.7 ESTADISTICA.

2.7.1 VARIANZA Y DESVIACION ESTANDAR.

La varianza y la desviación estándar son dos medidas de la variación muy utilizadas para tomar en cuenta como se distribuyen los datos. Estos estadísticos miden la dispersión promedio alrededor de la media, es decir, que tanto varían los valores mas grandes que están por encima de ella y como se distribuyen los valores menores que están por debajo de ella.

La desviación estándar o desviación típica (denotada con el símbolo σ) es una medida de centralización o dispersión para variables de razón (ratio o cociente) y de intervalo, de gran utilidad en la estadística descriptiva.

Se define como la raíz cuadrada de la varianza. Junto con este valor, la desviación típica es una medida (cuadrática) que informa de la media de distancias que tienen los datos respecto de su media aritmética, expresada en las mismas unidades que la variable.

Para conocer con detalle un conjunto de datos, no basta con conocer las medidas de tendencia central, sino que necesitamos conocer también la desviación que presentan los datos en su distribución respecto de la media aritmética de dicha distribución, con objeto de tener una visión de los mismos más acorde con la realidad al momento de describirlos e interpretarlos para la toma de decisiones (Walpole, 1999).

2.7.2 EL ERROR.

Tenemos dos tipos de errores en el proceso de medida:

1. Errores sistemáticos. Tienen que ver con la metodología del proceso de medida (forma de realizar la medida):
 - Calibrado del aparato. Normalmente errores en la puesta a cero. En algunos casos errores de fabricación del aparato de medida que desplazan la escala. Una forma de arreglar las medidas es valorando si el error es lineal o no y descontándolo en dicho caso de la medida.
 - Error de paralaje: cuando un observador mira oblicuamente un indicador (aguja, superficie de un líquido) y la escala del aparato. Para tratar de evitarlo o, al menos disminuirlo, se debe mirar perpendicularmente la escala de medida del aparato.
2. Errores accidentales o aleatorios. Se producen por causas difíciles de controlar: momento de iniciar una medida de tiempo, colocación de la cinta métrica, etc. Habitualmente se distribuyen estadísticamente en torno a una medida que sería la correcta. Para evitarlo se deben tomar varias medidas de la experiencia y realizar un tratamiento estadístico de los resultados. Se toma como valor o medida más cercana a la realidad la media aritmética de las medidas tomadas

Al hacer una medición que representamos por un número decimal, se comete algún tipo de error debido entre otras causas a las siguientes:

- La representación decimal es finita y desprecia las restantes cifras decimales
- Error procedente del aparato de medida
- Error debido al observador

A la expresión $\Delta x / x_0$ se le denomina error relativo pues mide la aproximación relativa con que se trabaja. Además cuando se trabaja con magnitudes, el error relativo es un escalar por ser cociente de dos magnitudes iguales.

La composición de errores se realiza como sigue:

1. El error absoluto de una suma o de una resta es la suma de los errores absolutos de todos los sumandos
2. El error relativo de un producto o de una división es la suma de los errores relativos de los factores
3. En cualquier expresión matemática conocida se pueden relacionar los errores de las magnitudes que intervienen sin más que tomar logaritmos y diferenciar. Entonces se confunde las diferenciales de las magnitudes con sus errores absolutos y se hacen positivas todas las diferencias. Operando de esta forma se encuentra las relaciones entre los diversos errores ya que, de acuerdo con lo establecido, el error relativo de una cantidad es el error absoluto de su logaritmo.
4. Los errores estadísticos se resuelven tomando como error absoluto de la magnitud la desviación de la ley de distribución que le corresponda. A veces se toma el valor medio como valor exacto.

2.7.3 COMPARACIÓN DE MEDIDAS t DE STUDENT.

Se utiliza el test t para comparar un conjunto de medidas con otro, y decidir si son o no diferentes. Arbitrariamente fijamos un nivel de probabilidad del 95% para concluir si dos medias difieren entre si. Si existe una probabilidad menor que el 95% concluiremos que no difieren una de otra.

Se puede usar un test t para decidir si dos conjuntos de medias replicadas dan resultados iguales o diferentes a un nivel de confianza dado. Para dos conjuntos de medidas, que tienen n_1 y n_2 medidas (con medias X_{1prom} y X_{2prom}) se calcula el valor de t con la fórmula.

$$t_{calculada} = \left[\frac{X_{1prom} - X_{2prom}}{s} \right] * \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$$

$$s_{combinada} = \sqrt{\frac{[\Sigma(X_i - X_{prom1})^2 + \Sigma(X_i - X_{prom2})^2]}{n_1 + n_2 - 2}}$$

La desviación estándar combinada, $s_{combinada}$ utiliza los dos conjuntos de datos. La $t_{calculada}$ se compara con la $t_{tabulada}$ para n_1+n_2-2 grados de libertad. Si la $t_{calculada}$ es mayor que la $t_{tabulada}$ a un nivel de confianza del 95% los dos resultados se consideran diferentes.

Valores de la t de Student					
Grados de libertad	Nivel de confianza (%)				
	50	80	90	95	99
1	1.000	3.078	6.314	12.706	63.657
2	0.816	1.886	2.920	4.303	9.925
3	0.765	1.638	2.353	3.182	5.841
4	0.741	1.533	2.132	2.776	4.604
5	0.727	1.476	2.015	2.571	4.032
6	0.718	1.440	1.943	2.447	3.707
7	0.711	1.415	1.895	2.365	3.500
8	0.706	1.397	1.860	2.306	3.355
9	0.703	1.383	1.833	2.262	3.250
10	0.700	1.372	1.812	2.228	3.169
15	0.691	1.341	1.753	2.131	2.947
20	0.687	1.325	1.725	2.086	2.845
∞	0.674	1.282	1.645	1.960	2.576

Tabla 2. Valores de la t de Student para diferentes intervalos de confianza (Harris, 1997).

3. OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL.

Instrumentar una metodología analítica de volumetría a ultramicroescala para la valoración del yoduro de potasio con nitrato de plata con el fin de reducir la cantidad de reactivos utilizados, empleando el potenciómetro y el multímetro para dar seguimiento a la valoración y determinar el volumen de punto de equivalencia.

OBJETIVOS PARTICULARES.

1. Corroborar experimentalmente la relación entre ultramicrovaloraciones y macrovaloraciones comparando estadísticamente los resultados que se obtienen al realizar una valoración con el instrumental convencional contra el montaje propuesto.
2. Disminuir la inversión de capital en reactivos debido al ahorro que representa el uso de ultramicrovaloraciones utilizando bajos volúmenes tanto de alícuotas como de titulantes para tener un método más económico de realizar valoraciones. Asimismo con la metodología planteada disminuir la generación de residuos.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.

4.1 Material y equipo

4.1.1 Microvaloración potenciométrica

- 1 Soporte universal
- 2 Soportes para electrodo
- 1 Bureta graduada de 10 mL Pyrex tolerancia ± 0.05 mL
- 1 vaso de vidrio con fondo cóncavo
- 1 Agitador magnético CORNING
- 1 Piseta
- 1 Barra magnética de 8 mm
- 1 Puente de agar-agar
- 1 Electrodo de plata Instrulab
- 1 Electrodo de calomel Corning (electrodo de referencia)
- 1 Vaso de precipitados de 150 mL Kimax
- 1 Pinzas de nuez
- 1 Pinzas de tres dedos
- 1 Potenciómetro Mettler Toledo
- 1 Pipeta volumétrica de 5 mL Pyrex
- 1 Propipeta

4.1.2 Ultramicrovaloración potenciométrica

- 1 Soporte universal
- 1 Micro bureta Eppendorf multipette plus
- 1 Microtubo de ensayo
- 1 Agitador magnético
- 1 Piseta
- 1 Barra magnética (5mm)
- 1 Puente de agar
- 1 Alambre de plata
- 1 Electrodo de calomel Corning
- 2 Pinzas de nuez
- 2 Pinzas de tres dedos
- 1 Potenciómetro Mettler Toledo
- 1 Cable coaxial adaptado con caimanes
- 1 Combitip plus Eppendorf de 500 μL tolerancia $\pm 0.4\mu\text{L}$
- 1 Combitip plus Eppendorf de 200 μL tolerancia $\pm 0.18\mu\text{L}$

4.1.3 Ultramicrovaloración multimétrica

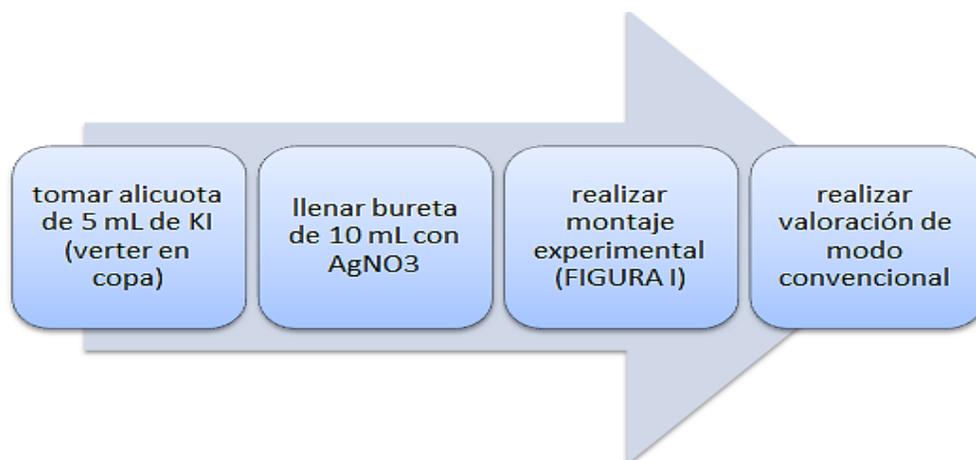
- 1 Soporte universal
- 1 Micro bureta Eppendorf
- 1 Microtubo de ensayo
- 1 Agitador magnético
- 1 Piseta
- 1 Barra magnética (5mm)
- 1 Puente de agar
- 1 Alambre de plata
- 1 Electrodo de calomel corning
- 2 Pinzas de nuez
- 2 Pinzas de tres dedos
- 1 Multímetro steren mul-600 (Ver Anexo 2)
- 1 Cable caimán-alambre plata
- 1 Combitip plus eppendorf de 500 μL tolerancia $\pm 0.4\mu\text{L}$
- 1 Combitip plus eppendorf de 200 μL tolerancia $\pm 0.18\mu\text{L}$

4.2 Reactivos

1. Nitrato de plata (AgNO_3). Merck.
PM=169.87 g/mol
Pureza=99.9%
2. Yoduro de Potasio (KI). Productos Químicos Monterrey
PM=166 g/mol
Pureza=99.5%
3. Acido Clorhídrico (HCl). Merck
PM=36.46 g/mol
Concentración 1N.

4.3 Experimentación a nivel microescala.

Los reactivos empleados durante la experimentación fueron de grado analítico, estandarizándose el nitrato de plata con ácido clorhídrico (patrón secundario). Para la corrida experimental se tomaron 3 alícuotas de 5 mL con ayuda de la pipeta volumétrica de una solución de yoduro de potasio preparado 0.01 M. Se prosiguió con verter las alícuotas en las copas tequileras; se llevó al aforo la bureta de 10 mL con una graduación mínima de 0.05 mL y se prosiguió a realizar las valoraciones de modo convencional.



4.4 Experimentación a nivel ultramicroescala

Los reactivos empleados durante la experimentación fueron de grado analítico, estandarizándose el nitrato de plata con ácido clorhídrico (patrón secundario) y son los mismos empleados en las microvaloraciones. Como electrodo indicador se empleó un alambre de plata, el electrodo que fungió como referencia fue uno de calomel. Para la toma de la alícuota y la adición de los volúmenes dosificados se tomaron en cuenta las características mecánicas y recomendaciones de uso e la Eppendorf Multippete plus (Anexo 1).

Se colocó la punta (combitip) de 1 mL en la microbureta y con esta se tomaron 5 alícuotas de 100 μL de una solución de yoduro de potasio preparado 0.01 M. las alícuotas se vertieron dentro de los microtubos de ensayo. Se prosiguió con cambiar la punta por una de 200 μL la cual se llenó y se empleó como una bureta para realizar las adiciones, tomando en cuenta al momento de realizar la valoración, el desechar la primera dispensación cada vez que se introduzca la combitip en la microbureta en vista de que se llega a presentar un error en el volumen adicionado. Se sujetaron del soporte universal ambos pares de pinzas, un par para detener el tubo de ensayo y el otro para sostener la microbureta. Sobre la base del soporte universal se puso el agitador magnético para que fungiera como base para el sistema así como para brindar la agitación en la valoración. Se situó junto al tubo de ensayo un vaso de precipitados que contenía una solución de cloruro de potasio. Dentro del vaso se colocó el electrodo de calomel y también uno de los extremos del puente de agar, la otra punta del puente de agar se debe colocar dentro del microtubo de ensayo para cerrar el circuito. Los caimanes que están soldados al cable coaxial se emplearon, uno para sostener el alambre de plata y el otro para hacer una conexión con el electrodo de referencia. Se introdujo dentro del microtubo de ensayo la barra magnética y el electrodo de referencia; a la microbureta eppendorf se le colocó la combitip de 500 μL y se adiciona como corresponde la alícuota dentro del microtubo, se vació la punta y fue intercambiada por la de 200 μL , ahora la microbureta se sostuvo mediante unas pinzas de tres dedos en el soporte universal y el resto de la valoración se realizó de modo convencional.



4.4.1 Experimentación a nivel ultramicroescala empleando multímetro

Para llevar a cabo el empleo del multímetro es necesario hacer un ajuste en las conexiones dadas las entradas de este aparato, la principal es el hacer uso de un cable que por un extremo posea un caimán y en el otro un alambre de plata, el cual servirá de electrodo indicador. Teniendo esto es posible conectar el electrodo de referencia al cable común del multímetro y el cable antes mencionado se conecta a la punta que entra en el puerto para medir voltaje. Posterior a este cambio en el montaje se siguió toda la metodología de las ultramicrovaloraciones como se indicó en el punto 4.4 a excepción de que el seguimiento de la reacción hasta su fin se realizara con el multímetro.

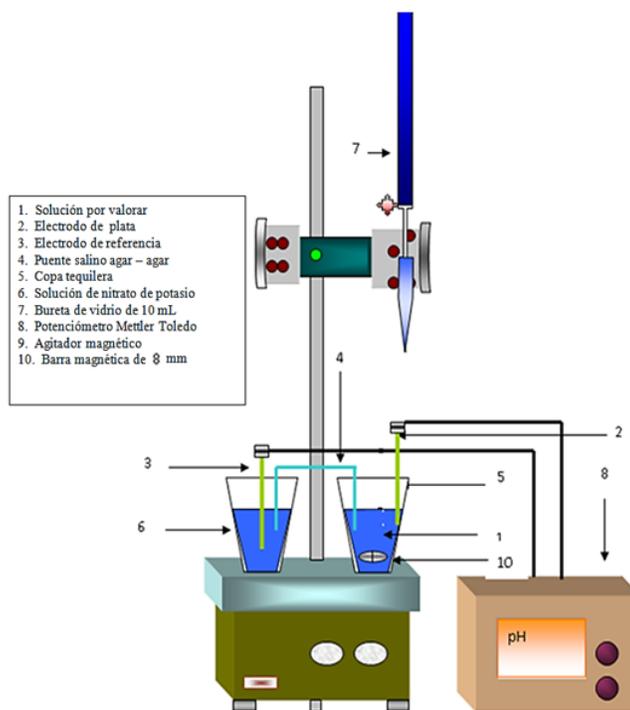


Imagen 7. Elementos de las microvaloraciones potenciométricas donde se enlistan los componentes para la realización de ésta metodología así como el montaje experimental de dicha metodología.

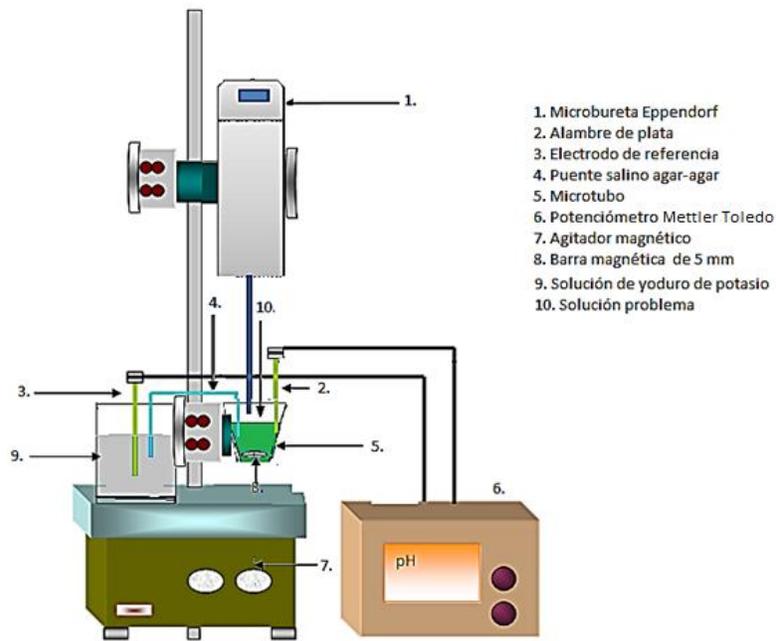


Imagen 8. Elementos de las ultramicrovaloraciones potenciométricas donde se enlistan los componentes de la metodología planteada así como la forma en que se encuentran ubicados en el montaje experimental.

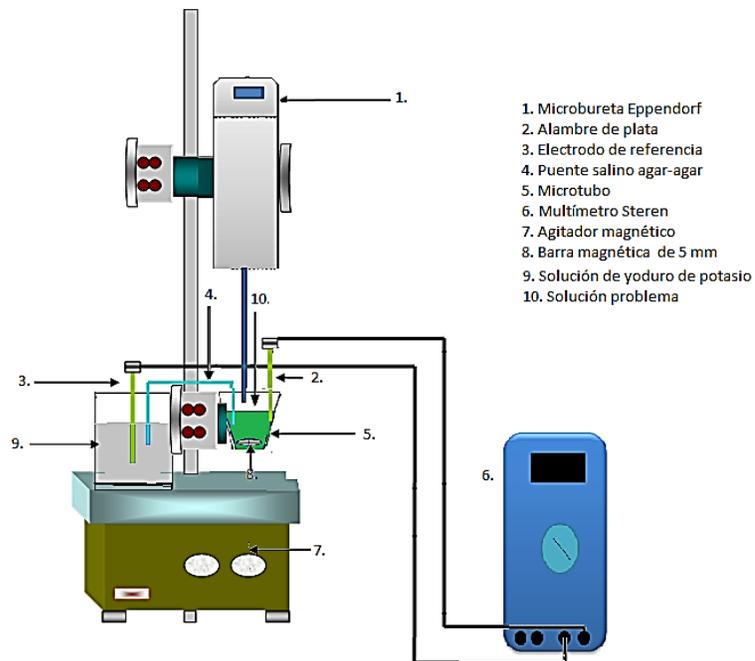
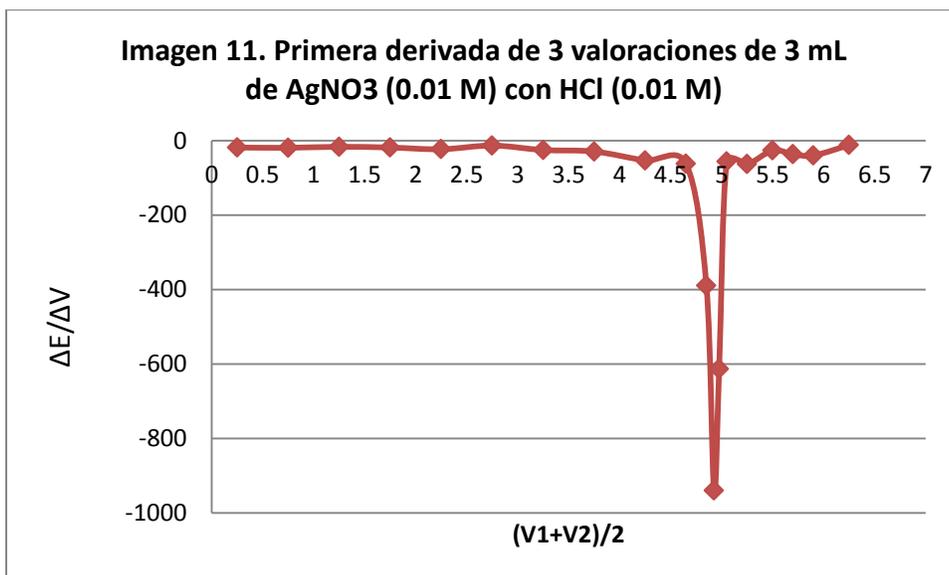
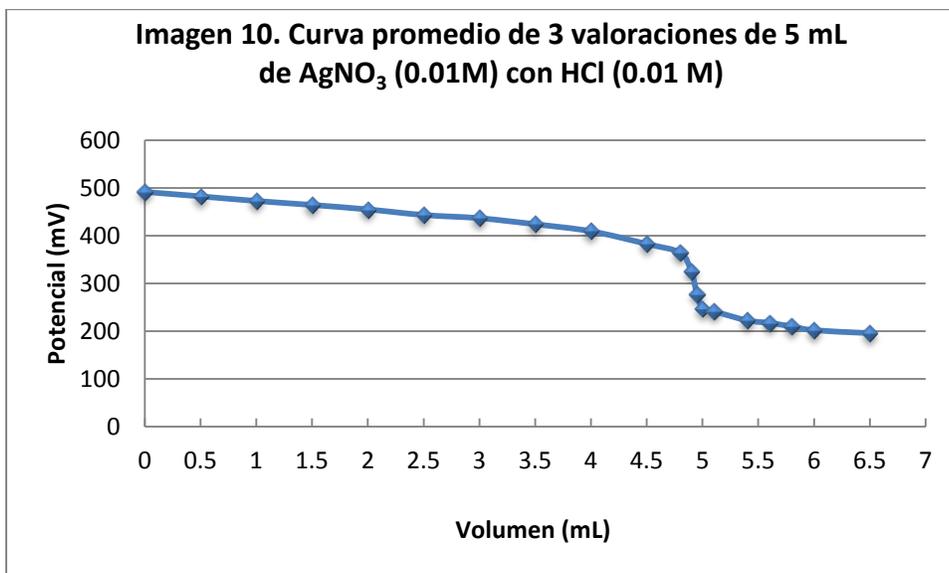


Imagen 9. Elementos de las ultramicrovaloraciones multimétricas donde se enlistan los componentes de la metodología propuesta así como la forma en que se encuentran ubicados en el montaje experimental.

5. RESULTADOS.

5.1 ESTANDARIZACIÓN DEL NITRATO DE PLATA CON ÁCIDO CLORHÍDRICO COMO PATRÓN SECUNDARIO.



NÚMERO DE CORRIDA EXPERIMENTAL	PUNTO DE EQUIVALENCIA PROMEDIO (mL)	CONCENTRACIÓN PROMEDIO (M)
1	4.97	0.00994
2	4.95	0.0099
3	4.97	0.00994
PROMEDIO	4.97	0.00994

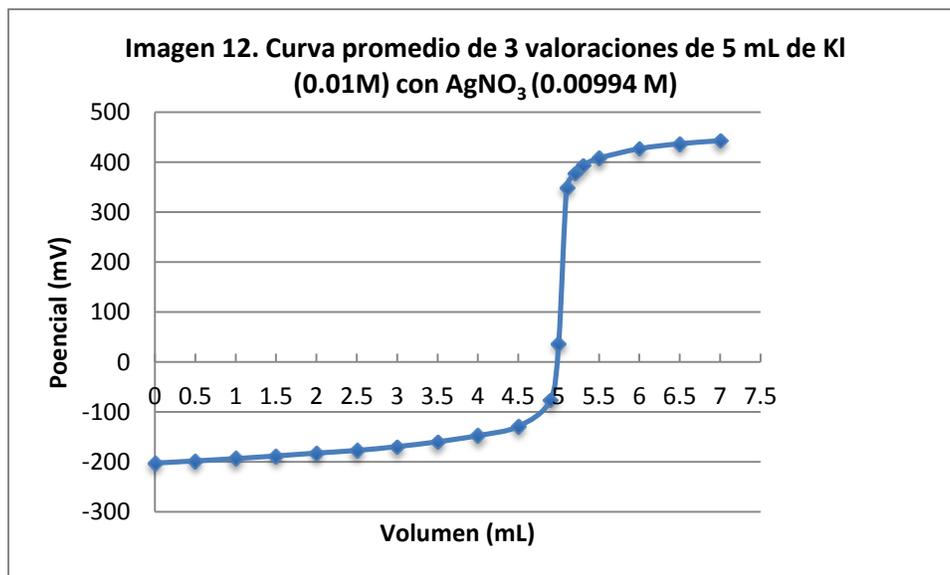
Tabla 3. Punto de equivalencia, concentración y concentración promedio, de la estandarización de AgNO_3 con HCl.

5.2 MICROVALORACIONES CONVENCIONALES DE YODURO DE POTASIO VALORADO CON NITRATO DE PLATA.

Para la determinación de la concentración mediante el método de las microvaloraciones se hizo valer de 3 repeticiones arrojando como resultados la Tabla 4.

Microvaloración	Volumen del punto de equivalencia (mL)	Concentración (M)	Miligramos recuperados (mg)
1	4.9	0.0097412	8.085196
2	4.9	0.009412	8.085196
3	4.9	0.0097412	8.085196
promedio	4.9	0.0097412	8.085196

Tabla 4. Resultados de microvaloraciones potenciométricas de yoduro de potasio (0.01M) valorado con nitrato de plata (0.00994 M).



5.3 ULTRAMICROVALORACIONES POTENCIOMÉTRICAS DE YODURO DE POTASIO CON NITRATO DE PLATA.

Imagen 13. Curva promedio de 3 valoraciones de 100 μL de KI (0.01M) con AgNO_3 (0.00994 M) realizadas con potenciómetro

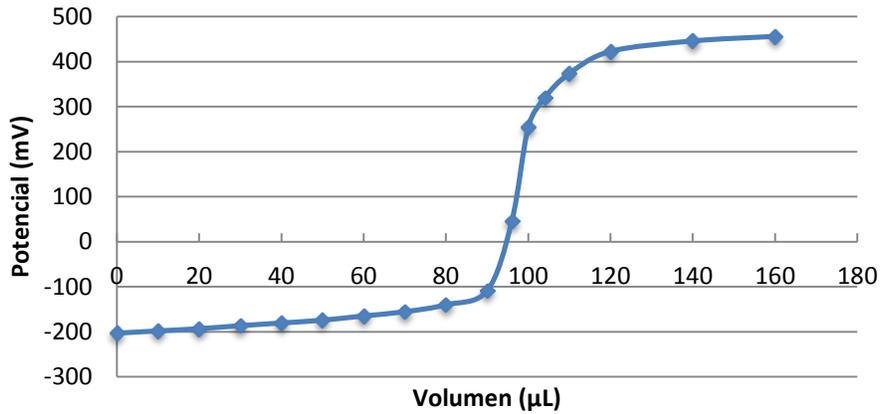
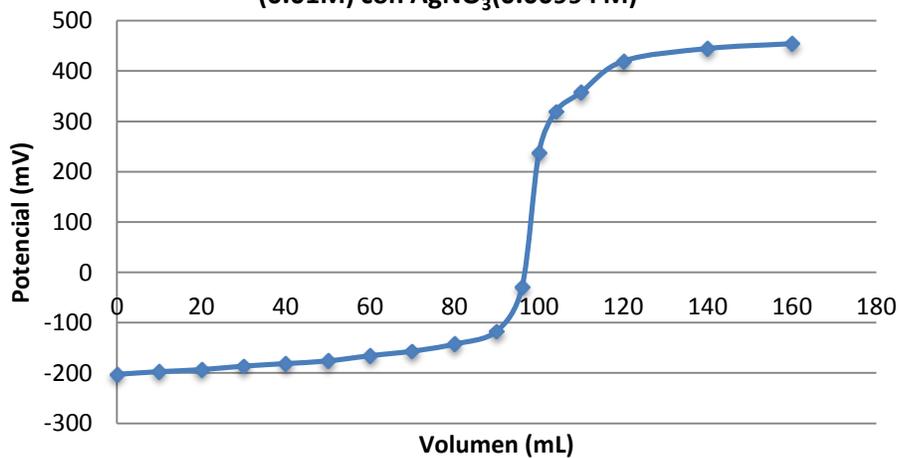
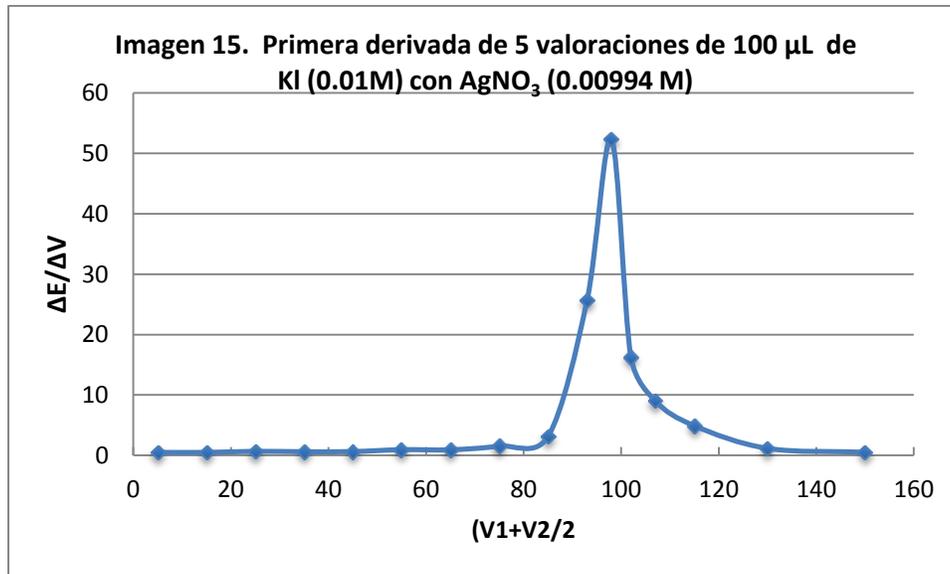


Imagen 14. Curva promedio de 5 valoraciones de 100 μL de KI (0.01M) con AgNO_3 (0.00994 M)

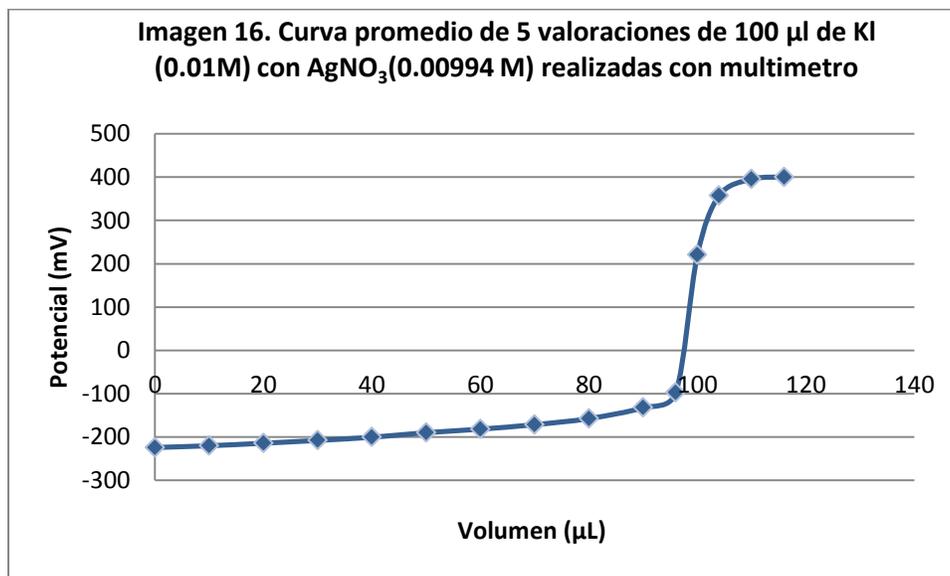


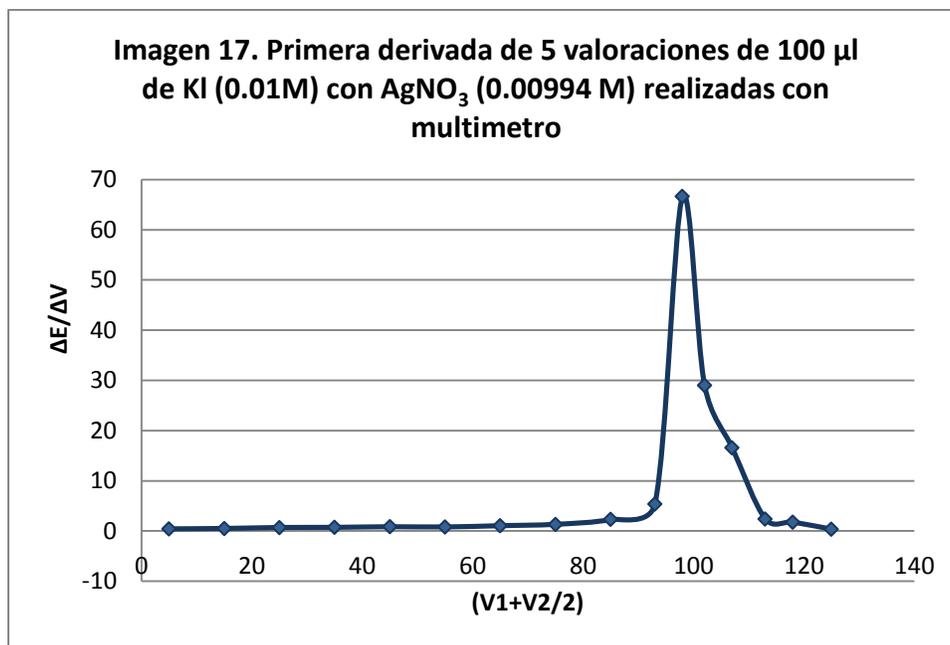


<i>Volumen punto de equivalencia promedio</i>	<i>98 μL</i>
<i>Concentración_{prom}</i>	<i>0.0097412 M</i>
<i>Desviación estándar</i>	<i>0</i>

Tabla 5. Resultados de las ultramicrovaloraciones realizadas con potenciómetro

5.4 ULTRAMICROVALORACIONES MULTIMÉTRICAS DE YODURO DE POTASIO CON NITRATO DE PLATA.





<i>Volumen punto de equivalencia promedio</i>	<i>98 μL</i>
<i>Concentración_{prom}</i>	<i>0.0097412 M</i>
<i>Desviación estándar</i>	<i>0.0003652</i>

Tabla 6. Resultados de las ultramicrovaloraciones realizadas con multímetro

5.5. ULTRAMICROVALORACIONES EN LA SOLUCIÓN DE UN PROBLEMA FARMACÉUTICO.

5.5.1 Precedente.

A la sección de química analítica de la FES-Cuautitlán llegaron un par de muestras de químicas de halogenuros (yoduro y cloruro de potasio) que se emplean en una institución médica. Se acudió a la facultad con la petición de conocer la concentración de ambas muestras. El problema principal se encontraba en vista de obtener una negativa para poder realizar el estudio dado el pequeño volumen de muestra (alrededor de los 5 mL).

5.5.2 Características de las muestras.

MUESTRA 1



Imagen 18. Presentación de la muestra 1

No. DE MUESTRA	1
SUSTANCIA A ANALIZAR	Yoduro de sodio
CANTIDAD	~ 5 ml
OBSERVACION 1	Jeringa con etiqueta

Tabla 7. Datos de la muestra 1

MUESTRA 2



Imagen 19. Presentación de la muestra 2

No. DE MUESTRA	2
SUSTANCIA A ANALIZAR	Yoduro de potasio
CANTIDAD	~ 5 ml
OBSERVACION 1	Jeringa sin etiqueta

Tabla 8. Datos de la muestra 2.

5.5.3 Procedimiento

- Debido al pequeño volumen con el que se llegó a la sección de química analítica, la opción de una valoración convencional fue de inmediato descartada; sin embargo en vista de la equivalencia entre las macro y ultramicrovaloraciones se optó por emplear esta nueva metodología
- Se tomaron 2.5 mL de ambas muestras las cuales se colocaron en un vaso de precipitados cada una y fueron etiquetadas e identificadas.
- Se realizaron 5 ultramicrovaloraciones de 200 μL con nitrato de plata (0.00994 M) del modo que se indicó en el punto 4.4 para cada muestra (método potenciométrico)

5.5.4 Análisis de muestras

MUESTRA	VOLUMEN PUNTO DE EQUIVALENCIA (μL)	CONCENTRACION (M)	DESVIACIÓN ESTÁNDAR.
1	107	0.005317	0.0001217
2	99	0.00492	0

Tabla 9. Concentrado de datos finales de las muestras.

La ventaja que posee la ultramicrovaloración de poder manejar volúmenes muy pequeños y obtener los mismos resultados que si fuese realizada la experimentación de modo convencional, fue la opción idónea para dar respuesta a la problemática planteada para las muestras, en vista del pequeño volumen que nos fue otorgado. Como se aprecia en la tabla 17 se obtuvo el punto de equivalencia de ambas muestras y la concentración respectiva de cada una, mas esto se logró sin sacrificar exactitud o repetibilidad como se aprecia en el valor de las desviaciones estándar cuyos valores rodean al 0.

En este experimento la ultramicrovaloración permitió trabajar con muestras escasas en cantidad con la cual trabajar, volúmenes con los cuales hubiese sido imposible realizar una determinación confiable y reproducible mediante otras metodologías. Tras esta experimentación se reafirma la validez y la ventaja de la ultramicroescala; viéndose esto como una opción para resolver de problemas de la vida cotidiana.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS.

- Análisis de ultramicrovaloraciones vs microvaloraciones.

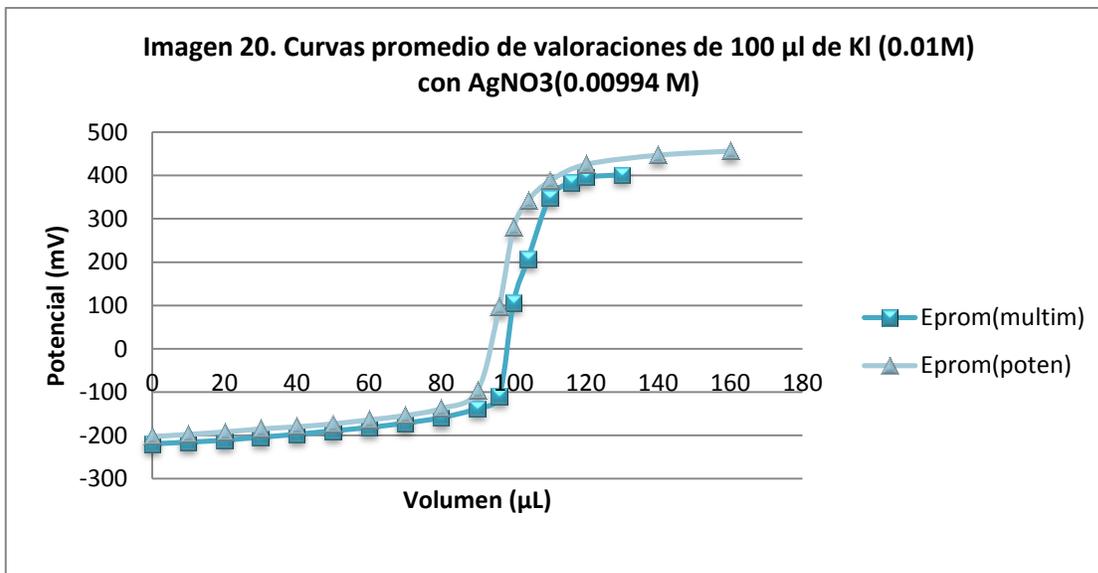
Se tomaron como base, para la comparación 5 ultramicrovaloraciones de 0.1 mL de yoduro de potasio las cuales tras haber sido valoradas con nitrato de plata estandarizado se obtuvo un punto de equivalencia promedio de 98 μL , volumen que se traduce en una concentración de 0.0097412 M, mismo valor que se presenta en las microvaloraciones, lo cual señala que mediante ambos métodos es posible obtener el mismo punto de equivalencia.

De las gráficas tanto de micro como ultramicrovaloraciones resalta la similitud entre ellas; es observable que presentan el mismo punto de inicio y termino de valoración pero es aun más remarcable, que poseen el mismo comportamiento entre ellas durante el seguimiento de la valoración; que todos los puntos arrojados durante la experimentación están muy bien definidos y permitiéndose ver el salto perfectamente.

Mas es de tomar en consideración que dado el pequeño volumen de alícuota en las ultramicrovaloraciones, son susceptibles de afectación de los agentes externos, cualquier perturbación provoca alteraciones de consideración, como se lo muestran los resultados de las graficas del Anexo 7, observándose que con una corrida experimental de 5 valoraciones, las ultimas dos presentan una perturbación similar a un doble salto, fenómeno que no esta presente en las primeras 3; atribuido al tiempo de uso del equipo. Así que es recomendable hacer corridas experimentales de 3 valoraciones para que el electrodo no se vea afectado por el periodo de trabajo, así como que las conexiones eléctricas del montaje experimental sean preferentemente soldadas y no solo sujetadas mediante caimán para garantizar una mejor lectura, como se pudo observar en las valoraciones multimétricas. Obteniendo así el 100% de efectividad en las curvas y resultados, comparado con el 60% que se tiene con corridas experimentales más prolongadas.

- Análisis de ultramicrovaloraciones potenciómetro contra multímetro.

Observando el gráfico (Imagen 20.) que corresponde al empalme de las curvas promedio de las ultramicrovaloraciones realizadas tanto con potenciómetro como con multímetro se aprecia que a pesar de la existencia de un pequeño desfaseamiento entre ambas, que es atribuido a que esos puntos están sobre el salto de la curva y es un periodo de inestabilidad, el punto de equivalencia para ambos métodos es el mismo como se observa en las tablas 5 y 6. Dejando de lado esta pequeña diferencia entre ambas curvas, lo que resalta es la gran similitud entre ambas gráficas, que comienzan en el mismo lugar, poseen el mismo comportamiento y terminan en el mismo potencial, con lo cual hacer uso de un potenciómetro o un multímetro para seguir una valoración potenciométrica brinda el mismo resultado.



Volumen (μL)	E multímetro (mV)	E potenciómetro(mV)	ΔE mult. vs potenc.
96	-109.78	95.9	205.68
100	107.08	279.4	172.32

Tabla 10. Valores de potencial en la curva de valoración durante el salto durante el seguimiento tanto potenciométrico como multimétrico.

Observando el gráfico se puede observar que son realmente empalmables ambas gráficas, la única diferencia radica en la magnitud de los puntos que se encuentran sobre el salto logarítmico, que como se puede observar en la tabla anterior para un mismo volumen se presentan valores diferentes de potencial, mas es despreciado dada la inherente falta de estabilidad de las lecturas a lo largo de esta transición. Diferencia que no se ve reflejada al momento de obtener el punto de equivalencia; que resultó ser el mismo para ambas metodologías.

La única diferencia funcional radica en que debido a la escala de emisión de lectura que posee el multímetro no es posible llegar a medir con exactitud valores de potencial superiores a 400 mV, caso que se presenta en las adiciones después del punto de equivalencia, sin embargo no representa amenaza alguna a los resultados en vista de que todos los demás valores permiten formar la curva de valoración y observar el punto de equivalencia sin ningún problema.

- Análisis de costos entre valoraciones potenciométricas.

MICROVALORACIÓN.

REACTIVO	VOLUMEN (mL)	CONCENTRACIÓN (Mmol/mL)	MILIMOLES TEORICOS	PESO MOLECULAR	GRAMOS	CORTO POR GRAMO (USD)	COSTO TOTAL (USD)
Nitrato de plata	750	0.01	7.5	169.87	1.27402	24.2	30.831405
Yoduro de potasio	975	0.01	9.75	166	1.6185	9.1	14.72835
Costo total microvaloración (USD)							45.559755

Tabla 11. Costo de reactivos en las microvaloraciones potenciométricas.

ULTRAMICROVALORACIÓN.

REACTIVO	VOLUMEN (mL)	CONCENTRACIÓN (Mmol/mL)	MILIMOLES TEORICOS	PESO MOLECULAR	GRAMOS	CORTO POR GRAMO (USD)	COSTO TOTAL (USD)
nitrato de plata	15	0.01	0.15	169.87	0.0254805	24.2	0.616628
yoduro de potasio	19.5	0.01	0.195	166	0.03237	9.1	0.294567
Costo total ultramicrovaloración (USD)							0.911195

Tabla 12. Costo de reactivos en las ultramicrovaloraciones potenciométricas

METODO DE VALORACIÓN	RECURSOS ACTIVOS		RECURSOS PASIVOS				
	VOLUMEN TOTAL DE REACTIVOS (L)	GASTO EN REACTIVOS	COSTO BURETA	COSTO EQUIPO SEGUIMIENTO VALORACION	COSTO PIPETAS	COSTO ELECTRODO REFERENCIA	COSTO ELECTRODO INDICADOR
MICROVALORACIÓN	1.725	\$546.708	\$1400	\$9500	\$200	\$1200	\$1500
ULTRAMICROVALORACIÓN	0.0245	\$10.932	\$8200	\$9500	0	\$1200	Donación
ULTRAMICROVALORACIÓN (EMPLEANDO MULTIMETRO)	0.0245	\$10.932	\$8200	\$800	0	\$1200	Donación
METODO DE VALORACIÓN			COSTO CONSIDERANDO REACTIVOS Y EQUIPO BASICO.				
MICROVALORACION			\$14,346.708				
ULTRAMICROVALORACION			\$18,910.93				
ULTRAMICROVALORACION (EMPLEANDO MULTÍMETRO)			\$10,210.93				

Tabla 13. Concentrado de los costos de las valoraciones potenciométricas considerando 50 equipos laborando en los laboratorios de Química Analítica y que cada equipo realiza 3 valoraciones. (* USD considerado con valor de \$12.00 M.N.) Asimismo incluyendo el costo del instrumental básico para realizar la valoración.

Observando las tablas anteriores es posible notar que existe una diferencia de aproximadamente \$4000 al momento de intentar realizar desde cero la ultramicrovaloración respecto de la microvaloración, sin embargo tomando en cuenta la diferencia existente entre los recursos activos y pasivos, y considerando que semanalmente se realice el gasto en activos presupuesto en la elaboración de la tabla 13, en un periodo de 2 meses estaría amortizado este gasto, y que conforme pase el tiempo el beneficio económico aumentaría proporcionalmente; sin tomar en cuenta que a esto se le suma el invaluable precio que pudiera tener el no contaminar el medio ambiente.

Además que la metodología experimental alternativa que se plantea en el presente trabajo y su posible instrumentación dentro de los laboratorios de instituciones que impartan carreras con una relación al área de la química analítica, traería la disminución sustancial de los productos de desecho generados durante las prácticas, lo cual es fácilmente observable en la tabla 13 en el volumen total de reactivos empleados ya que se disminuye alrededor de 70 veces el volumen generado; asunto que es algo que puede verse como un aspecto de mayor seguridad al momento de utilizarse las ultramicrovaloraciones ya que no solo el operario sino todos aquellos que tienen contacto con los residuos y reactantes están expuestos a una menor cantidad de material dañino y a la posibilidad de disponer de una manera mas sencilla de los efluentes generados dado que se encuentran en una mucha menor cantidad.

Con estos puntos a favor sobre otras metodologías la ultramicrovaloración abre no solo la puerta de una química mas amigable con el ambiente sino también el hecho de poder adentrarse en otro tipo de experimentaciones que por la gran contaminación que podían generar no resultaban una opción factible, como es el caso de valoraciones en medios no acuosos, pero que empleándose la ultramicroescala podrían transformarse en una opción viable.

- cálculo de "t student"

Para la obtención de la t_{exp} se hace uso de la ecuación

$$t_{experimental} = \left[\frac{X_{1prom} - X_{2prom}}{s} \right] * \sqrt{\frac{n1 n2}{n1 + n2}}$$

$$s = \sqrt{\frac{[\Sigma(Xi - X_{prom 1})^2 + \Sigma(Xi - X_{prom 2})^2]}{n1 + n2 - 2}}$$

Para poder trabajar con estas ecuaciones y estar en la misma consistencia dimensional los volúmenes de las ultramicrovaloraciones se multiplican por 500.

	Volumen Ultramicro (µL)	Volumen escalado ultramicro (mL)
	98	4.9
	98	4.9
	98	4.9
	98	4.9
	98	4.9
PROMEDIO	98	4.9

Tabla 14. Valores serie 1 (volúmenes de punto de equivalencia ultramicrovaloraciones)

	Vol. Macro (mL)
	4.9
	4.9
	4.9
PROMEDIO	4.9

Tabla 15. Valores serie 2 (volúmenes de punto de equivalencia macrovaloraciones)

	(Xi-Xprom1)^2	(Xi-Xprom2) ^2
	7.88861E-31	0
	7.88861E-31	0
	7.88861E-31	0
	7.88861E-31	
	7.88861E-31	
SUMATORIA	3.944 E-30	0

Tabla 16. Sumatoria de las series de datos.

Sustituyendo en las ecuaciones sabiendo que n1=5 y n2=3

$$s = \sqrt{\frac{[3.994 \times 10^{-30}] + 0}{6}} = 8.10 \times 10^{-16}$$

$$t_{experimental} = \left[\frac{4.9 - 4.9}{8.10 \times 10^{-16}} \right] * \sqrt{\frac{15}{8}} = 0$$

$$t_{tablas}(\text{intervalo } 95\%) = 2.44$$

Se prosiguió del mismo modo para los datos multimétricos

Para el cálculo del porcentaje de error, el cociente de la desviación estándar entre la concentración promedio se multiplica por 100.

Tomando como ejemplo se tienen los datos de las microvaloraciones

$$\% \text{ error} = \frac{\text{desviacion estandar}}{\text{concentracion promedio}} \times 100$$

$$\% \text{ error} = \frac{0.00036}{0.009741} \times 100 = 3.6 \%$$

Prosiguiéndose del mismo modo para los demás datos de las ultramicrovaloraciones tanto potenciométricas como multimétricas. Obteniéndose el concentrado siguiente:

No. DE ENSAYO	VPE* microvaloración potenciométrica	VPE* ultramicrovaloración potenciométrica	VPE* ultramicrovaloración multimétrica	VPE* muestra problema 1	VPE* muestra problema 2
1	4.9	98	107	107	102
2	4.9	98	98	107	97
3	4.9	98	98	107	97
4		98	98	107	102
5		98	98	107	97
6					
7					
PROMEDIO	4.9	98	98	107	99
CONCENTRACION	0.009741	0.009741	0.009741	0.005317	0.00492
DESVIACION STD.	0	0	0.00036	0	0.0001217
t calculada	-	0	0.75	-	-
t tablas	-	2.44	2.44	-	-
% Error	0	0	3.6	0	2.45

Tabla 17. Concentrado de resultados *VOLUMEN DE PUNTO DE EQUIVALENCIA (VPE*)

Teniendo el valor experimental de la t se procede a compararlo con el valor t de tablas para (n1+n2-2) grados de libertad.

Si el valor de t calculado es mayor que el valor de t tabulado las dos series de datos son significativamente diferentes para el nivel de confianza considerado.

Dado que el valor de t calculado es menor que el valor de t tabulado las dos series de datos, (como se puede apreciar en la tabla 17) no son significativamente diferentes para el nivel de confianza considerado (intervalo de 95%).

De este modo no solo es apreciada y sustentada cualitativamente la similitud entre la microescala y la ultramicroescala potenciométricas como lo son el mismo comportamiento a lo largo de la valoración, la obtención del mismo punto de equivalencia, la disposición semejante de los gráficos para los fines planteados; sino también que se ve amparada estadísticamente la analogía entre ambas técnicas, aunado a las ventajas que las ultramicrovaloraciones tanto multimétricas como potenciométricas ofrecen como una nueva metodología instrumental.

- Reducción máxima de desperdicios químicos contaminantes.
- Reducción del contacto del analista con materiales tóxicos.
- Eliminación de riesgos tales como fuego, explosiones, intoxicación, etc.
- Mejor calidad del aire.
- Reducción y mayor facilidad de almacenaje de reactivos químicos.
- Reducción de costos operacionales en el laboratorio.
- Opcionalidad de creatividad del estudiante a menor costo.
- Material de experimentación menos delicado y más duradero.

7. CONCLUSIONES.

Mediante la metodología propuesta se logro instrumentar una técnica de valoración a ultramicroescala para la cuantificación de yoduro de potasio con nitrato de plata reduciendo de manera sustantiva la cantidad de reactivos utilizados. Tanto el potenciómetro como el multímetro permitieron elaborar las graficas correspondientes de potencial contra volumen agregado y de ellas determinar el volumen de punto de equivalencia, haciendo uso de la prueba estadística de t de student con un nivel de confianza del 95% se obtuvo que no hay diferencia significativa entre ultramicrovaloraciones y microvaloraciones. Siempre y cuando se tomen en consideración las condiciones presentadas en el análisis de resultados respecto del número de repeticiones en cada corrida experimental.

A pesar de que el costo de las microburetas Eppendorf es relativamente elevado, en un periodo de 2 meses el costo de ellas se ve amortizado teniendo además la gran ventaja de una gran disminución en la cantidad de desechos generados.

La metodología de trabajo utilizando la microbureta eppendorf facilita de gran modo el llevar a cabo la valoración dada la forma en que permite tomar alícuotas y hacer la dispensación de las adiciones a lo largo de la experimentación.

Actividades pendientes al finalizar este trabajo son:

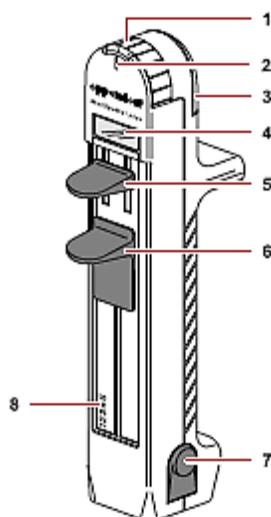
- a) Validar la metodología
- b) Realizarla a nivel de grupo piloto
- c) Aplicarla en los laboratorios de docencia

ANEXO 1 MICROBURETA EPPENDORF MULTIPETTE PLUS.

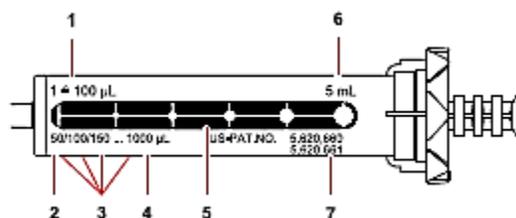
Se empleó la microbureta multipette plus, junto con los Eppendorf combitips que forman un sistema de dispensación para dosificaciones en serie, lo cual permite tanto la toma de muestra como las adiciones al realizar la valoración.

En los combitips se aspira una reserva de líquido y se dispensa después paso a paso. El sistema electrónico incorporado permite indicar el volumen de dosificación actual gracias a la detección automática.

Para cada combitip pueden ajustar 20 volúmenes diferentes mediante un selector de volumen.

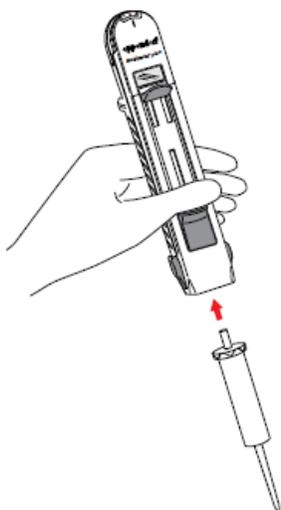


1. Selector de volumen
2. Indicador de posición
3. Compartimiento de la batería
4. Pantalla digital
5. Palanca de dosificación
6. Palanca de llenado
7. Teclas de expulsión
8. Numero de serie



Volumen dosificable en la posición 1 del selector de volumen

1. Volumen del dosificador mínimo
2. Serie de pasos de los volúmenes en función de la posición del selector
3. Volumen de dosificación máximo
4. Escala estilizada
5. Volumen de llenado máximo
6. Números e patente de los EE. UU.



Para la Colocación del combitip

- Deslizar la palanca de llenado hacia abajo y sujetarla.
- Presionar el combitip hacia el interior del multipette sujetando al mismo tiempo la palanca de llenado hacia abajo.
- El combitip encaja automáticamente. La pantalla digital indicara el volumen de descarga en la posición actual del seleccionador.

Al momento del llenado del combitip

- Sumergir la punta del combitip en el líquido
- Levantar lentamente la palanca de llenado hasta el tope de manera uniforme

Para realizar la dispensación

- Colocar el combitip en la punta del recipiente
- Accionar la palanca de dispensación hasta el tope

NOTA: Al momento de comenzar con las adiciones para la valoración, se debe cuidar de desechar la primera dispensación, asimismo de evitar en lo posible usar la adición mínima correspondiente para los combitips de menor volumen.

Extracción del combitip

- Mantener el combitip en un recipiente y deslizar hacia abajo completamente la palanca de llenado; lo cual vaciara completamente el líquido restante.
- Pulsar simultáneamente las dos teclas de expulsión.

ANEXO 2. MULTÍMETRO.

Los multímetros digitales se emplean principalmente para medir magnitudes eléctricas en diferentes ámbitos de la electrotécnica y de la electrónica. Todos los multímetros digitales poseen una pantalla muy amplia y clara y disponen de un cuadro de mando de muy sencillo manejo. Los multímetros digitales se usan sobre todo en la formación profesional, en la escuela, en la industria y en el taller. Se emplean también en la práctica profesional, puesto que son muy valorados por su alta precisión en la medición.



El multímetro Steren mul-600 no es la excepción con su:

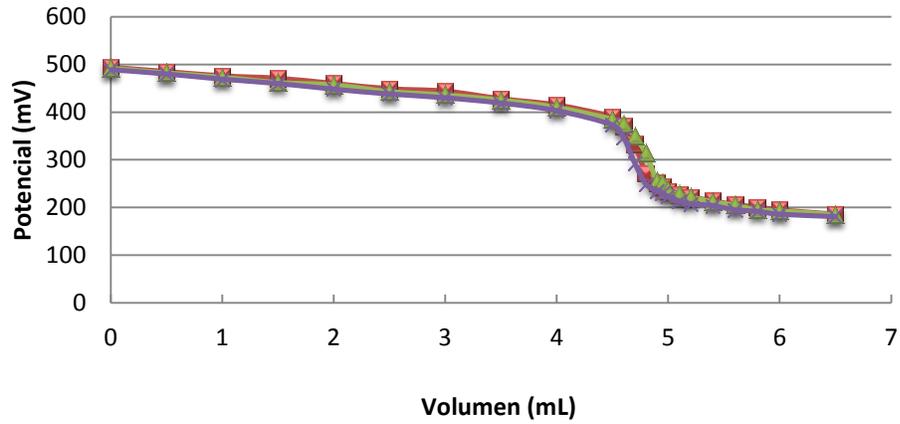
- Resistencia: 400 Ohms a 40 MOhms
- Voltaje cc: 400 mV a 1000 V
- Voltaje ca: 4 a 750 V
- Corriente cc: 4 μ A a 10 Amperes
- Corriente ca: 400 μ A a 10 Amperes

Siendo de este modo con estas características y al ser un polímetro digital, un instrumento confiable de buena calidad de acuerdo a lo requerido para un multímetro que se jacte de tener precisión (2.5.2.2).

ANEXO 3 DATOS DE LA ESTANDARIZACIÓN DE NITRATO DE PLATA CON ÁCIDO CLORHIDRICO.

V (mL)	E (mV)	E2 (mV)	E3 (mV)
0	494	492	489
0.5	485	482	480
1	476	473	469
1.5	471	462	460
2	460	457	448
2.5	449	443	438
3	444	436	430
3.5	428	425	419
4	415	410	403
4.5	390	385	373
4.6	371	374	347
4.7	333	349	293
4.8	272	313	249
4.9	252	255	235
4.95	244	251	230
5	234	237	223
5.1	227	228	213
5.2	222	222	208
5.4	214	212	204
5.6	206	205	195
5.8	201	195	192
6	195	193	186
6.5	186	185	181

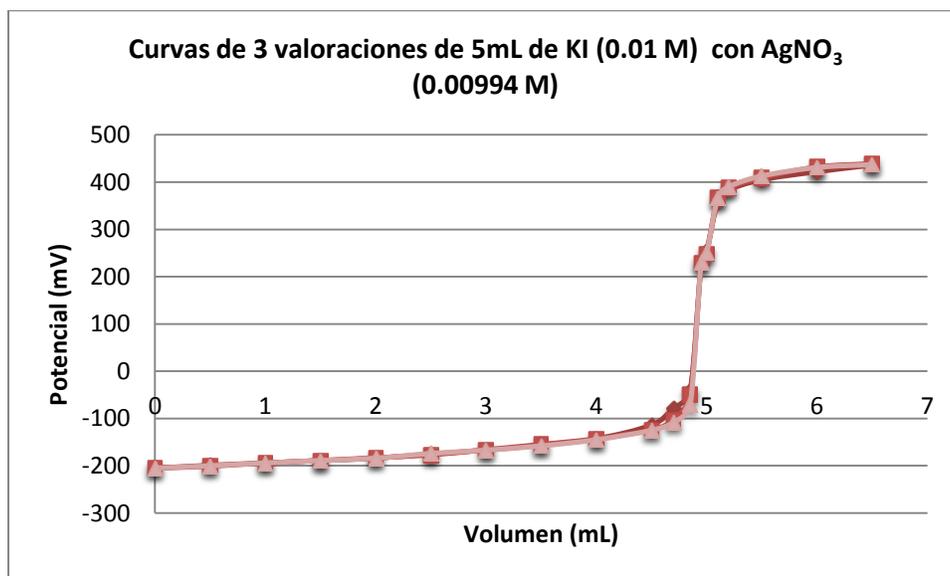
Curva de 3 valoraciones de 5 mL de AgNO₃ (0.01M) con HCl (0.01 M)



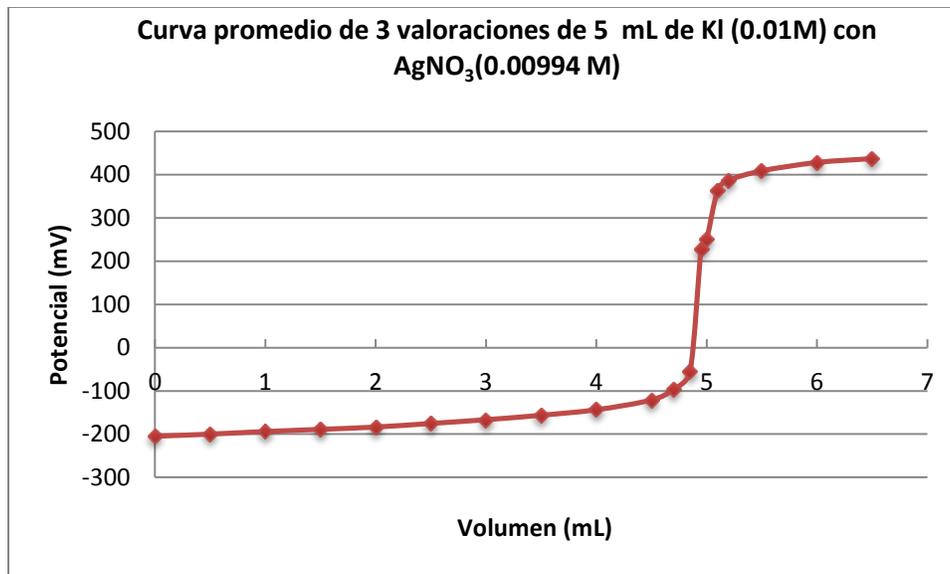
V (mL)	E _{prom} (mV)	V _{prom} (mV)	1ª derivada
0	491.666667		
0.5	482.333333	0.25	-18.6666667
1	472.666667	0.75	-19.3333333
1.5	464.333333	1.25	-16.6666667
2	455	1.75	-18.6666667
2.5	443.333333	2.25	-23.3333333
3	436.666667	2.75	-13.3333333
3.5	424	3.25	-25.3333333
4	409.333333	3.75	-29.3333333
4.5	382.666667	4.25	-53.3333333
4.6	364	4.55	-186.666667
4.7	325	4.65	-390
4.8	278	4.75	-470
4.9	247.333333	4.85	-306.666667
4.95	241.666667	4.925	-113.333333
5	231.333333	4.975	-206.666667
5.1	222.666667	5.05	-86.6666667
5.2	217.333333	5.15	-53.3333333
5.4	210	5.3	-36.6666667
5.6	202	5.5	-40
5.8	196	5.7	-30
6	191.333333	5.9	-23.3333333

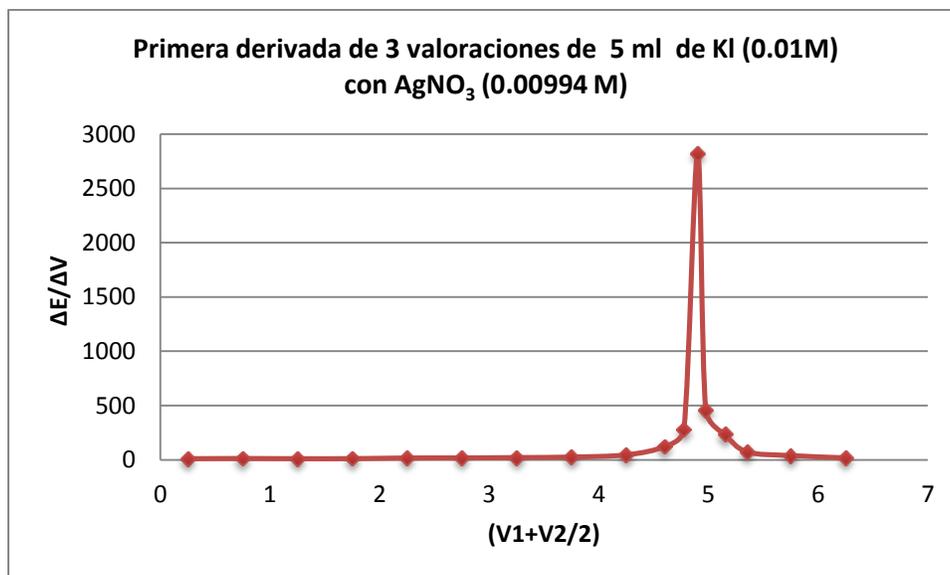
ANEXO 4 DATOS MICROVALORACIONES REALIZADAS DE MODO CONVENCIONAL.

V (mL)	E1 (mV)	E2(mV)	E3 (mV)
0	-205	-205	-205
1	-194	-194	-194
2	-184	-183	-184
3	-167	-166	-167
4	-143	-143	-145
4.5	-114	-124	-125
4.7	-78	-103	-108
4.85	-42	-50	-71
4.95	225	229	230
5	255	248	250
5.1	357	368	366
5.2	383	388	390
5.5	405	409	413
6	422	432	431
6.5	436	439	437



V (mL)	E _{prom} (mV)	V _{prom} (mL)	1ª derivada
0	-205		
0.5	-200	0.25	10
1	-194	0.75	12
1.5	-189	1.25	10
2	-183.666667	1.75	10.6666667
2.5	-175.333333	2.25	16.6666667
3	-166.666667	2.75	17.3333333
3.5	-156.333333	3.25	20.6666667
4	-143.666667	3.75	25.3333333
4.5	-121	4.25	45.3333333
4.7	-96.3333333	4.6	123.333333
4.85	-54.3333333	4.775	280
4.95	228	4.9	2823.33333
5	251	4.975	460
5.1	363.666667	5.05	1126.66667
5.2	387	5.15	233.333333
5.5	409	5.35	73.3333333
6	428.333333	5.75	38.6666667
6.5	437.333333	6.25	18



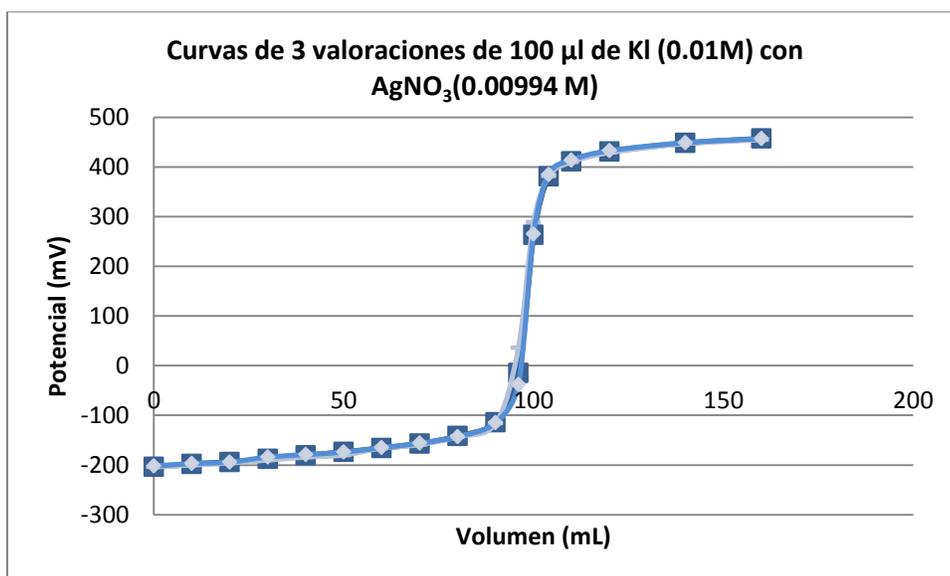


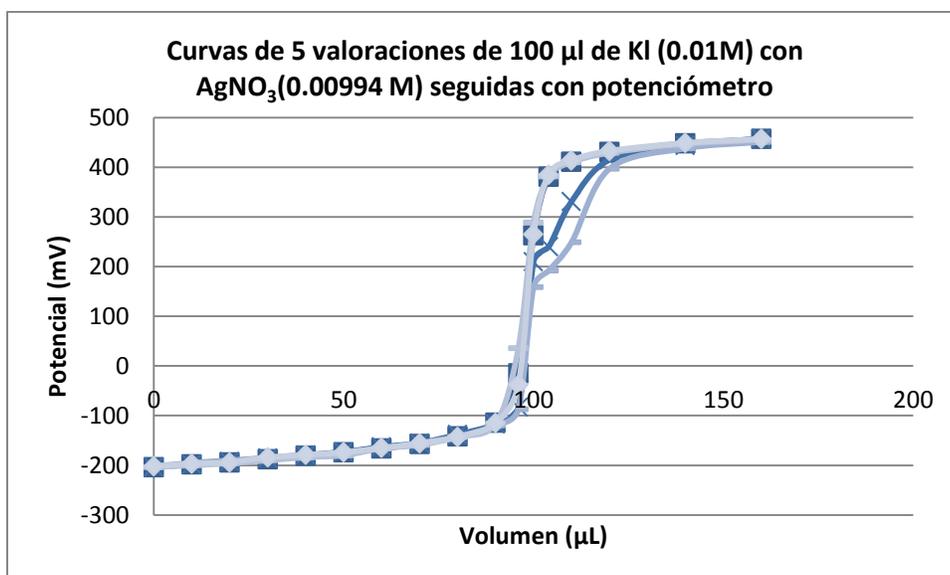
ANEXO 5 DATOS ULTRAMICROVALORACIONES REALIZADAS CON POTENCIÓMETRO.

Potenciales obtenidos para cada una de las ultramicrovaloraciones de 100 μL de AgNO_3 (0.00994 M) con KI (0.01 M) realizadas con potenciómetro.

V(μL)	E1(mV)	E2(mV)	E3(mV)	E4(mV)	E5(mV)
0	-204	-203	-202	-204	-202
10	-198	-198	-195	-200	-197
20	-194	-192	-190	-196	-194
30	-188	-185	-185	-190	-184
40	-181	-179	-181	-184	-179
50	-174	-173	-174	-180	-174
60	-166	-163	-166	-166	-165
70	-157	-155	-155	-159	-156
80	-142	-138	-142	-143	-143
90	-114	-117	-120	-116	-115
96	-15	-83	-87	36	-38
100	263	210	159	289	265
104	381	240	192	382	385
110	411	331	249	410	414
120	431	415	397	429	433
140	448	444	438	447	449
160	457	458	451	455	457

V (μL)	E _{prom} (mV)	V _{prom} (μL)	1ª derivada
0	-203		
10	-197.6	5	0.54
20	-193.2	15	0.44
30	-186.4	25	0.68
40	-180.8	35	0.56
50	-175	45	0.58
60	-165.2	55	0.98
70	-156.4	65	0.88
80	-141.6	75	1.48
90	-116.4	85	2.52
96	-37.4	93	13.1666667
100	237.2	98	68.65
104	316	102	19.7
110	363	107	7.83333333
120	421	115	5.8
140	445.2	130	1.21
160	455.6	150	0.52





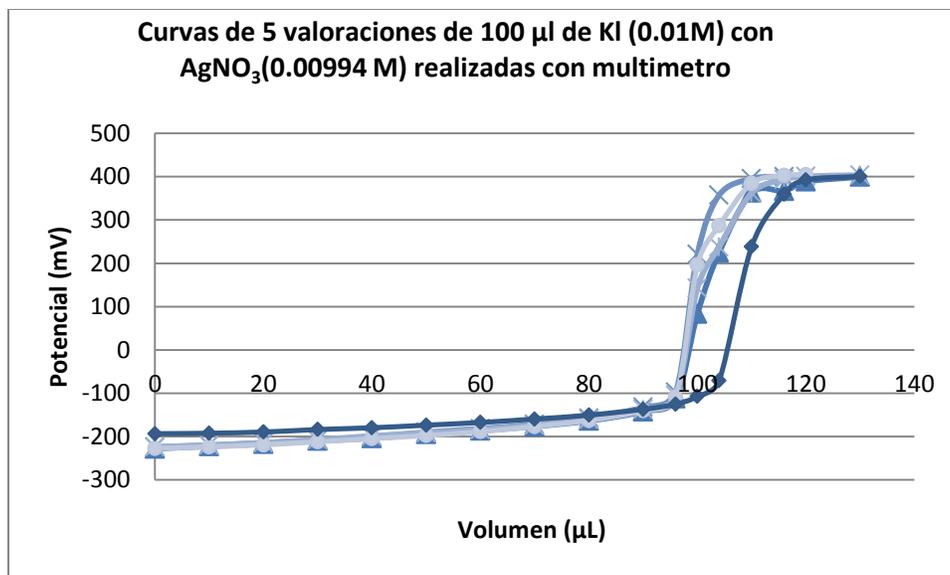
ANEXO 6 DATOS ULTRAMICROVALORACIONES REALIZADAS CON MULTÍMETRO.

Potenciales obtenidos para cada una de las ultramicrovaloraciones de 100 µL de AgNO₃ (0.00994 M) con KI (0.01 M) realizadas con multímetro.

V(µL)	E1(mV)	E2(mV)	E3(mV)	E4(mV)	E5(mV)
0	-193.5	-228.1	-224.4	-223.9	-227.7
10	-192.5	-222.4	-220.3	-219.9	-223.9
20	-189.7	-217.5	-214.5	-214.6	-219.3
30	-183.9	-210.1	-208	-207.4	-212.2
40	-179.9	-204	-200.7	-198.6	-205.1
50	-173.9	-194.7	-190.1	-191.6	-197.7
60	-167.7	-186.6	-182	-184.2	-188.8
70	-159.7	-176.7	-171.6	-173.8	-176.9
80	-150.7	-163.8	-157.6	-161	-163
90	-137.2	-142.3	-132.5	-137.6	-140.5
96	-125.5	-112.4	-97.7	-105	-108.3
100	-107.4	83.3	220.6	142.6	196.3
104	-71.2	225.2	357.4	237.6	286.8
110	238.5	363	395.4	362.3	384.7
116	359.2	367.2	400.2	393.6	402.7

Potenciales promedio así como volúmenes promedio y primera derivada de las ultramicrovaloraciones de 100 µL de AgNO₃ (0.00994 M) con KI (0.01 M) realizadas con multímetro.

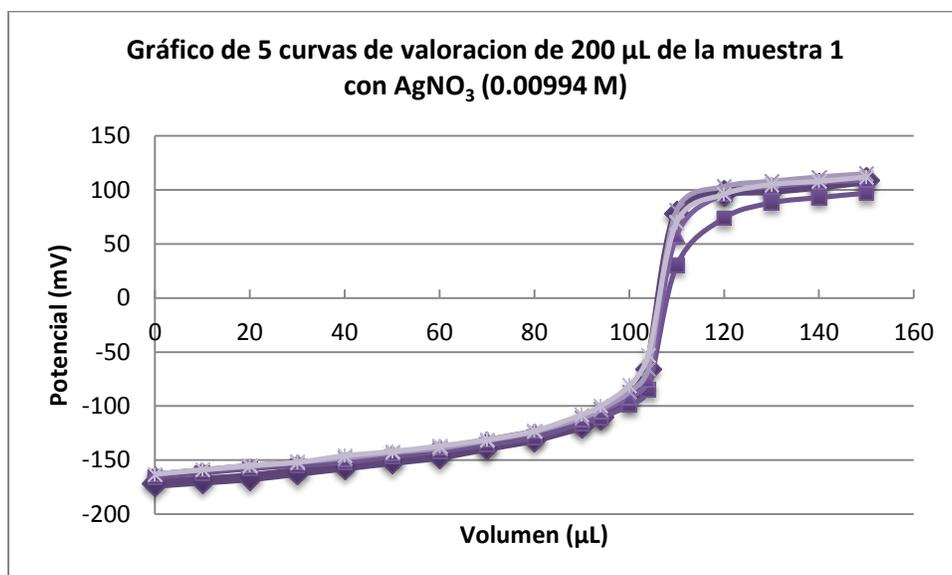
V(μ L)	E _{prom} (mV)	V _{prom} (μ L)	1 ^a derivada
0	-226.025		
10	-221.625	5	0.44
20	-216.475	15	0.515
30	-209.425	25	0.705
40	-202.1	35	0.7325
50	-193.525	45	0.8575
60	-185.4	55	0.8125
70	-174.75	65	1.065
80	-161.35	75	1.34
90	-138.225	85	2.3125
96	-105.85	93	5.39583333
100	160.7	98	66.6375
104	276.75	102	29.0125
110	376.35	107	16.6
116	390.925	113	2.42916667



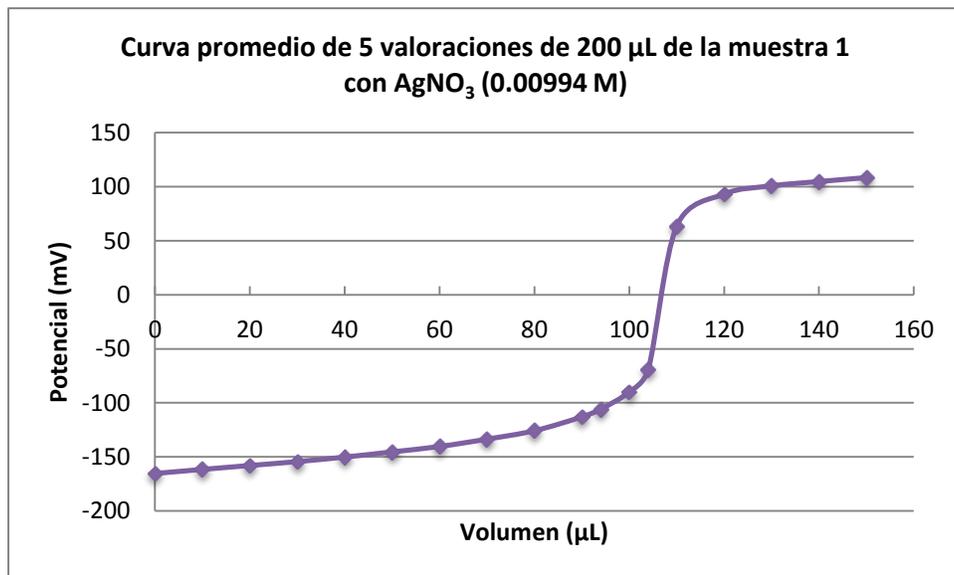
ANEXO 7 DATOS ULTRAMICROVALORACIONES REALIZADAS EN LAS MUESTRAS FARMACEUTICAS.

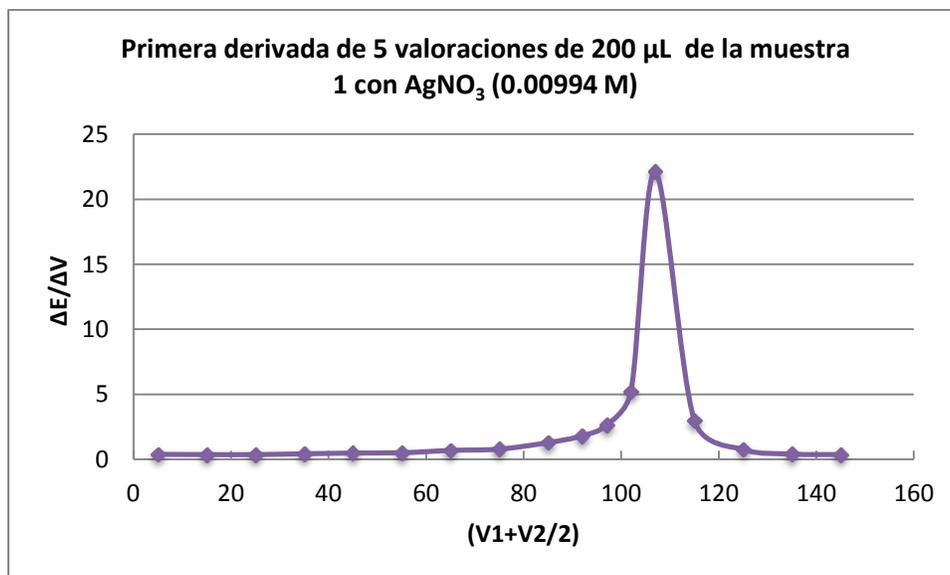
Muestra 1

V(μL)	E1 (mV)	E2 (mV)	E3 (mV)	E4 (mV)	E5 (mV)
0	-172	-166	-163	-163	-163
10	-169	-162	-159	-159	-159
20	-166	-158	-155	-156	-155
30	-161	-155	-152	-152	-152
40	-156	-152	-149	-148	-146
50	-151	-147	-144	-143	-142
60	-146	-142	-138	-139	-137
70	-138	-136	-131	-132	-131
80	-130	-129	-123	-124	-123
90	-118	-116	-112	-111	-108
94	-110	-111	-105	-103	-100
100	-91	-99	-92	-87	-81
104	-66	-85	-76	-66	-53
110	78	30	58	81	70
120	97	74	96	103	96
130	100	88	103	108	105
140	104	93	107	112	108
150	109	97	109	115	112



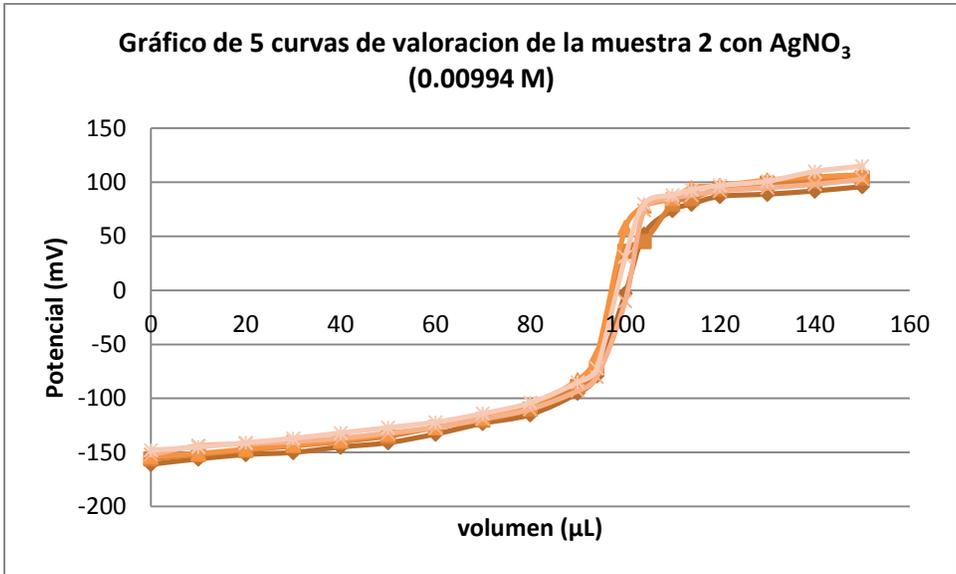
V (μL)	Eprom (mV)	Vprom (mL)	1ª derivada
0	-165.4		
10	-161.6	5	0.38
20	-158	15	0.36
30	-154.4	25	0.36
40	-150.2	35	0.42
50	-145.4	45	0.48
60	-140.4	55	0.5
70	-133.6	65	0.68
80	-125.8	75	0.78
90	-113	85	1.28
94	-105.8	92	1.8
100	-90	97	2.63333333
104	-69.2	102	5.2
110	63.4	107	22.1
120	93.2	115	2.98
130	100.8	125	0.76
140	104.8	135	0.4
150	108.4	145	0.36



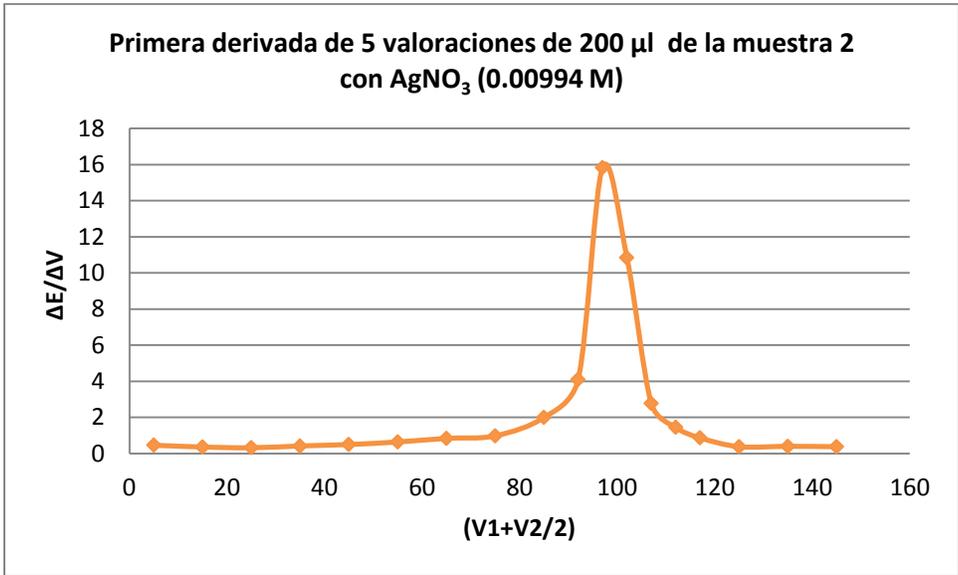
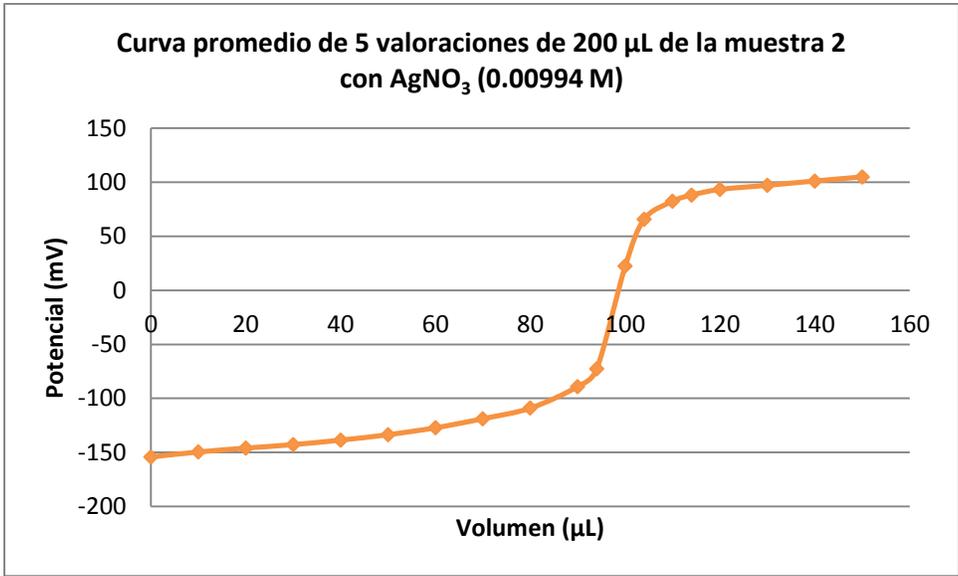


Muestra 2

V (μL)	E1 (mV)	E2 (mV)	E3 (mV)	E4 (mV)	E5 (mV)
0	-161	-156	-154	-152	-148
10	-156	-152	-151	-144	-145
20	-152	-148	-147	-142	-141
30	-150	-144	-143	-140	-137
40	-145	-140	-139	-137	-132
50	-141	-135	-133	-132	-127
60	-133	-127	-127	-127	-122
70	-123	-120	-118	-119	-114
80	-115	-110	-106	-110	-104
90	-95	-89	-83	-93	-85
94	-79	-72	-60	-80	-72
100	-3	36	58	-10	31
104	52	45	78	74	80
110	74	80	85	85	88
114	80	85	95	88	93
120	87	94	97	92	97
130	89	99	102	95	101
140	92	101	105	98	110
150	96	104	107	103	115



V (μL)	E_{prom} (mV)	V_{prom} (mV)	1ª derivada
0	-154.2		
10	-149.6	5	0.46
20	-146	15	0.36
30	-142.8	25	0.32
40	-138.6	35	0.42
50	-133.6	45	0.5
60	-127.2	55	0.64
70	-118.8	65	0.84
80	-109	75	0.98
90	-89	85	2
94	-72.6	92	4.1
100	22.4	97	15.8333333
104	65.8	102	10.85
110	82.4	107	2.76666667
114	88.2	112	1.45
120	93.4	117	0.86666667
130	97.2	125	0.38
140	101.2	135	0.4
150	105	145	0.38



BIBLIOGRAFÍA.

1. Gary D. Química Analítica Limusa, México 1988.
2. Harris, C. Daniel. Análisis Químico Cuantitativo 3ª edición. Grupo Editorial Iberoamérica, México D.F. 1991.
3. Orozco D. Fernando. Análisis Químico Cuantitativo. 20ª edición. Editorial Porrúa, México D.F.
4. Walpole Ronald E. Probabilidad y Estadística para Ingenieros. 6ª edición. Pearsons Educación. México 1999.
5. Giancoli Douglas C. Física para universitarios 3ª edición. Pearsons Educación. México 2002
6. Skoog Donald A. Análisis instrumental Interamericana. México 1986.
7. Mauri Aucejo Adela; Llobat Estéles María Jose Laboratorio de análisis instrumental Publicacions de la Universitat de València. España 2010.
8. Pérez Saavedra José de Jesús; Sonia Rincón Arce; Valencia Ahedo Yazmin Ultramicrovaloración potenciométrica de sulfato ferroso amoniacal con tres diferentes oxidantes Revista Educación Química Vol. 21 No.1, 70-77, 2010
9. Pérez Saavedra José de Jesús; Sonia Rincón Arce. Potenciometría de oxidoreducción a microescala en docencia. Tecnología en marcha vol. 24 No. 2, 44-52, 2011.
10. Rincón Arce Sonia; Pérez Saavedra José de Jesús. Potenciometría con volúmenes a nivel microescala en educación. Revista Educación Química. Vol. 14 No. 3, 148-151, 2003.
11. Torres Espinosa Esperanza; Castrellón Santa Anna Juan Pedro. Minimización del impacto ecológico empleando microescala en los laboratorios de enseñanza Química. Revista Educación Química, Vol. 11 No.2, 262-266, 2000
12. Ibañez J. G. La química en microescala en México: hacia una panorámica general. Revista Educación Química, Vol. 11 No. 1, 168-171, 2000
13. Penn John H. Microscale Chemistry in the USA Revista Educación Química Vol. 10 No. 2, 256-259, 1999.
14. Mayo D. W.; Pike; R. M. and Butchers Microscale Organic Laboratory John Wiley and Sons. New York, 1986.
15. Pike Ronald M.; Szafran Zvi; Singh Mono M.; Mayo Dana W. A major revolution in the chemistry laboratory Revista Educación Química Vol. 10 No. 2, 102-106, 1998.
16. Berry David E. ¿Microescala o reducción de escala? Perspectivas en química inorgánica. Revista Educación Química Vol. 11 No.2, 256-259, 1997
17. Escamilla Calderón Fátima; Lara Zamora Cesar Alberto Ultramicrovaloraciones potenciométricas que involucran al ion plata. Tesis UNAM-FESC, México 2010.
18. Hernández Cruz César Valoraciones potenciométricas utilizando el sistema Vernier Labpro. Tesis UNAM- FESC, México 2010.
19. Escudero Espinosa Mariel Alejandra Valoración de halogenuros utilizando un multímetro como sistema indicador de fin de valoración. Tesis UNAM-FESC, México 2012.
20. <http://es.wikipedia.org/wiki/Multimetro> consultado el 29 de abril del 2012 a las 11:14 pm