



139
20j

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXAMEN DE TITULACION
FAC. DE QUIMICA

“DETERMINACION SELECTIVA DE LA
ACTIVIDAD DE H^+ EN MEDIO ACUOSO
Y NO ACUOSO POR ELECTRODOS SOLIDOS
NO MEMBRANALES”

T E S I S

PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A D A P O R:

JORGE VALENZUELA REYES



MEXICO, D. F.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

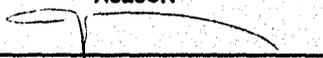
JURADO ASIGNADO

Presidente	Profa.	UGALDE VARGAS REBECA
Vocal	Profa.	ALVAREZ RUIZ MARIA MAGDALENA
Secretario	Prof.	BAEZA REYES JOSE ALEJANDRO
1er. Suplente	Prof.	GARCIA VALDES JOSE DE JESUS
2o. Suplente	Prof.	MUÑOZ HERNANDEZ MIGUEL ANGEL

Sitio donde se desarrolló el tema:

**Laboratorio de Electroquímica Analítica y
Química en Disolución 3-F de la División
de Estudios de Posgrado.
Edif. A "Facultad de Química" U.N.A.M.**

ASESOR


M. en C. J. ALEJANDRO BAEZA REYES

SUSTENTANTE


JORGE VALENZUELA REYES

Agradecimientos:

Estimado lector:

Finalmente después de un largo camino he llegado a una de las metas a que todo hombre debe aspirar, una profesión.

Por esto, quiero exhortarlos a que continúen adelante, y recordarles que a pesar de los contratiempos y obstáculos que nos encontramos por el camino, siempre hay alguien que nos tiende la mano. Aprovechemos el uso de la razón y cuidemos siempre nuestra salud.

Sinceramente

Jorge Valenzuela R.

Dedico este trabajo a mis padres:

Delfina Reyes C. y Roberto Valenzuela S., por su amor y por haberme iniciado por el buen camino.

a mis hermanos: Patricia, J. Roberto, Gabriela y Alda

Por su apoyo incondicional y la gran calidad humana que los distingue, deseando que sean inmensamente felices.

a la compañera de mi vida:

Blanca E. Hernández S., por su amor, apoyo y comprensión, deseando que juntos lleguemos al final.

a mis familiares:

Quienes siempre me han brindado su confianza y apoyo, esperando que este logro lo sea también para ellos.

a mis amigos:

Por brindarme su amistad y momentos de felicidad

A mis maestros:

Quienes me enseñaron a razonar el porqué de las cosas.

Al jurado.

**Sinceramente agradezco al Candidato a
Doctor Alejandro Baeza por su atinada y
sabia dirección para la realización de este
trabajo.**

**Parte de los resultados de esta tesis
han sido presentados como trabajo corto
original en el X Congreso Nacional de
Química Analítica.**

Facultad de Química, U.N.A.M.

México, D.F.

(Octubre de 1995)

CONTENIDO:

	Pág.
I.- INTRODUCCION	1
1.1 Hipótesis general de trabajo	2
1.2 Objetivos	3
1.3 Antecedentes	3
1.3.1 Medición de pH	4
1.3.2 Definición operacional de pH	5
1.3.3 Sistemas de medición de pH o pION	10
1.3.4 Electrodos indicadores de vidrio	15
1.3.5 Electrodos selectivos de iones	20
1.3.6 Métodos de evaluación de la actividad iónica	21
1.3.7 Interferencias Químicas	23
1.3.8 Interferencias de electrodo	24
1.3.9 Titulaciones potenciométricas	28
1.3.10 Localización del punto de equivalencia	30
1.3.11 Tituladores automáticos	32
II.- PARTE EXPERIMENTAL Y RESULTADOS	
2.1 Estrategia general de trabajo	33
2.2 Material y reactivos	34
2.3 Construcción del sistema posal-316 mediante tratamiento químico	37
2.4 Determinación del comportamiento $pH=f(Vol)$ del posal-316 en medio acuoso	38
2.5 Comportamiento $E=f(pH)$ del posal-316 en diferentes medios amortiguados adecuados en el acetonitrilo	44

2.8 Calibración espectrofotométrica con respecto al pH en acetonitrilo mediante un indicador de Hammet	48
2.7 Curva de monitoreo voltamperométrico de la interfase usada como indicador de H + (posai-316).	53
III.- CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	58
IV.- APENDICES	60
V.- BIBLIOGRAFIA	64

"DETERMINACION SELECTIVA DE LA ACTIVIDAD DE H⁺ EN EL ACETONITRILLO CON INTERFASES NO MEMBRANALES"

INTRODUCCION

Dentro de los métodos para cuantificar sustancias o para determinar parámetros fisicoquímicos, la potenciometría juega un papel muy importante, y que aunque poco se conoce es un método sencillo y de bajo costo comparado con los métodos tradicionales que son múltiples y muy variados, algunos de ellos muy sofisticados y que requieren de equipos e instalaciones muy costosos. El equipo para estudios potenciométricos sólo requiere de un potenciómetro de alta impedancia, un electrodo de referencia, electrodos indicadores de platino, pH o plata, y en el mejor de los casos un sistema de cómputo ecoplado. Esta instrumentación relativamente barata aún puede minimizarse buscando sustitutos para los electrodos de trabajo.

En efecto, se ha reportado que las películas de óxido de metales de transición componentes del acero inoxidable, principalmente el acero 316, establecen equilibrios selectivos con el H⁺, por lo que el potencial de la interfase eléctrica se comporta como un electrodo indicador redox(1,2).

Sin embargo dichos electrodos no han sido caracterizados en cuanto a su eficiencia $E=f(\text{pH})$ en medios no acuosos como lo es el acetonitrilo (AN), disolvente

en el cual la determinación del pH con electrodos de membrana de vidrio presenta inconvenientes.

La determinación del pH en el acetonitrilo es muy importante para diseñar medios de reacción en valoraciones selectivas, diseño de electrosíntesis y muy importante para el diseño de electrodos que puedan usarse sin problemas de contaminación de la membrana como sensores en línea en procesos industriales. Además, resulta muy atractivo el poder sustituir a los electrodos de membrana de vidrio por electrodos de película de óxido sobre acero inoxidable (POSAI), ya que estos no presentan contaminación, y también se reduce el costo del equipo usado en estudios potenciométricos de manera considerable.

En la literatura no se ha reportado el empleo de dichos electrodos en la determinación analítica del pH en el acetonitrilo.

HIPOTESIS GENERAL DE TRABAJO

La película de óxido metálico establece un potencial de equilibrio selectivo a la actividad del protón solvatado en el agua, entonces la determinación de dicha actividad en el acetonitrilo es también factible, si se aplica un método de calibración conveniente."

OBJETIVOS

1.-Ensayar el sistema posai-316 obtenido mediante tratamiento químico y su respuesta $E=f(\text{pH})$ en medio acuoso como sistema de control.

2.-Demostrar que el sistema posai-316 puede ser usado como electrodo indicador y como electrodo de referencia en el monitoreo de operaciones químicas de valoración.

3.-Caracterizar el sistema posai-316 en cuanto a su eficiencia $E=f(\text{pH})$ en el acetonitrilo.

4.-Obtener las curvas de monitoreo experimental del potencial para seguir una operación química de valoración ácido-base en el acetonitrilo.

ANTECEDENTES

La base para la posible sustitución de electrodos de trabajo en potenciometría puede encontrarse en diversos trabajos de investigación^(1,2) que han demostrado que las películas de óxido sobre acero inoxidable (POSAI) obtenidas por tratamiento químico o tratamiento térmico presentan una respuesta lineal cuando se mide el potencial de una disolución con respecto al pH en el intervalo de 1 a 13 en medio acuoso, con respuestas rápidas (5 seg) tolerando incluso la presencia de iones tales como: SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4/NH_3 , Na^+ , K^+ , y Cl^- . Lo anterior se cumple para

el acero 316, para el acero 304 la respuesta lineal también se cumple excepto para el ion Cl⁻. Por lo tanto las posai pueden utilizarse como electrodos indicadores de E y pH en medio acuoso.

El acero inoxidable 316 (17 % Cr, 12 % Ni, 2.5 % Mo y 88.5 % Fe) es el que ha dado mejores resultados según la literatura ya citada. La película de óxido que se forma espontáneamente por la oxidación de los aceros se aproxima a Fe₃SO₄ y Fe₂SO₃ en sus superficies interior y exterior respectivamente. Dicha película fluctúa entre 70 y 100 nm para el tratamiento químico y de 30 a 50 nm para el tratamiento térmico.

La ecuación que describe el comportamiento de las posai-316 tratados químicamente tiene una relación aproximada a:

$$E = k - 0.059\text{pH} \quad (1)$$

Medición de pH

La escala de pH es una serie de números que expresan el grado de acidez de una solución, en contraste con la cantidad total de ácido (o base) presente en un material, como es el caso con una valoración alcalimétrica (o acidimétrica), Sorensen³ propuso el término pH, y lo definió como el logaritmo negativo de la concentración de iones hidrógeno, expresada en molaridad:

$$\text{pH} = -\log (\text{H}^+) \quad (2)$$

El término pH es un símbolo matemático conveniente de amplia aceptación y bien establecido, pero carente de validez termodinámica. La termodinámica de una celda electromotriz de pH es la formalmente congruente con la actividad de iones hidrógeno. La definición expresada en actividad es:

$$\text{p}a_{\text{H}} = -\log a_{\text{H}} \quad (3)$$

La actividad es el producto de la concentración y el coeficiente de actividad; esto es, $a_{\text{H}} = f_{\text{H}} \cdot [\text{H}^+]$. Sin embargo, no pueden medirse directamente los coeficientes de actividad de iones individuales; sólo es posible determinar coeficientes de actividad iónicos promedio. En la actualidad $[\text{H}^+]$ y f_{H} son frecuentemente las unidades más útiles para expresar la acidez de soluciones acuosas, donde f_{H} es el coeficiente de actividad iónico promedio. Desafortunadamente, el método experimental establecido de pH no permite obtener ninguna de estas cantidades. Las personas interesadas en un tratamiento detallado del desarrollo histórico del concepto de pH, pueden consultar la obra de Bates⁴.

Definición Operacional de pH

La ecuación mediante la cual la FEM de un electrodo adecuado de medida del pH se relaciona con la concentración del ion hidrógeno fue desarrollada por Nemst:

$$E = E^{\circ} - \frac{(RT)}{nF} \log (H^{+}) \quad (4)$$

donde E° es un potencial que depende del sistema de electrodo utilizado, R es la constante de los gases, T la temperatura absoluta, F (el faraday) es igual a 96 485 coulombs por mol (C/m), y n es el número de electrones involucrados en el equilibrio. Para $n=1$, se tiene el factor $RT/nF = 0.0591$ (a 25 °C). Usando la expresión de Sorensen (ec. 2) para pH se tiene:

$$E = E^{\circ} + 0.0591 \text{ pH} \quad (5)$$

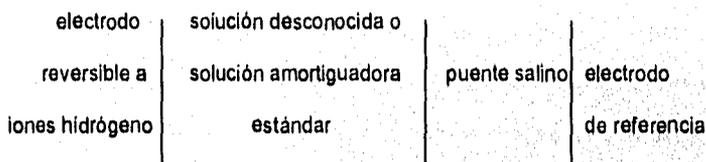
La ecuación 5 establece la bien conocida relación de 59.1 mV por unidad de pH (a 25 °C) para cualquier sistema de electrodo que sigue la ecuación de Nernst. Rigurosamente, los electrodos selectivos de iones (dentro de los que se incluyen los electrodos de vidrio que responden al pH) no cumplen la ecuación de Nernst, aun cuando la ecuación apropiada (ec. 11) tiene forma similar. La ecuación de Nernst se aplica a una reacción redox, en tanto que la ecuación para los electrodos selectivos de iones se aplica a una acumulación de carga en una interfaz o interfase sin transferencia de electrones.

Debido a que el electrodo de vidrio es el detector más ampliamente aceptado para las mediciones de pH, tal será el único dispositivo de respuesta al pH que se hará referencia. La escala de pH establecida por la National Bureau of Standards (de Estados Unidos) asigna valores de pH a ciertas soluciones estándares, seleccionando los valores para obtener la mayor consistencia posible entre una

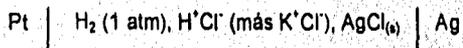
información termodinámica precisa, tal como las constantes de disociación de ácidos débiles y la ecuación 4. Al hacer esto, la escala de pH se define de manera práctica, conveniente y fácilmente reproducible pero no termodinámicamente exacta:

$$\text{pH} = \text{pH}_s + \frac{E - E_s}{2.302 RT/F} \quad (6)$$

En esta definición, E y E_s son respectivamente, la FEM de una celda electroquímica usual que contiene una solución desconocida o un material de referencia estándar de pH conocido, a saber, pH_s:



Los valores de pH_s de los materiales de referencia se asignaron a partir de mediciones de FEM de celdas que contenían electrodos de plata/cloruro de plata e hidrógeno (gas), esto es, celdas sin unión líquida:



mediante la ecuación

$$E = E^\circ - 0.000198 T \log f_{\text{H}^+} f_{\text{Cl}^-} m_{\text{H}^+} m_{\text{Cl}^-} \quad (7)$$

donde E° es el potencial estándar de la celda. Reordenando la ecuación 7 en términos de la función de acidez $p(a_{H^+} + f_{Cl^-})$, se obtiene

$$p(a_{H^+}, f_{Cl^-}) = -\log f_{H^+} f_{Cl^-} m_{H^+} = \frac{E - E^\circ}{0.000198 T} + \log m_{Cl^-} \quad (8)$$

El pH_s de la solución amortiguadora libre de iones cloruro se calcula de la ecuación:

$$pH_s = p(a_{H^+}, f_{Cl^-})^\circ + \log f_{Cl^-}^\circ \quad (9)$$

donde $p(a_{H^+}, f_{Cl^-})^\circ$ es el valor obtenido evaluando $p(a_{H^+}, f_{Cl^-})$ para varias concentraciones de cloruro y extrapolando a cero la concentración de cloruro. El coeficiente de actividad del ion cloruro se puede estimar para fuerzas iónicas menores a 0.1 mediante la ecuación:

$$-\log f_{Cl^-}^\circ = \frac{A (m)^{1/2}}{1 + 1.5(m)^{1/2}} \quad (10)$$

donde A es un parámetro de la teoría de Debye-Huckel que tiene un valor diferente a cada temperatura. Los valores recomendados de pH_s se pueden encontrar en el *Lange Handbook of Chemistry* ⁵. La incertidumbre total en el valor de pH_s , debida exclusivamente a los potenciales de unión líquida, introducida durante la calibración

del equipo de pH, se estima igual a 0.005 unidades de pH (0 a 60 °C) y 0.008 unidades de pH (60 a 90 °C). La definición operacional de pH es válida sólo para soluciones diluidas y para el intervalo de pH de 2-12 porque sólo en estas condiciones el potencial de unión líquida permanece constante entre la solución de prueba y el electrolito en el electrodo de referencia necesario para la medición. Para detectar cualquier deterioro grave de la respuesta del conjunto formado por el dispositivo de medida y el electrodo fuera del intervalo de pH de 2-12, se incluyen dos estándares secundarios entre los materiales de referencia de pH.

Para una exactitud de ± 0.01 unidades de pH, la temperatura debe conocerse a ± 2 °C. No sólo el factor de proporcionalidad entre la FEM de la celda y el pH varía con la temperatura, sino que también los equilibrios de disociación y potenciales de unión tienen coeficientes de temperatura significativos.

La necesidad de estimar los coeficientes de actividad individuales del ion cloruro en cada solución de referencia impide que el valor de pH, tenga un significado fundamental exacto. No obstante, la definición operacional de pH, seleccionada en parte por su racionalidad y en mucho por su utilidad concuerda muy cercanamente con los conceptos matemáticos desarrollados a partir de la teoría actual de las soluciones. Afortunadamente, rara vez se requiere de un conocimiento muy preciso del pH de una solución. Tampoco se requiere saber con exactitud lo que un valor particular de pH significa. Con frecuencia, en un proceso industrial basta saber que en una cierta etapa se mantiene un valor particular de pH.

Sistemas de Medición de pH o pION

La medición de pH (o pION, o simplemente pi) es una de las técnicas analíticas más utilizadas en los laboratorios químicos. Un sistema de medición de pH o pi siempre consiste en cuatro partes: un electrodo sensor, un medidor de pH (o de lones) que contiene un amplificador operacional de entrada de alta impedancia para medir y señalar el potencial de la celda, un electrodo de referencia, y la solución a la cual se le determina el pH o pi. Para obtener una reproducibilidad de ± 0.005 unidades de pH, se requiere de un amplificador que sea reproducible al menos en 0.2 mV. La alta resistencia eléctrica (5-500M Ω) de la membrana de vidrio requiere de circuitos de medida con un voltímetro de alta impedancia de entrada. Durante la medición debe circular una corriente despreciable si se desea evitar: a) un cambio de concentración iónica en la superficie del electrodo y, b) que surja un error debido a la caída de potencial a través de la resistencia inherente a la celda electroquímica. La corriente que circule cuando se usen electrodos de vidrio debe ser de 10^{-12} A o menos. En las mediciones de pH es frecuente el uso de materiales incorrectos o un mantenimiento inapropiado. Ciertos protocolos deben tenerse en cuenta para realizar las mediciones de pH y mantener adecuadamente un medidor de pH^{4,5}.

Tal instrumento es un voltímetro con ciertas funciones críticas adicionales. No sólo mide el potencial (o tensión) entre el sistema del electrodo sensor de pH y el electrodo de referencia, sino que convierte la medida de la diferencia de potencial a una temperatura dada en términos de pH, y proporciona mecanismos para corregir el comportamiento no ideal del sistema electrodo. El esquema de circuitos de un

medidor de pH o de un medidor de iones de tipo potenciométrico, que se basa en un amplificador operacional, se muestra en la Fig. 1. El amplificador operacional no sólo sirve como voltímetro de alta impedancia, sino que proporciona estabilidad y automaticidad de operación mediante un circuito cerrado de retroalimentación. La Fig. 2 permite comprender mejor los controles operacionales de un medidor de pH. La relación para la FEM de un conjunto electródico de pH es:

$$E = k - KT (\text{pH}) \quad (11)$$

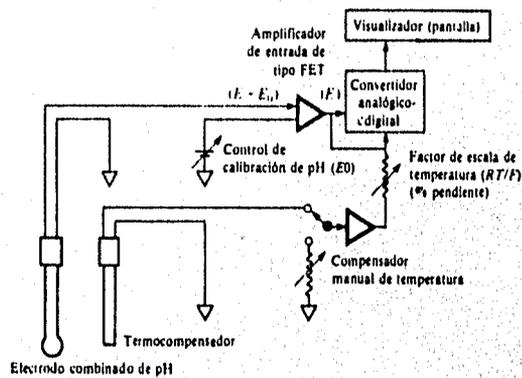


Fig. 1 Diagrama de circuitos de un medidor de pH. ¹³

La ecuación 11 es la de una recta con pendiente $-KT$ y ordenada al origen k . El electrodo sensor del pH y su electrodo de referencia deben tener un punto de isopotencial de 0.0 V. Tal punto expresa un desplazamiento nulo en términos de pH y se identifica con el pH de una solución en la cual la FEM del conjunto de pH no varía con la temperatura. Esto se logra si se emplea como solución interna del electrodo sensor de pH, una solución amortiguadora cuyo cambio de pH con la temperatura compense exactamente los cambios de temperatura de los electrodos de referencia interno y externo.

La pendiente apropiada FEM/pH implica el ajuste del factor KT (en realidad $2.3026 RT/F$) a 59.16 mV por unidad de pH a 25 °C, mediante control de la pendiente que hace girar la pendiente FEM/pH alrededor del punto de isopotencial (usualmente con $pH=7.0$). El compensador de temperatura que permite corregir la pendiente para la temperatura real de la muestra, cambia la definición del instrumento de una unidad de pH desde 54.20 mV a 0 °C, hasta 66.10 mV a 60 °C y hasta 74.04 mV a 100 °C. Muchos medidores de pH, pueden aceptar una sonda de compensación automática de temperatura, la cual mide automáticamente la temperatura de la muestra y ajusta la sensibilidad del aparato para la temperatura correcta.

La estandarización mediante el uso de un solo punto implica inmergir los electrodos para la medición del pH en una solución amortiguadora de pH estándar de referencia, cuyo valor esté aproximado al del pH esperado para la muestra. La lectura del medidor se coloca en yuxtaposición con el valor de pH_s , ajustando el

control de intersección (estandarización, cero, asimetría). Tal control desplaza la curva de respuesta lateralmente hasta que pasa por el punto de isopotencial Fig.2b. El procedimiento ocasiona la adición o sustracción de un voltaje o tensión de CD para corregir el voltaje compensado (del punto de isopotencial). Una vez hecho esto, el control de estandarización debe permanecer intacto, a menos que se repita todo el proceso de estandarización. Debido a que los términos K y T afectan la pendiente de respuesta de pH, tanto la estandarización como la calibración se llevan a cabo a la temperatura prevista para la muestra.

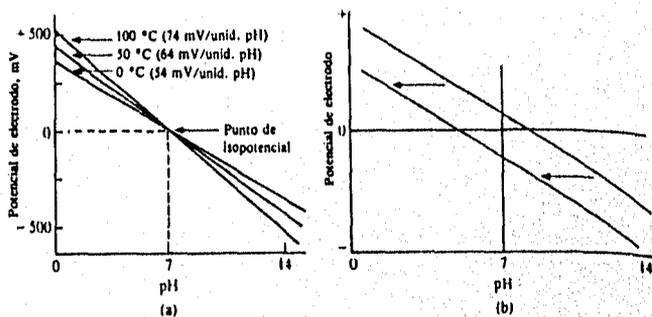


Fig. 2 (a) Respuesta típica de un electrodo de pH como función de la temperatura (control de pendiente) y (b) esquema de la operación del control de intersección. ¹³

La estandarización realizada usando un solo valor de pH no asegura la validez de las lecturas a otros valores de pH alejados considerablemente del valor de la solución amortiguadora estándar de referencia. En medidores de pH que permiten la calibración usando dos puntos, un segundo paso implica la calibración del medidor con una segunda solución amortiguadora estándar de referencia. Después de realizar la calibración descrita en el párrafo anterior, el conjunto electródico se transfiere a una solución amortiguadora estándar de referencia básica o ácida, de manera que el pH esperado de la muestra quede comprendido entre los valores de pH de las dos amortiguadoras. El valor de pH de la segunda solución amortiguadora se coloca en el medidor ajustando el control de la pendiente (ganancia, calibración). En realidad lo que se realiza es un ajuste de la ganancia del amplificador para corregir cualquier comportamiento no nernstiano del electrodo indicador. Esto corresponde a ajustar el término K en la ecuación 11.

La discusión precedente es válida para medidores de pH tradicionales en los cuales un circuito amplificador sirve para ajustar la señal del electrodo a fin de que pueda leerse directamente en unidades de pH.

Los medidores de pH basados en microcomputadoras miden la señal de salida del conjunto electródico y la someten a los algoritmos apropiados con base en la ecuación 11. Tales algoritmos realizan cálculos compensatorios equivalentes a la estandarización y calibración. La mayor parte de los medidores de este tipo permiten realizar la estandarización y calibración en cualquier orden. Sin embargo, si se eliminan pasos de manera desordenada, o se introducen en medio de un protocolo

de operación ya establecido, el medidor de pH puede operar inapropiadamente. No hay un punto de isotencial en el medidor; la microcomputadora supone que el punto isotérmico del electrodo es pH 7.0, o bien 0.0 mV.

Electrodos Indicadores de Vidrio

El conjunto electródico clásico consiste en un electrodo indicador de pH y un electrodo de referencia. Las membranas de vidrio sensibles al pH más comúnmente empleadas son las de sales de sodio/silicato de sodio (vidrio Corning D15), o de silicatos de litio a los que se adicionan iones de lantano o bario. Estos iones adicionados funcionan como "ajustadores" del cristal para retardar la hidrólisis de los silicatos y disminuir la movilidad de los iones alcalinos, principalmente de los iones sodio. Los iones sodio o litio son los transportadores mayoritarios de cargas móviles bajo la aplicación de un campo eléctrico. Cuando se sumerge la membrana en agua, la capa superficial interviene en un proceso de intercambio entre los iones hidrógeno presentes en la solución externa y los iones de sodio o de litio en la membrana. El contenido de H^+ disminuye de manera compleja al aumentar la distancia hacia adentro de la membrana, en tanto que el contenido de Li^+ o de Na^+ aumenta de modo que la suma de iones positivos, transportadores de carga y otros cationes, equilibre la presumible uniforme y de sitio fijo concentración de aniones.

La actividad del agua en la solución juega un papel importante en el desarrollo de la respuesta de pH de la membrana de vidrio. Si la fuerza iónica de la solución es muy alta, o si está presente un disolvente no acuoso, la FEM medida se

desvía respecto del valor esperado. Todos los electrodos de vidrio deben ser acondicionados durante un cierto tiempo sumergiéndolos en agua o en una solución amortiguadora diluida, aun cuando vayan a utilizarse subsecuentemente en soluciones parcialmente acuosas.

El electrodo común de pH tiene un electrodo interno de referencia (plata/cloruro de plata o de calomel) sumergido en una solución amortiguadora (generalmente de fosfato con pH 7) la cual contiene iones cloruro, y separado de la solución de prueba mediante la membrana de vidrio (Fig.3). El cuerpo del electrodo de vidrio es un tubo de vidrio no conductor. Esto está sellado a un bulbo hecho de un vidrio conductor especial, que es la membrana sensible al pH. El cuerpo se llena con una solución de electrolito amortiguada a un valor de pH y de concentración iónica fijos. En la mayoría de los electrodos se usa una solución amortiguadora de fosfato. Un electrodo de referencia externo completa el conjunto. Este diseño asegura que se desarrollen potenciales constantes en la superficie interna de la membrana de vidrio y en el elemento de referencia interno. Cuando el conjunto electródico se introduce en una solución de pH 7, la suma de estos potenciales fijos compensa aproximadamente la tensión o voltaje desarrollado en la superficie externa de la membrana de vidrio y el electrodo de referencia externo.

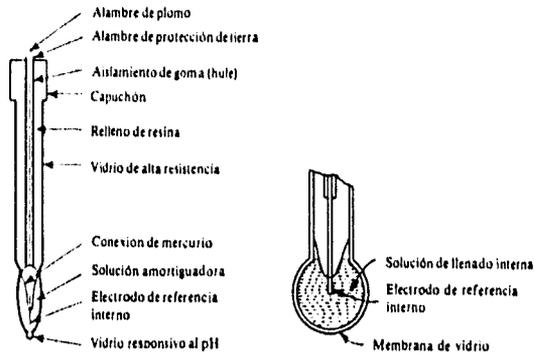


Fig. 3. Construcción de un electrodo de vidrio de respuesta al pH. ¹³

En un electrodo combinado los electrodos sensor de pH y de referencia están integrados en una misma unidad Fig. 4.

En los electrodos de vidrio que responden al pH, la durabilidad química está relacionada estrechamente con la resistencia eléctrica. Los llamados electrodos de vidrio universales tienen una resistencia eléctrica de aproximadamente 100 MΩ a 25 °C, lo que permite su uso hasta temperaturas de 0 °C, donde la resistencia aumenta aproximadamente 1000 MΩ. La membrana gruesa y resistente puede soportar los tratos rudos de ciertas aplicaciones industriales. Las membranas de vidrio exhiben una respuesta rápida sobre todo en el intervalo de 0-14 del pH; el intervalo de temperatura es -5-110 °C. Sin embargo, *no se recomiendan para un uso*

constante en soluciones con valores de pH muy altos o muy bajos, debido a que se acorta la vida del electrodo.

Para mediciones prolongadas a valores de pH extremos, se debe usar un electrodo de vidrio de alcance total y pH elevado. Este tipo de electrodo tiene una durabilidad química superior, pero en cambio presenta un incremento de cuatro veces en la resistencia eléctrica y el correspondiente incremento del límite inferior de temperatura a 10 °C. Esta es la membrana de vidrio a seleccionar cuando se realizan mediciones en soluciones con alto contenido de metales alcalinos y valores altos de pH.

Un electrodo de vidrio exhibe un respuesta razonablemente rápida a cambios de pH rápidos y amplios en soluciones amortiguadas. Sin embargo, en soluciones no amortiguadas o deficientemente amortiguadas se obtienen lecturas válidas con más lentitud, particularmente cuando se cambia a éstas a partir de soluciones amortiguadas, como ocurre después de una estandarización y una calibración. El electrodo debe lavarse perfectamente con agua destilada después de cada medición, y enjuagarlo luego con diversas porciones de la siguiente solución de ensayo antes de realizar la lectura final. Las soluciones deficientemente amortiguadas deben agitarse con vigor durante la medición; de lo contrario, la capa de solución estancada en la interfase vidrio-solución tiende hacia la composición de la clase particular de vidrio responsivo al pH. Las suspensiones y el material coloidal deben quitarse de la superficie del vidrio con una gasa suave o tisú.

Los electrodos de vidrio comerciales se fabrican en una amplia variedad de tamaños y formas y para muchas aplicaciones especiales. Los electrodos con forma de jeringa o capilares requieren sólo de una o dos gotas de solución, o incluso de menos en trabajos a nivel ultramicro, mientras que otros penetran a través de sólidos suaves (como el cuero) o pastas. Un electrodo de tamaño normal funciona con un volumen de solución de 1-5 ml.

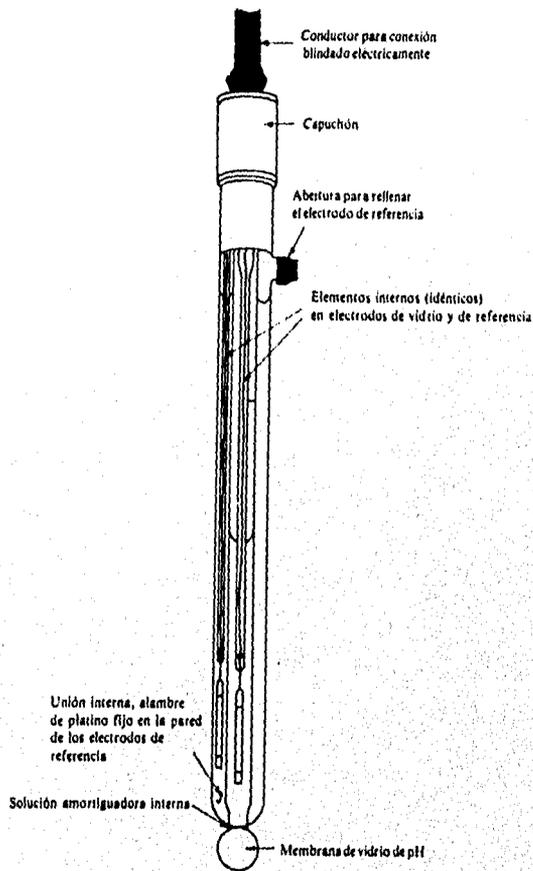


Fig. 4. Electrodo combinado pH/referencia. ¹³

Electrodos Selectivos de Iones

Un cierto número de electrodos selectivos de iones ocupan un lugar al lado del histórico electrodo de vidrio descrito en la sección precedente. *Desde el punto de vista analítico, los electrodos selectivos de iones son medios de medición casi ideales debido a su aptitud para vigilar selectivamente la actividad de ciertos iones en solución, tanto continua como no destructivamente.* En contraste con los electrodos indicadores directos usados en la potenciometría clásica, no intervienen reacciones de oxidación/reducción. En todos se tiene un proceso de intercambio iónico o un fenómeno relacionado, como complejación o precipitación, con los sitios activos en la superficie o en la capa hidratada de la membrana del electrodo. El potencial de un electrodo selectivo de iones está de hecho compuesto por dos o más contribuciones provenientes de los diferentes procesos en las interfases y en el seno del material de la membrana activa. Si ocurre una separación de cargas entre los iones presentes en una interfase, se genera una diferencia de potencial a través de la misma. El problema radica en encontrar una interfase cuya composición favorezca selectivamente un tipo iónico sobre todos los demás.

Los electrodos selectivos de iones miden actividades iónicas, la concentración termodinámicamente efectiva del ion libre. En soluciones diluidas la actividad del ion generalmente se aproxima a la concentración iónica. Las mediciones de actividad son muy útiles porque las actividades de los iones determinan velocidades de reacción y equilibrios químicos. Por ejemplo, las

actividades son parámetros importantes para predecir velocidades de corrosión, magnitudes de precipitación, formación de complejos, conductividades de soluciones, eficiencia de las soluciones usadas en los baños de decapado y electrodeposición de metales, y en efectos fisiológicos de los iones en líquidos biológicos.

Las membranas sensoras son de tres tipos, de acuerdo con el material que están constituidas: vidrio, estado sólido y matriz sólida (intercambio iónico líquido). Los electrodos sensores de gases y los electrodos biocatalíticos son, simplemente, diseños especiales que incorporan alguno de estos tres tipos de membrana en su sistema. Algunos avances recientes en el diseño de sensores se describen en la obra de Czaban⁸.

Métodos de Evaluación de la Actividad Iónica

La técnica de medición directa requiere de una sola lectura de FEM en la solución: muestra. La lectura en milivolts de la muestra, obtenida mediante un milivoltímetro para pH de escala expandida, se compara con una curva de calibración previamente elaborada, o con la concentración (o actividad) leída directamente de la escala de un medidor específico de iones calibrado. Dependiendo del factor requerido, los procedimientos de calibración deben usar soluciones de actividad o concentración conocida. Para valores de 10^{-3} a 10^{-4} M los dos factores son prácticamente indistinguibles. Las mediciones directas son útiles cuando las muestras son esencialmente soluciones puras del ion a

determinar, o bien, tienen fuerzas iónicas totales relativamente altas y constantes. A fin de eliminar los efectos causados por las variaciones de la fuerza iónica total, pueden ajustarse las fuerzas iónicas de la solución de la muestra y de las soluciones utilizadas para la calibración añadiendo grandes cantidades de iones no interferentes.

Una aproximación similar a la definición operacional de pH puede aplicarse al problema de medir las actividades de otros iones en solución. Bates y Alfenaar⁸ han determinado valores estándares de referencia para pNa y pCl en soluciones de cloruro sódico, pCa en soluciones de cloruro de calcio, y pF en soluciones de fluoruro sódico.

En el método de las adiciones (o sustracciones) estándar, la concentración de una muestra iónica específica se estima observando el cambio en el potencial de electrodo cuando se realiza un incremento (o decremento) conocido en la concentración del ion en la muestra. Este procedimiento no requiere la elaboración de una curva de calibración ni la calibración de escalas logarítmicas con adiciones estándar. El ion se añade a la solución de ensayo en una cantidad conocida que cambia la concentración total en una cantidad dada ΔC , pero que no cambia la fuerza iónica total apreciablemente ni la fracción de la concentración total que está libre. Por consiguiente, la lectura inicial se realiza en una muestra C_1 y la respuesta del electrodo es:

$$E_1 = \epsilon + S \log (\gamma_1 C_1) \quad (12)$$

Después de la adición incremental

$$E_2 = \varepsilon + S \log (\gamma_1 (C_1 + \Delta C)) \quad (13)$$

Combinando ecuaciones se obtiene

$$\Delta E = E_2 - E_1 = S \log \frac{C_1 + \Delta C}{C_1} \quad (14)$$

donde S es el factor de pendiente, o la pendiente FEM/pC. Los métodos de adición o sustracción conocidos son particularmente útiles para muestras con una elevada fuerza iónica total desconocida. Cuando la especie que se mide es especialmente inestable, la sustracción conocida se prefiere a la adición conocida.

Interferencias

Interferencias Químicas

Las interferencias químicas se presentan cuando algún componente de la muestra evita que el ion de interés pueda ser detectado por el sensor. Por ejemplo, un electrodo de fluoruros puede detectar únicamente iones fluoruro. Sin embargo, en una solución ácida, el ion fluoruro forma complejos con el ion hidrógeno y, por tanto, está enmascarado con respecto al detector. Los cationes que forman complejos estables con el fluoruro interfieren de igual manera. Aún más vigoroso es el efecto de un ion cianuro en contacto con una membrana mixta de halogenuro de

plata/sulfuro de plata. En este caso la reacción procede virtualmente hasta su totalidad con el consumo del halogenuro de la membrana.

Interferencias de Electrodo

Las interferencias debidas al electrodo se presentan cuando este responde a otros iones distintos del ion a determinar. En primera aproximación, el efecto de iones extraños en el potencial de electrodo puede ajustarse mediante una ecuación de Nikolsky ampliada:

$$E = \text{constante} + \frac{RT}{z_i F} \ln (a_i + \sum K_{ij} a_j^{(z_i/z_j)}) \quad (15)$$

donde a_i es la actividad del ion primario cuya carga es z_i , a_j es la actividad del ion interferente con carga z_j , y K_{ij} es la razón de selectividad característica de una membrana dada. Idealmente, con objeto de tener una interferencia mínima, la razón de selectividad debe ser muy pequeña o nula. El valor de la constante en la ecuación depende de la elección de los electrodos de referencia.

Las razones de selectividad pueden determinarse de diversas maneras. La forma más sencilla se muestra en la Fig. 5. Se realizan mediciones de potencial en soluciones con una actividad variable del ion a determinar en presencia de un nivel de fondo constante de las interferencias. La intersección de las extensiones de la línea de respuesta (pendiente) con la línea que delimita la meseta en la región de alta interferencia, define una actividad particular del ion primario, a_i . Esta actividad

particular se relaciona con la razón de selectividad mediante el segundo término entre corchetes de la ecuación 15.

$$a_i = K_{ij} a_j^{z_i/z_j} \quad (16)$$

donde a_j es el nivel de fondo constante de la interferencia. Conociendo las actividades de a_i y a_j es posible calcular la razón de selectividad.

En el método de las soluciones separadas se grafican por separado la respuesta del electrodo a varias concentraciones del ion a determinar y la respuesta del electrodo a las interferencias, como se muestra en la Fig. 6. Cuando son iguales las actividades primaria y de interferencia (línea vertical) así como z_i y z_j ,

$$\log K_{ij} = z_i \frac{E_2 - E_1}{0.0592} \quad (17)$$

O bien, para un potencial dado (línea horizontal),

$$\log a_i = \log (a_j K_{ij}) \quad (18)$$

y

$$K_{ij} = a_i / a_j \quad (19)$$

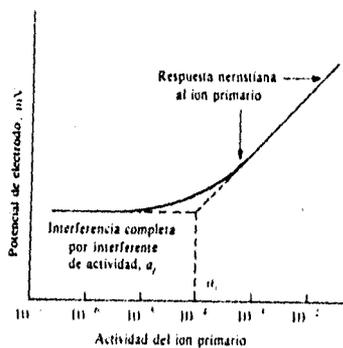


Fig. 5. Método para calcular razones de selectividad. ¹³

En un tercer método, se varía la actividad del ion interferente manteniendo constante el nivel del ion primario. La actividad de interferencia se determina a partir de la intersección, como se muestra en la Fig. 7. Este procedimiento se utiliza ampliamente para conocer la interferencia del ion hidrógeno. La razón de selectividad es:

$$K_{MH} = \frac{a_{(M^{+})}}{(a_{(H^{+})})^2} \quad (20)$$

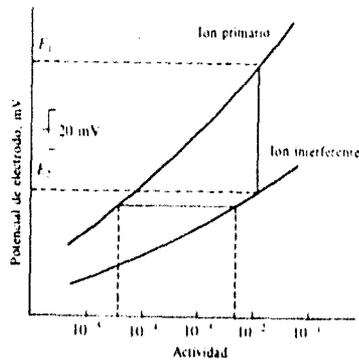


Fig. 6. Ilustración de una respuesta de electrodo con soluciones separadas, usado para el ion primario y el ion interferente. ¹³

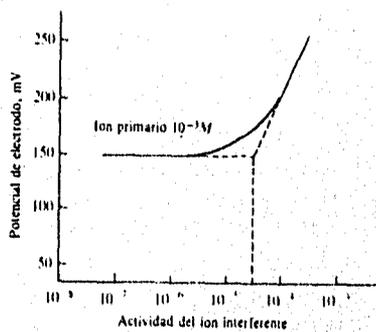


Fig. 7. Respuesta de un electrodo selectivo de iones en solución del ion primario y actividades variables de una interferencia. ¹³

El mecanismo de interferencia que ocurre en los electrodos de cristal es distinto y requiere de otro método para expresar el coeficiente de selectividad. Las reacciones en la superficie pueden convertir alguno de los componentes de la membrana sólida en un segundo compuesto insoluble. En consecuencia, la membrana pierde sensibilidad respecto al ion que se determina. Por ejemplo, el ion tiocianato puede interferir en las mediciones del ion bromuro si se lleva a cabo la reacción.



lo cual ocurrirá si la relación entre la actividad del ion tiocianato y la actividad del ion bromuro excede el valor de la relación entre los productos de solubilidad del tiocianato de plata y el bromuro de plata, es decir,

$$\frac{1}{k_i} = \frac{a_{\text{SCN}}}{a_{\text{Br}}} = \frac{1.00 \times 10^{-12}}{5.0 \times 10^{-13}} = 2.0 \quad (21)$$

La no obtención de una respuesta esperada (pendiente) también ocurre cuando la concentración de una solución de ensayo diluida se aproxima a la solubilidad del material que constituye la membrana.

Titulaciones potenciométricas

Cuando se tiene interés en medir los cambios de FEM de una celda que ocurren como consecuencia de la adición de un titulante de concentración conocida

a la solución de ensayo, se requieren técnicas menos rigurosas. El equipo necesario para llevar a cabo una titulación potenciométrica se muestra en la Fig. 8. El método puede aplicarse a cualquier reacción titulométrica para la cual se dispone de un electrodo indicador que permita seguir la actividad de al menos una de las sustancias involucradas. El hecho de que el equilibrio sea reproducible es de poca importancia. Los requisitos para los electrodos de referencia son menos severos. En contraste con las mediciones potenciométricas directas, las titulaciones con potenciometría generalmente ofrecen una mayor precisión y exactitud. La exactitud se ve incrementada debido a que se usen potenciales medidos para detectar los cambios rápidos en la actividad que ocurren en el punto de equivalencia de una titulación. Por lo general, esta rapidez de variación de la FEM es considerablemente mayor que la pendiente de respuesta, la cual limita la precisión en la potenciometría directa. Además, lo que interesa en una valoración potenciométrica es el cambio de FEM en función del volumen, y no el valor absoluto de la FEM. Por consiguiente, se minimiza la influencia de los potenciales de unión líquida y los coeficientes de actividad.

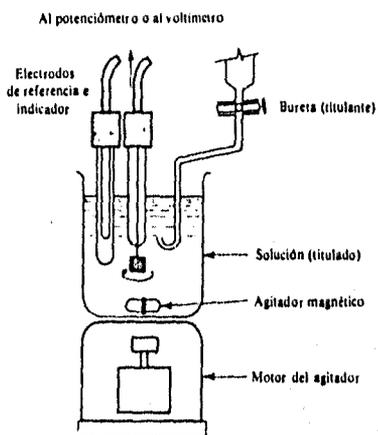


Fig. 8. Equipo para titulaciones potenciométricas. ¹³

Localización del Punto de equivalencia

El problema más crítico en una titulación es el reconocimiento del punto en el cual las cantidades de las especies reaccionantes están presentes en cantidades equivalentes: *el punto de equivalencia*. La curva de titulación puede seguirse punto por punto, localizando como ordenadas de una gráfica los valores de la FEM de la celda, y como abscisas los valores de volumen correspondiente de titulante añadido. Las adiciones de titulante deben ser los incrementos más pequeños que

se puedan medir con exactitud y que proporcionen una adecuada densidad de puntos, en particular en la vecindad del punto de equivalencia. En el transcurso de la titulación, la FEM de la celda varía gradualmente; sin embargo, en la proximidad del punto de equivalencia la FEM de la celda cambia abruptamente. El problema en general es detectar este cambio brusco de la FEM de la celda que ocurre en la vecindad del punto de equivalencia. Dicho punto puede ser determinado como se establece en los textos de química analítica. Generalmente el analista debe conformarse con encontrar un punto con reproducibilidad, tan cercano como sea posible al punto de equivalencia, en el cual la titulación se pueda considerar como completa: el punto final. Por inspección, el punto final puede hallarse a partir del punto de inflexión de la curva de titulación. Tal es el punto que corresponde a la rapidez de variación máxima de la FEM de la celda por unidad de volumen de titulante añadido (por lo general 0.05 ó 0.1 ml). La posibilidad de distinguir el punto final aumenta a medida que la reacción involucrada es más cuantitativa. Una vez que se ha establecido la FEM de la celda para una titulación dada, es posible utilizarla para indicar puntos finales subsecuentes de la misma reacción química.

En la vecindad inmediata del punto de equivalencia, la concentración del reactivo original se vuelve muy pequeña, y generalmente es imposible que el ion o los iones controlen el potencial del electrodo indicador. La FEM de la celda se vuelve inestable e indefinida debido a que el electrodo indicador deja de estar rodeado por las cantidades suficientes de cada especie electroactiva del par oxidante/reductor requerido. Generalmente, una o dos gotas del titulante bastarán

para hacer avanzar la titulación y sobrepasar el punto de equivalencia, hasta llegar a una región estabilizada por la especie electroactiva del titulante. Sin embargo, las soluciones más diluidas que 10^{-3} M generalmente no dan puntos finales satisfactorios. Esta es una limitación de las titulaciones potenciométricas.

El punto final se puede localizar con mayor precisión a partir de las curvas de la primera o segunda derivadas. Aun cuando cualesquiera de estos dos métodos para seleccionar el punto final es muy laborioso de realizar manualmente para cada titulación, la determinación de derivadas, puntos de inflexión y puntos de equivalencia se vuelve posible con los algoritmos apropiados de "software".

Tituladores Automáticos

Una titulación completa puede realizarse automáticamente mediante tituladores equipados con microcomputadoras y convertidores analógico-digitales, y haciendo uso de un "software" o programa especialmente elaborado para ello. Motores dosificadores digitalmente controlados permiten un control preciso de la adición del titulante. Una unidad totalmente automática acepta muestras en serie colocadas en un carrusel portamuestras. Después de cada titulación, el portamuestra gira, coloca la muestra siguiente bajo el conjunto electrodico, y acciona el conmutador de titulación. Este tipo de instrumentación es ideal para realizar análisis múltiples en los cuales el procedimiento analítico fundamental no varía, como es el caso de una situación de control de calidad.

Los tituladores automáticos también pueden usarse para medir el volumen de titulante requerido para mantener al electrodo indicador en un valor de potencial constante. El volumen añadido es graficado automáticamente en función del tiempo, convirtiéndose en información útil para estudios cinéticos. Debido a que muchas reacciones enzimáticas liberan o consumen iones hidrógeno, la cantidad de ácido o base requerida para mantener constante el pH en función del tiempo proporciona una medida de la actividad enzimática.

PARTE EXPERIMENTAL

Estrategia General de Trabajo

- 1.-Construcción del sistema posai-316 (película de óxido sobre acero inoxidable 316) mediante tratamiento químico.
- 2.-Determinación del comportamiento $E=f(\text{pH})$ del posai-316 en medio acuoso como sistema de control.
- 3.-Determinación del comportamiento $E=f(\text{pH})$ del posai-316 en diferentes medios amortiguadores adecuados en el acetonitrilo.
- 4.-Calibración con respecto al pH en acetonitrilo determinado espectrofotométricamente ($E=f(\text{pH})$), en AN a 410 nm) mediante un indicador de Hammet (o-nitroanilina).

5.-Obtención de las curvas de monitoreo experimental del potencial para seguir una operación química de valoración ácido-base en el acetonitrilo.

6.-Determinar el comportamiento voltamperométrico del posai-316 usada como indicador de H⁺.

Material

Vaso de p.p. 250 ml

Tubos de ensayo

Vaso de p.p. de 25 ml

Espátula

Pinzas de tres dedos

Bureta de 25 ml con pinzas

Soporte

Pizeta

Pipeta volumétrica de 10 ml

Propipeta

Agitador magnético con barra de agitación

Vidrio de reloj

Pipeta de 5 ml graduada

Parrilla de calentamiento

Balanza analítica

pH-metro modelo LS de Sargent Welch

Espectrofotómetro marca Spectronic 20 con dos celdas
Matraz aforado de 10 ml
Pipeta Pasteur
Conexiones eléctricas
Alambre de acero inoxidable 316
Micropipeta de 100 microlitros
Alambre de plata
Alambre de oro
Electrodo combinado de vidrio
Potenciostato/Galvanostato Tacussel electrónico
Celda para voltamperometría
"software" para voltamperometría

Sustancias y Reactivos

Sustancias:

ácido clorhídrico 0.1 M

Hidróxido de sodio 0.1 M

Hidróxido de sodio 0.001 M

Acetona

Agua destilada

Reactivos grado analítico:

Acetonitrilo (en frasco sellado con septum y de contenido de agua menor a 0.005 %)

o -nitroanilina

ác. perclórico

ác. sulfúrico

ác. metanosulfónico

ác. oxálico

ác. salicílico

ác. benzóico

Anhídrido acético

Metanosulfonato de sodio

Oxalato de sodio

Salicilato monoácido de sodio

Benzoato de sodio

Oxido de cromo (III)

Nitrato de plata

Experimentación

1.-Construcción del sistema posal-316 mediante tratamiento químico.

1.1.-Técnica experimental ^{1,2 y 12}

5 cm de un alambre de acero inoxidable de longitud total de 7 cm se colocan dentro de una solución de CrO_3 2.5 M en H_2SO_4 5 M., este sistema se mantiene a una temperatura entre 75 y 80 °C durante 90 minutos. Ver Fig. 9. El sistema obtenido se enjuaga con agua destilada y se utiliza como electrodo indicador de E y pH en soluciones amortiguadoras de pH.

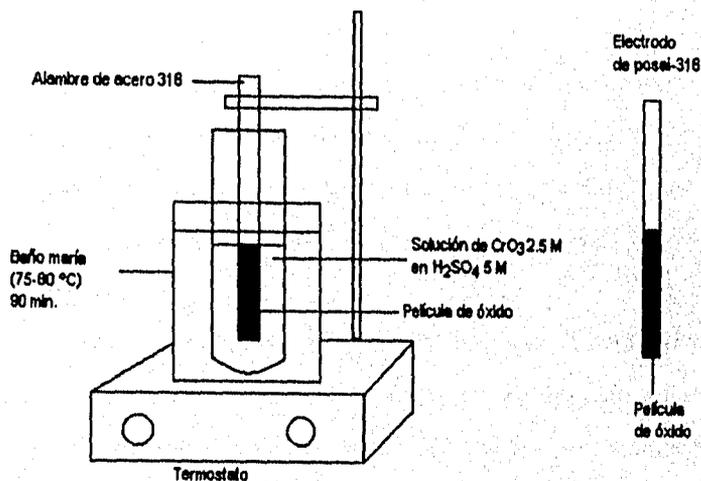


Fig. 9 Disposición del equipo para preparar el posal-316 mediante tratamiento químico.

1.2.-Preparación de sustancias

Para preparar una solución de CrO_3 2.5 M en H_2SO_4 5 M., se miden 2.665 ml de H_2SO_4 conc. y se lleva al aforo de 10 ml con agua destilada. A la solución anterior se adicionan 2.5 g de CrO_3 .

2.-Determinación del comportamiento $\text{pH}=\text{f}(\text{Vol})$ del posai-316 en medio acuoso como sistema de control.

2.1.-Acoplamiento de dos posai-316. Uno como electrodo indicador y otro como electrodo de referencia.¹²

El electrodo indicador es simplemente el alambre de acero 316 con su respectiva película de óxido (posai-316), éste electrodo debe exponer únicamente la película de óxido (1 ó 2 cm) en la solución en la cual se va a realizar la medición de E o pH. Para poder aislar el resto del alambre se usa cinta de teflón.

El electrodo de referencia es otro posai-316 sumergido en una solución de hidróxido de sodio con $\text{pH}= 11.2$ en un compartimento separado. De igual forma que el electrodo indicador, éste electrodo de referencia debe exponer únicamente la película de óxido (5 cm) en la solución usada como referencia. Se sugiere la disposición mostrada en la Fig. 10.

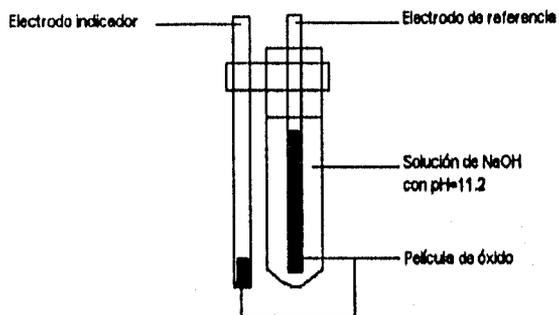


Fig. 10 Representación de un sistema posai-316 acoplado

2.2.-Preparación de soluciones

2.2.1.-Preparación de NaOH=0.001 M . Usada en el electrodo de referencia.

Se pesan 0.001 g de hidróxido de sodio en escamas y se lleva al aforo de 25 ml con agua destilada. Se disuelven perfectamente y se toma lo necesario para que el electrodo de posai-316 quede inmerso en dicha solución y en un compartimento por separado.

2.2.2.-Preparación de NaOH=0.1M. Usada en las valoraciones ácido-base en medio acuoso.

a).-Se pesan 4.0 g de hidróxido de sodio en escamas y se lleva al aforo de 1000 ml con agua destilada. Se disuelve perfectamente.

b).-Para preparar una solución de $\text{HCl}=0.1 \text{ M}$ se miden 3.08 ml de ácido clorhídrico concentrado y se lleva al aforo de 1000 ml con agua destilada.

2.3.-Comportamiento $E=f(\text{pH})$ del posai-316 en medio acuoso

a).-Se realiza una valoración de $\text{HCl}=0.1 \text{ M}$ con $\text{NaOH}=0.1 \text{ M}$ usando el electrodo de vidrio combinado de calomelano . A 10 ml de HCl se le adicionan 20 ml de agua destilada y se somete a agitación. Mediante una bureta se adicionan alícuotas de 0.5 ml de NaOH midiendo el pH entre cada adición. El pH-metro se calibra antes de empezar la valoración con una solución reguladora de $\text{pH}=7.0$ con la perilla "intercept", y con una solución reguladora de $\text{pH}=4.2$ con la perilla "slope". El potenciómetro se calibra manualmente para tomar lecturas de potencial cortocircuitando las puntas del potenciómetro correspondientes al electrodo indicador y de referencia. Se mide también el ΔE entre cada adición del valorante.

Esta valoración se realiza por triplicado.

b).-A 10 ml de $\text{HCl}=0.1 \text{ M}$ se le adicionan 20 ml de agua destilada y se somete a agitación. Mediante una bureta se adicionan alícuotas de 0.5 ml de $\text{NaOH}=0.1 \text{ M}$ midiendo entre cada adición el pH de la solución con un electrodo de

posai-316 como indicador y un electrodo de posai-316 en hidróxido de sodio 10^{-3} M en un compartimento separado como electrodo de referencia, ver Fig. 11.

El pH-metro se calibra con una solución amortiguadora de pH=7.0 con la perilla "intercept" y con una solución amortiguadora de pH=4.2 con la perilla "slope". Se toman lecturas del potencial entre cada adición de valorante.

Esta valoración se realiza por quintuplicado.

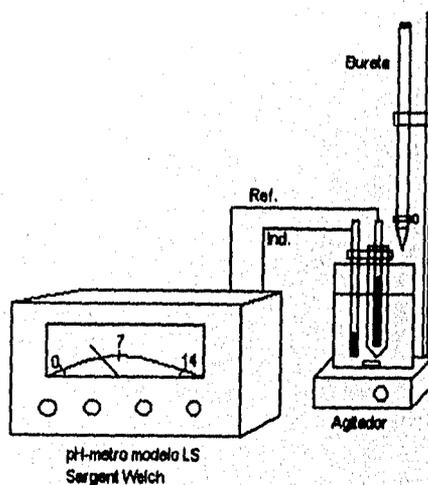


Fig. 11. Disposición del equipo para la valoración ácido-base (medio acuoso).

2.4.-Resultados

Se muestra la gráfica obtenida para un electrodo de posai-316 en medio acuoso. HCl 0.1 F por NaOH 0.1 F con $V_0 = 10$ ml.

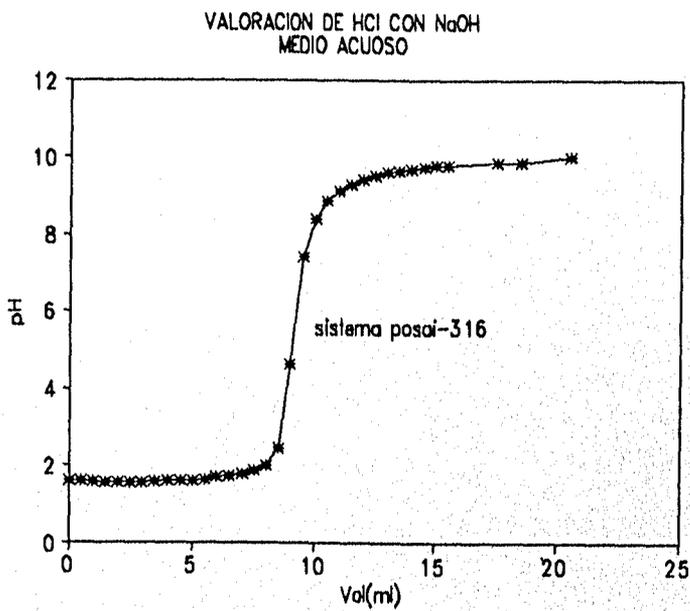


Fig. 12. Gráfica experimental $pH=f(vol)$ para el sistema posai-316 en medio acuoso.

En la siguiente gráfica se muestra el comportamiento $E=f(\text{pH})$ aceptablemente lineal del sistema posai-316 en medio acuoso para una valoración de HCl 0.1 F con NaOH 0.1 F con un $V_0 = 10$ ml.

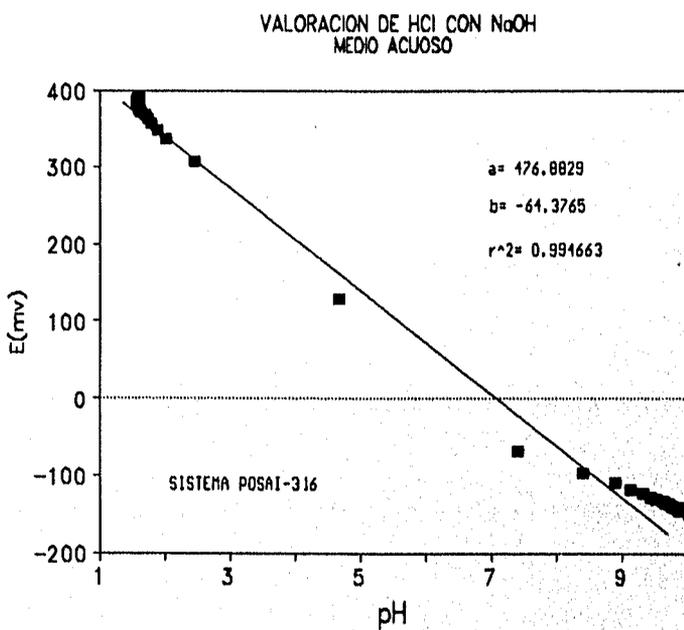


Fig. 12a. Gráfica experimental $E=f(\text{pH})$ para el sistema posai-316 en agua.

3.-Comportamiento $E=f(\text{pH})$ del posai-316 en diferentes medios amortiguados adecuados en el acetonitrilo.

3.1.-Preparación del sistema posai-316

Se usa un posai-316 como electrodo indicador, y como electrodo de referencia se usa un alambre de plata inmerso en una solución de AgNO_3 0.01 M en un compartimento separado. Se prefiere esta referencia, ya que es la que tiene un mejor comportamiento en el acetonitrilo, no así el posai-316 inmerso en una solución saturada de benzoato de sodio aproximadamente 0.001 M en acetonitrilo que en un principio era la propuesta a usar como electrodo de referencia. La disposición del sistema queda como en la Fig. 10.

3.2.-Medición de $E=f(\text{pH})$ en diferentes amortiguadores adecuados en el acetonitrilo.

Se colocan cada uno de los siguientes amortiguadores propuestos en la literatura:¹¹

1.-ác. metanosulfónico/metanosulfonato de sodio	pH=6.84
2.-ác. oxálico/oxalato de sodio	pH=11.25
3.-ác. salicílico/salicilato monoácido de sodio	pH=15.25
4.-ác. benzóico/benzoato de sodio	pH=17.17

en un vaso de p.p. de 50 ml. Se coloca el sistema posai-316 formado por una posai-316 como indicador y como referencia un electrodo de Ag/AgNO_3 en AN de manera que quede dicho sistema inmerso en la solución a medir. El sistema se conecta adecuadamente al potenciómetro. Ver Fig. 13, y se mide el potencial $E(\text{mV})$ de cada uno de los amortiguadores antes citados.

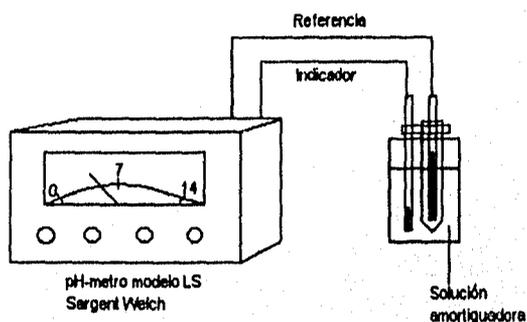


Fig.13 Esquema para la medición del potencial mediante un potenciómetro modelo LS de Sargent-Weich.

La preparación de los amortiguadores se realiza de la siguiente manera:

a).-ác. metanosulfónico/metanosulfonato de sodio

Se miden 32.44 μ l de ác. metanosulfónico y se mezclan con 59.045 mg de metanosulfonato de sodio, se lleva al aforo de 5 ml con acetonitrilo y se agita perfectamente.

b).-ác. oxálico/oxalato de sodio

Se pesan 125.07 mg de ác. oxálico y 67 mg de oxalato de sodio, se mezclan y se lleva al aforo de 5 ml con acetonitrilo. Se agita perfectamente.

c).-ác. salicílico/salicilato monoácido de sodio

Se pesan 69.062 mg de ác. salicílico y 80.062 mg de salicilato monoácido de sodio, se mezclan y se lleva al aforo de 5 ml con acetonitrilo. Se agita perfectamente.

d).-ác. benzóico/benzoato de sodio

Se pesan 61.06 mg de ác. benzóico y 72.06 mg de benzoato de sodio, se mezclan y se lleva al aforo de 5 ml con acetonitrilo. Se agita perfectamente y se deja reposar.

Las soluciones amortiguadoras anteriores están calculadas evidentemente para preparar 5 ml de mezcla correspondiente a 0.1 mmol/ml. Se usan recipientes de 20 ml con tapa y se almacenan preferentemente dentro de un refrigerador.

3.4.-Resultados

La diferencia de potencial medida para estos amortiguadores se muestra en la siguiente tabla:

Amortiguador	pH	E(mV)
1	6.84	382
2	11.25	339
3	15.25	-28
4	17.17	-145

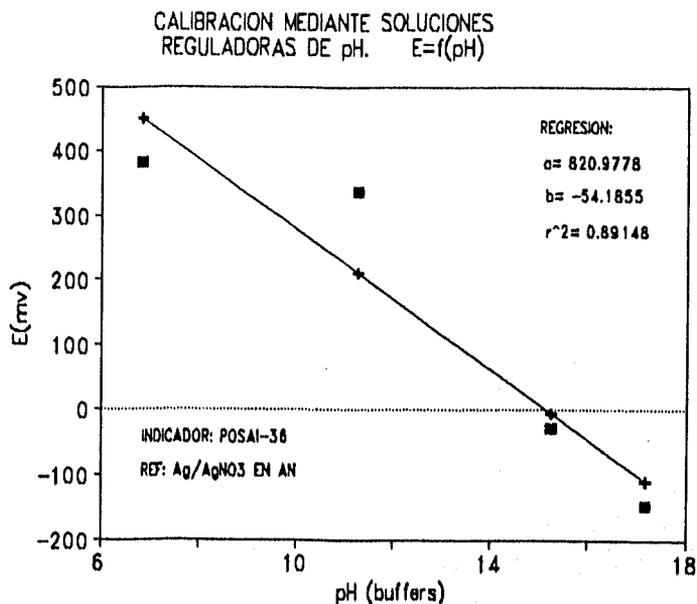


Fig. 14. Gráfica $E=f(\text{pH})$ para diferentes amortiguadores en el acetonitrilo

4.-Calibración con respecto al pH en acetonitrilo mediante un indicador de Hammet.

4.1.-Técnica experimental

A 10 ml de una disolución de o-nitroanilina (indicador de Hammet) de concentración 0.01 mM se le adicionan alícuotas de 100 μl de ácido perclórico 0.5 F hasta un total de 20 adiciones. Se mide el potencial usando como electrodo indicador un posai-316 y como electrodo de referencia Ag/AgNO₃ en acetonitrilo. Al

mismo tiempo se mide la absorbancia a 410 nm (leída contra acetónitrilo como blanco). Ver Fig. 15. Con el valor de la absorbancia se calcula el pH del medio con la ecuación que relaciona el pKa del par o-nitroanilinio/o-nitroanilina y la absorbancia de la forma básica del indicador. A la longitud de onda de trabajo la absorptividad molar de la especie ácida es cero.

La ecuación empleada para el cálculo del pH es : "

$$\text{pH} = 4.85 + \log \frac{A}{A_0 - A} \quad (22)$$

donde A_0 es la absorbancia de la disolución de la o-nitroanilina en el medio de reacción.

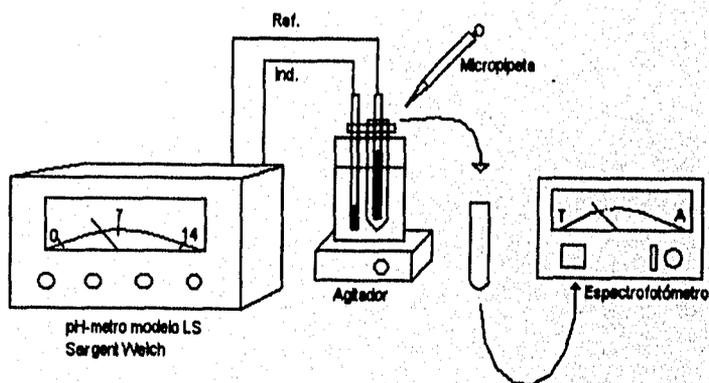


Fig.15 Disposición del equipo usado para la curva de calibración respecto al pH, determinado espectrofotómicamente. En cada medición de absorbancia se mide el potencial de la celda.

4.2.-Preparación de sustancias.

a).-Se pesan 13.813 μg de o-nitroanilina y se lleva al aforo de 10 ml con acetonitrilo para obtener una solución de 1×10^{-5} M. Esta solución se utiliza como blanco.

b).-Para obtener 10 ml de ácido perclórico, se miden 430 μl de HClO_4 concentrado y se adicionan 7 ml de acetonitrilo. Enseguida se agregan 1.2 ml de anhídrido acético y se lleva al aforo de 10 ml con acetonitrilo y se mezcla perfectamente. Es muy importante seguir el orden antes mencionado, ya que si no se hace el acetonitrilo se quema con el ác. perclórico.

El anhídrido acético se adiciona para neutralizar el agua del ác. perclórico concentrado (el ác. acético generado es muy débil en el acetonitrilo).

4.3.-Resultados y comentarios

CALIBRACION RESPECTO AL pH EN
ACETONITRILLO CON ESPECTROFOTOMETRO

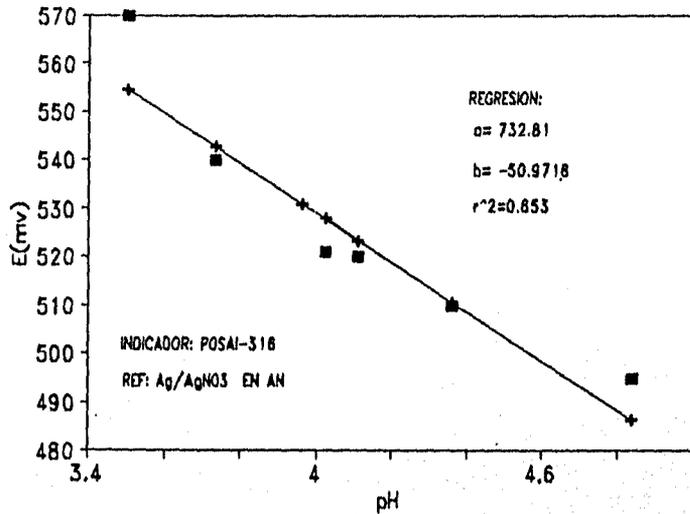


Fig. 16. Gráfica $E=f(\text{pH})$ en el acetónitrilo a 410 nm usando un indicador de Hammet. (o-nitroanilina)

Se observa un comportamiento aceptablemente lineal para este tipo de experimentos ($r^2=0.853$) y aceptablemente nernstiano ($b= 50.9718$; 85 % de eficiencia).

5.-Curva de monitoreo experimental del potencial de una valoración ácido-base en el acetónitrilo.

5.1.-Técnica experimental

Se ponen 5 ml de benzoato de sodio 0.1 M en un vaso de p.p. de 10 ml y se adicionan alícuotas de 100 μ l de HClO_4 hasta un total de 20 adiciones. Se mantiene el sistema con agitación constante y se mide el potencial de la celda entre cada adición con un electrodo indicador de posai-318 y un electrodo de referencia de Ag/AgNO_3 en acetonitrilo. Ver Fig.17.

Se realizó esta valoración por quintuplicado.

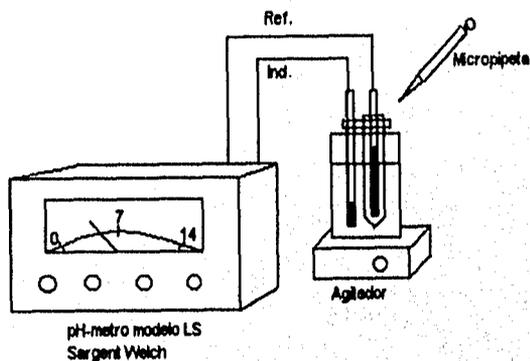


Fig. 17 Disposición del equipo para la valoración ácido-base en el acetonitrilo

5.2.-Resultados y comentarios

VALORACIÓN DE BENZOATO DE SODIO EN AN
CON HClO₄ EN AN. pH=f(vol)

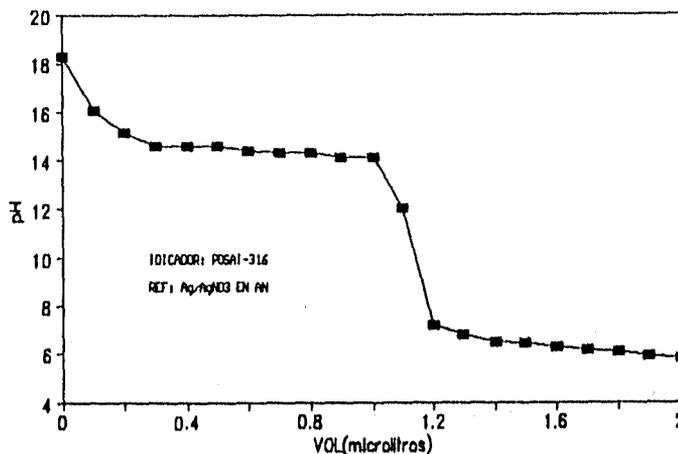


Fig. 18 Valoración ácido-base en acetonitrilo pH=f(x).

Se observa que la curva se define muy aceptablemente.

6.-Comportamiento voltamperométrico de la interfase usada como indicador de H⁺ (posai-316).

Con el fin de aportar elementos preliminares del comportamiento electroquímico del posai-316, se realiza el trazo de los voltamperogramas en regimen difusivo puro de este electrodo en los amortiguadores usados.

6.1.-Técnica experimental

A cada uno de los amortiguadores usados en el punto número tres, se le impone un potencial mediante un potencióstato/galvanostato y se registra la corriente generada por el sistema en un equipo computarizado con el "software" adecuado.

Para esto, se utiliza una celda para voltamperometría en la cual se colocan las sustancias problema, usando como electrodo indicador o de trabajo un posal-316, como electrodo de referencia Ag/AgNO_3 en acetonitrilo en un compartimento separado y como electrodo auxiliar un alambre de oro. En dicha celda, previo enjuague con acetona se van colocando cada uno de los amortiguadores y se le aplica un potencial dentro de un intervalo adecuado (barido). Entre cada medición los electrodos se enjuagan también con acetona. La corriente que se genera del sistema se va registrando mediante un sistema de cómputo acoplado al potencióstato/galvanostato y a la celda de trabajo.

Los intervalos de potencial impuesto para cada amortiguador son los siguientes:

pH	potencial impuesto(mV)
6.84	de 1000 a -1000
11.25	de 1000 a -2000
15.25	de 1000 a -2500
17.17	de 1000 a -2500

Se realizaron 5 voltamperogramas por cada amortiguador.

6.2.-Resultados y comentarios

Los voltamperogramas obtenidos se muestran en las figuras 19, 20, 21, 22 y

23.

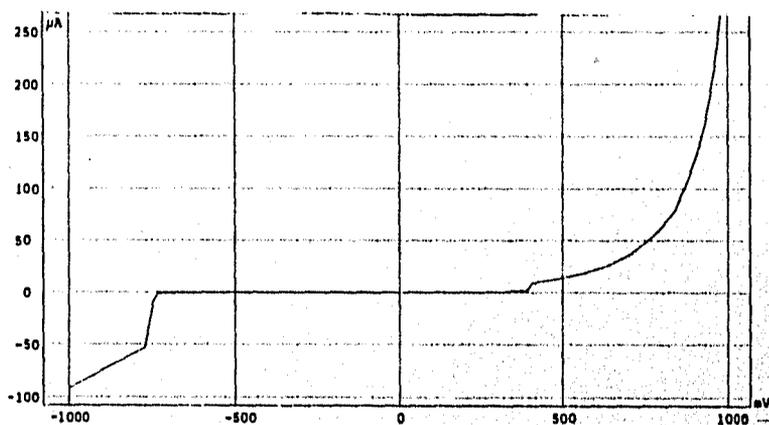


Fig. 19 Voltamperograma para ác. metanosulfónico/metanosulfonato de sodio en acetonitrilo de $pH= 6.84$ en presencia de TBAP 0,1 F. Se uso como electrodo indicador al electrodo de posai-316, como electrodo de referencia $Ag/AgNO_3$ en A.N. y Oro como electrodo auxiliar.

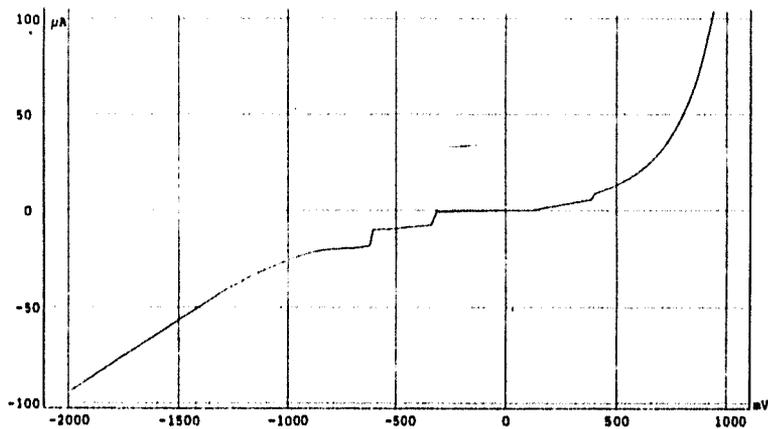


Fig. 20. Voltamperograma para ác. oxálico/oxalato de sodio en acetonitrilo de pH=11.25 en presencia de TBAP 0.1 F . Se usa como electrodo indicador, posai-316, como referencia, Ag/AgNO₃ en A.N. y Oro como electrodo auxiliar.

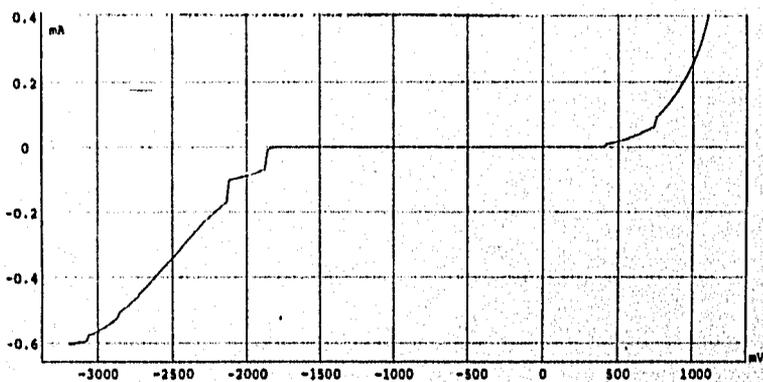


Fig. 21. Voltamperograma para ác. salicílico/salicilato monoácido de sodio en acetonitrilo de pH=15.25 en presencia de TBAP 0.1 F. Se usan mismos electrodos.

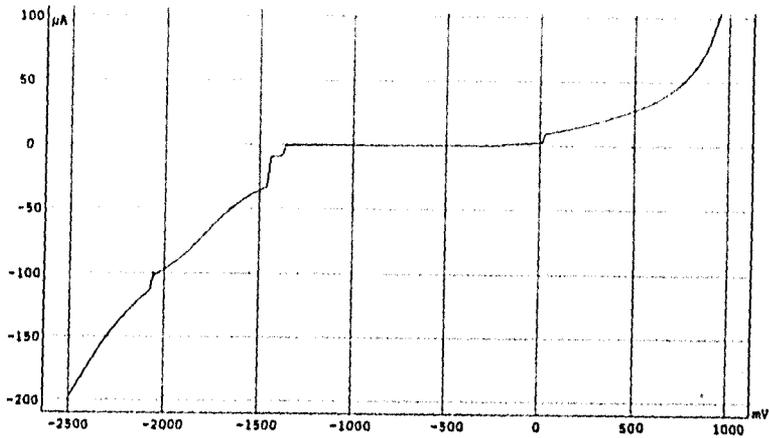


Fig. 22. Voltamperograma para ác. benzóico/benzoato de sodio en acetoniitrilo de pH=17.17 en presencia de TBAP 0.1 F. se usan los mismos electrodos.

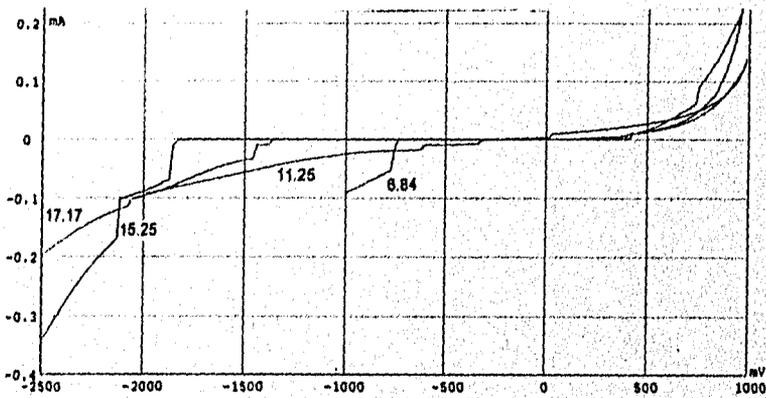


Fig. 23. Voltamperograma acoplado los diferentes amortiguadores usados.

Se observa claramente que la corriente de reducción (asociada al nivel de acidez) presenta una tendencia de desplazamiento catódico con un incremento en el pH, como ocurre para los electrodos indicadores en agua.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

1.-El electrodo formado por una película de óxido sobre acero inoxidable 316 mediante tratamiento químico efectivamente presenta un comportamiento nernstiano en el acetonitrilo.

2.-Se recomienda usar el electrodo de posal-316 como electrodo indicador en el acetonitrilo.

3.-Se recomienda usar como electrodo de referencia el de Ag/AgNO_3 en acetonitrilo, ya que con éste electrodo se obtienen mejores resultados que el electrodo de referencia de posal-316 en benzoato de sodio en acetonitrilo propuesto inicialmente.

4.-El electrodo de posal-316 una vez calibrado permite determinar el pH en el acetonitrilo durante experimentos electroquímicos por la medición de potencial, facilitando el trabajo experimental electroanalítico.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

5.-La obtención de un electrodo de posai-316 por tratamiento químico es relativamente fácil, económico y de gran durabilidad.

6.-Se recomienda reproducir los resultados presentados en este trabajo con el fin de hacer un estudio estadístico y evaluar la relación entre el espesor de la película generada y el tiempo de vida útil del sistema posai-316 en el acetonitrilo como primer modelo de disolvente no acuoso.

APENDICE I

TABLA DE DATOS DEL COMPORTAMIENTO $pH=f(Vol)$ del posni-316 en medio acuoso
 Para una valoración de HCl 0.1 F con NaOH 0.1 F. Con $V_0=10$ ml.

Vol(ml)	pH		E(mv)	E(mv)corr
0	1.6	3.25	375	399.762
0.5	1.6	3.25	375	399.762
1	1.57	3.22	378	401.2981
1.5	1.55	3.22	378	402.3256
2	1.55	3.21	379	402.3256
2.5	1.55	3.21	379	402.3256
3	1.55	3.21	379	402.3256
3.5	1.58	3.22	378	400.7814
4	1.6	3.22	378	399.762
4.5	1.6	3.25	376	399.762
5	1.6	3.29	371	399.762
5.5	1.82	3.3	370	398.7226
6	1.7	3.31	369	394.6047
6.5	1.73	3.32	368	393.0605
7	1.79	3.39	361	389.9722
7.5	1.89	3.42	358	384.825
8	2.01	3.52	348	378.8483
8.5	2.46	3.8	320	356.0004
9	4.85	5.2	180	242.7611
9.5	7.4	7	0	101.212
10	8.4	7.69	-69	49.73964
10.5	8.88	7.95	-95	25.03289
11	9.11	8.1	-110	13.19424
11.5	9.3	8.21	-121	3.41448
12	9.42	8.3	-130	-2.76221
12.5	9.51	8.39	-139	-7.39472
13	9.6	8.4	-140	-12.0272
13.5	9.65	8.49	-149	-14.6009
14	9.7	8.5	-150	-17.1745
14.5	9.75	8.52	-152	-19.7481
15	9.76	8.55	-155	-21.2923
15.5	9.8	8.56	-156	-22.3217
17.5	9.85	8.55	-155	-24.8953
18.5	9.85	8.59	-159	-24.8953
20.5	10	8.7	-170	-32.6162

Regression Output:

Constant	482.1076
Std. Err of Y Est	18.59328
R Squared	0.994633
No. of Observations	35
Degrees of Freedom	33
X Coefficient(s)	-51.4724
Std. Err of Coef.	0.658176

APENDICE 2
 TABLA DE DATOS DEL COMPORTAMIENTO $E=f(\text{pH})$ DEL POSAI-318
 EN DIFERENTES MEDIOS AMORTIGUADOS ADECUADOS EN EL ACETONITRILLO

SISTEMA: INDICADOR POSAI-318
 REF: Ag/AgNO₃ EN ACETONITRILLO

pH	E(mv)	E(mv)corr
6.84	382	450.349
11.25	338	211.3909
15.25	-28	-5.35107
17.17	-145	-109.387

Regression Output:

Constant	820.9778
Std Err of Y Est	108.0252
R Squared	0.89148
No. of Observations	4
Degrees of Freedom	2
X Coefficient(s)	-54.1855
Std Err of Coef.	13.36808

APENDICE 3
 TABLA DE DATOS PARA LA CALIBRACION ESPECTROFOTOMETRICA CON RESPECTO
 AL pH EN ACETONITRILLO MEDIANTE UN INDICADOR DE HAMMET.

SISTEMA: INDICADOR POSAI-318
 REF: Ag/AgNO₃ EN ACETONITRILLO

E(mv)	A=pT	VOL(HICLO4)MICROLITROS	pH Calculado(11)	E(mv)corr
495	0.6401	800	4.83677	488.2711
510	0.3187	900	4.36158	510.4924
521	0.1675	1200	4.019977	527.9046
520	0.2008	1300	4.111175	523.258
520	0.1487	1500	3.961122	530.9045
540	0.0915	1500	3.729174	542.7273
570	0.0555	2100	3.499298	554.4445

Regression Output:

Constant	732.81
Std Err of Y Est	10.03025
R Squared	0.853807
No. of Observations	7
Degrees of Freedom	5
X Coefficient(s)	-50.9716
Std Err of Coef.	9.432539

APENDICE 4

TABLA DE DATOS PARA LA CURVA DE MONITOREO EXPERIMENTAL DEL POTENCIAL DE UNA VALORACION ACIDO-BASE EN EL ACETONITRILLO

SISTEMA: INDICADOR: POSAI-316
REP: Ag/AgNO₃ EN ACETONITRILLO

VALORACION DE BENZOATO DE SODIO 0.5 mmol EN 5 ml DE ACETONITRILLO
CON ACIDO PEOCLORICO 0.5 F EN ACETONITRILLO

VOL(ml)	E(mv)	pH
0	-170	18.28882
0.1	-50	16.074
0.2	0.1	15.1494
0.3	29	14.81805
0.4	29	14.81805
0.5	30	14.59759
0.6	40	14.41304
0.7	45	14.32076
0.8	45	14.32076
0.9	55	14.13821
1	55	14.13821
1.1	169	12.03233
1.2	430	7.215543
1.3	451	6.827985
1.4	489	6.495793
1.5	471	6.458883
1.6	480	6.292787
1.7	485	6.200511
1.8	490	6.108238
1.9	499	5.94214
2	505	5.831409

BIBLIOGRAFIA:

1.-M.A. Wechter, H.R. Shanks, G. Carter, G.M. Ebert, R. Guglielmino, and A.F. Voigt. "Use of Metal Tungsten Bronze Electrodes in Chemical Analysis". Analytical Chemistry 44(1972)850.

2.-Kiyoshi Nomura and Yusuke Ujihira "Response of Oxide Films on Stainless Steel as a pH Sensor". Analytical Chemistry 60(1988)2564.

3.-Sorensen, S.P.L., Comp. rend. trav. lab. Carlsberg, 8, 1 (1909)

4.-Bates, R.G., Determination of pH: Theory and Practice, 2a. ed. John Wiley, Nueva York, 1973.

5.-Bates, R.G., y M. Alfenaar, "Activity Standards for Ion-selective Electrodes" in Ion-Selective Electrodes, R.A. Durst, ed., National Bureau of Standards. Pub. Spec. 314, Washington, DC, 1969.

6.-Fisher, J.E., "Measurement of pH," Am. Lab., 16, 54 (Junio 1984)

7.-Rothstein, F. y J.E. Fisher. "pH Measurement: The Meter", Am. Lab. 17, 124 (septiembre 1985).

8.-CzabaN, J.D., Electrochemical Sensors in Clinical Chemistry: Yesterday, Today, Tomorrow," Anal. Chem., 57, 345A (1985).

9.-Dean A., John. Lange's Handbook of Chemistry 20ava. Edición Ed. Mc Graw Hill. U.S.A. 1985.

10.-"The tools of Biochemistry" Terrance G. Cooper. University of Pittsburgh. A Wiley-Interscience Publication. John Wiley and Sons, New York. Cap. 1.

11.-Ortiz, J.L., Delgado, J., Baeza, A., Gonzalez, I., Sabrina, R., and Miranda, R.

Title: Control of electrochemical reduction of hominone by pH imposition in acetonitrile".

Journal of Electroanalytical Chemistry

En prensa 1996.

12.-Reyes Colín M.A., Pérez Saavedra J de J., Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. C-1 UNAM. Tesis de licenciatura.

"Película de óxido sobre acero inoxidable 318 utilizadas como electrodo indicador de pH, como electrodo de referencia y como electrodo indicador de potencial en la cuantificación de FeSO_4 CON $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en H_2SO_4 ."

13.-"Métodos Instrumentales de Análisis"

Hobart H. Willard, Lynne L. Merritt, Jr., John A. Dean, Frank A. Settle, Jr..

Grupo Editorial Iberoamérica.

5ª Edición 1988.