

TITULACION DE HALOGENUROS A MICROESCALA TOTAL CON MICROSENSORES DE Ag Y DE MICROREFERENCIA DE BAJO COSTO SIN PUENTE SALINO.

*Alejandro Baeza, Adrián de Santiago, Eduardo Galicia.

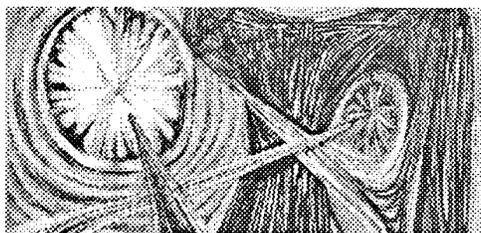
Resumen

En este trabajo se describe la construcción de un microelectrodo sensor de Ag y un microelectrodo de referencia de $Cu^0|Cu(II)|H_2O||$ con materiales de bajo costo integrados directamente a una celda para titulaciones argentométricas con microburetas de 1 mL con microagitador integrado y sin necesidad de puente salino. Se obtienen los volúmenes de punto final potenciométricamente para cuantificación de cloruros solos y en mezclas con yoduros y bromuros.

Abstract

In this work a low cost home-made micropotentiometric cell is built based on an Ag microsensor and $Cu^0|Cu(II)|H_2O||$ quasireference microelectrode both integrated directly to a microcell. No saline bridge is not necessary. Potentiometrically ending point volumes are obtained in the quantification of chloride alone and in mixtures with bromide and iodide as well.

Key words: total-microscale, halide titration, unbridged microtitration.



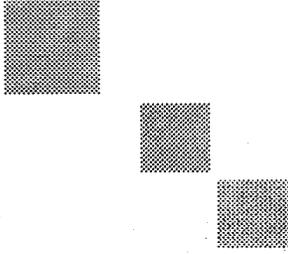
Introducción

Desde que Karl Friedrich Mohr (Beck 1994) introdujera el uso del cromato de potasio como indicador visual en la determinación titulométrica de los cloruros, la determinación volumétrica de dicho anión ha sido ampliamente estudiada y ha generado metodologías analíticas diversas (Harris 1992) en muchos procesos químicos industriales, ambientales, clínicos, alimenticios, corrosivos, sintéticos y analíticos y constituye una de las metodologías de análisis químico más consistentes en la docencia de la Química Analítica fundamental.

En trabajos anteriores se ha demostrado la posibilidad del uso de microburetas y microelectrodos indicadores y de microreferencia en titulaciones ácido-base (Baeza 2003). En el caso de las titulaciones de cloruros a escala convencional por precipitación con nitrato de plata normalizado y con monitoreo potenciométrico, se requiere la utilización de un electrodo de bulbo de plata, un electrodo de calomel saturado que exige la separación de dicho electrodo de referencia de la disolución de análisis por medio de un puente salino de nitrato de potasio-agar (Dick 1979). Este montaje clásico requiere trabajar con celdas de titulación de más de 30 mL y buretas de 50 mL para contener las soluciones 0.1 mol L^{-1} de nitrato de plata.

El alto costo del nitrato de plata, la utilización del puente de agar y de electrodos comerciales eleva el costo de la titulación potenciométrica. Se han reportado modificaciones a la metodología anterior para sustituir el puente salino, por ejemplo se sugiere la sustitución del electrodo de calomel saturado

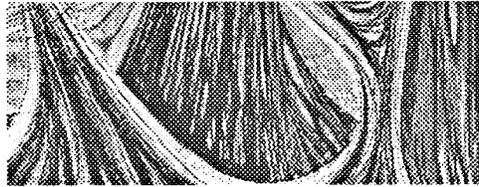
* Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México - C.U. México D.F. 04510. E-mail: baeza@servidor.unam.mx



por un electrodo de vidrio (sin la combinación con un electrodo de referencia) (Harris 1992) ya que el pH del medio prácticamente no cambia durante la reacción de titulación. Un electrodo de vidrio sin referencia tiene un alto costo comercial y obliga a operar en condiciones de escala convencional. Es posible sustituir al electrodo de calomel saturado y por ende prescindir del puente de agar si se usa un tubo de vidrio relleno de solución acuosa de sulfato de cobre 0.1 mol/L y un alambre de Cu. El contacto con la disolución se obtiene con un hilo de algodón sujeto con un tapón de hule (Ramette 1983). Esta alternativa implica trabajar a escala convencional y la difusión prolongada del Cu (II) a la solución de trabajo tiende a modificar inespecíficamente el potencial del electrodo de plata.

Recientemente se ha informado utilizar volúmenes pequeños de nitrato de plata y de muestras de cloruros como un esfuerzo de adaptar el proceso a la semi-micro escala. Esta determinación (Rincón 2003), utiliza el equipo instrumental convencional que no permite disminuir ventajosamente su costo.

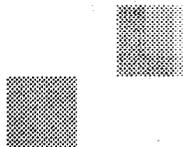
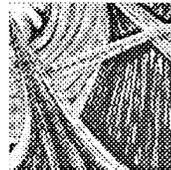
En este trabajo se propone la construcción y caracterización de un sistema micropotenciométrico a base de Ag y Cu para determinar el potencial de la disolución sin necesidad de un puente salino, como una alternativa a la enseñanza experimental de las titulaciones argentométricas de muestras de 0.5 mL de cloruros y mezclas de éste con bromuros y yoduros por medio de las curvas de titulación en condiciones de *microescala total* y con instrumentación de bajo costo.



Metodología

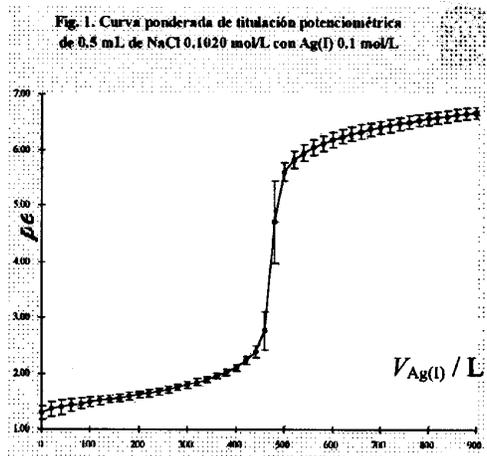
Construcción de los electrodos y la microcelda. Electrodo de plata. Existe en el mercado alambre de plata de suficiente pureza (plata para joyería) para utilizarlo como sensor potenciométrico. Se corta un segmento de 2.5 cm de largo y 0.1 cm de diámetro y se introduce en una punta de plástico (utilizadas en las micropipetas automáticas) cortada y usada como soporte. Se sujeta con resina epóxica o silicón. **Electrodo de referencia.** Se fija un alambre de cobre (4.5 cm x 0.1 cm) en un pedazo de punta de plástico y se fija con resina o silicón. Dicho montaje es tal que se ajusta en otra punta de plástico completa la cual tiene en su parte final un pedazo de algodón compacto que sirve para aislar la solución interna del microelectrodo de referencia. Ambos electrodos se insertan en sendos orificios hechos en la parte baja de un vasito de plástico de los usados para dosificar jarabes medicinales o de cualquier otro similar (Baeza 2003). Este microelectrodo de referencia *no requiere ser aislado de la celda de análisis por medio de un puente salino.*

Se utiliza un multímetro de bajo costo en modalidad de voltímetro para medir la diferencia de potencial entre el microelectrodo de Ag y el microelectrodo de referencia de $\text{Cu}^0 | \text{Cu(II)} ||$. El microelectrodo de referencia (ER) se conecta a la entrada de "tierra" del voltímetro.

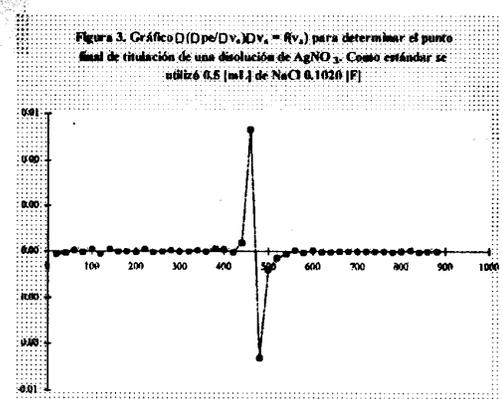
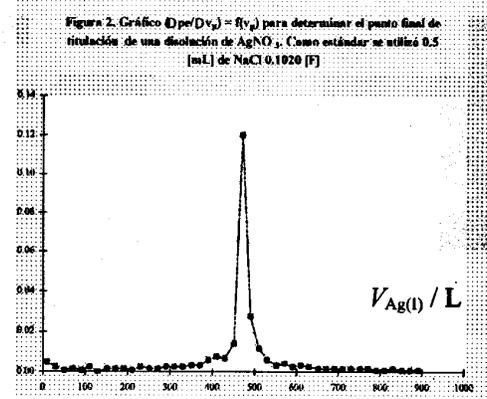


Resultados

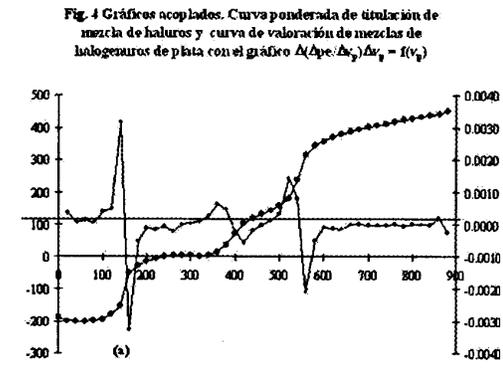
La figura 1 muestra la curva de titulación promedio de 10 mediciones de potencial normalizado, pe , en función de volumen del microelectrodo de Ag con respecto al microelectrodo de referencia de Cu^0 (ER), al titular alícuotas de 0.5 mL de cloruro de sodio patrón primario de concentración 0.1020 mol/L con adiciones de nitrato de plata 0.1 mol/L. El pe se obtiene de dividir por 60 mV la diferencia de potencial medida en milivoltios: $pe = (E/60 \text{ mV})$, originando un parámetro adimensional equivalente al pH (Aguilar 1999).



La figura 2 muestra la gráfica de la primera derivada de la curva de titulación potenciométrica y la figura 3 la gráfica correspondiente de la segunda derivada, ambas en función del volumen promedio, V_p , de la titulación de plata por adición de cloruros.



La figura 4 muestra la curva de titulación potenciométrica y su segunda derivada de una mezcla de 0.2 mL de los correspondientes (a) KI (b) KBr y (c) NaCl 0.01 mol/L por adiciones de nitrato de plata 0.01 mol/L



Conclusiones

Es posible realizar titulaciones potenciométricas de halogenuros con instrumentación de bajo costo en condiciones de microescala total sin necesidad de utilizar puente salino y con un gasto mínimo de nitrato de plata. La metodología presentada ha sido probada en los cursos regulares de pregrado en Química Analítica durante 3 años y también en muestras reales de solución salina isotónica, agua de mar, medicamentos y productos lácteos con buenos resultados. **BC**

Agradecimientos

Adrián de Santiago agradece a la Coordinación de Superación Académica de la Facultad de Química de la UNAM su apoyo dentro del subprograma 127 "Formación Básica en Investigación".

Bibliografía

Aguilar M. Introducción a los Equilibrios Iónicos Segunda Edición. Editorial Reverté. p. 467-470. 1999.

Baeza A. Titulaciones ácido-base potenciométricas a microescala total con microsensores de pH y de referencia de bajo costo. *Rev. Chil. Educ. Cient.* 12 p. 16-19. 2003

Beck II C.M. Classical Analysis. A look at the Past, Present, and Future *Anal. Chem.* 66 [4] p. 224A-239A, 1994.

Dick J. Química Analítica. Editorial El Manual Moderno. p. 507-509. 1979

Harris D. Análisis Químico Cuantitativo Grupo Editorial Iberoamérica p. 160-174. 1992

Ramette R. Equilibrio y Analisis Químico Fondo Educativo Interamericano. p. 675-676. 1983.

Rincón S., Pérez S. Potenciometría con volúmenes a nivel de microescala en educación *Educación Química* 14[3] p. 148-151. 2003

