

TITULACIONES ÁCIDO-BASE: POTENCIOMETRICAS A MICROESCALA TOTAL CON MICROSENSORES DE pH Y DE REFERENCIA DE BAJO COSTO

Alejandro Baeza*

Resumen

En este trabajo se describe la construcción de un microelectrodo sensor de pH a base de W^o y un microelectrodo de referencia de Cu|Cu(II)|H₂O|| con materiales de bajo costo integrados a una celda para titulaciones ácido-base con microburetas de 1 mL. Se encuentra un comportamiento típico de un electrodo combinado de pH de acuerdo a la ecuación de Nikolsky correspondiente, $E = 54.89 \text{ mV} - 49.79 \text{ pH}$; $r^2 = 0.9889$. Se muestran las curvas $E = f(\text{volumen})$ y su transformación analítica a $\text{pH} = f(\text{volumen})$ para soluciones estándar.

Abstract

In this work a low cost home-made micropotentiometric cell is built based on a W^o pH microsensor and Cu|Cu(II)|H₂O|| quasireference microelectrode. A linear Nikolsky type response is obtained, $E = 54.89 \text{ mV} - 49.79 \text{ pH}$; $r^2 = 0.9889$. $E = f(\text{volume})$ and its corresponding $\text{pH} = f(\text{volume})$ plots are shown for standard solutions.

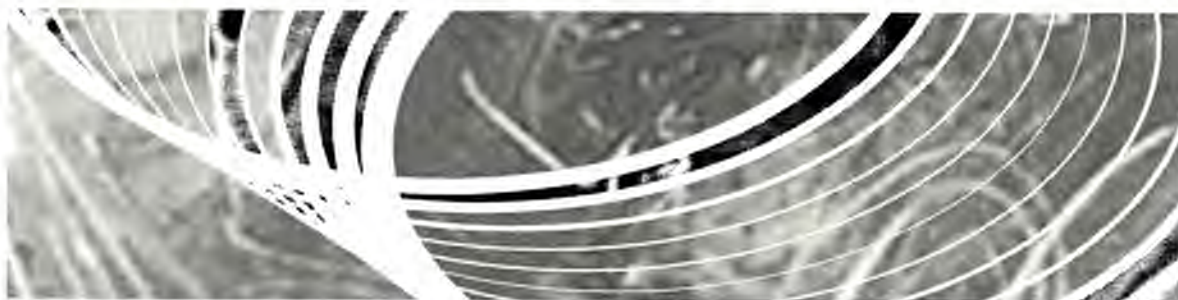
Key words: total-microscale, pH, microsensor, microtitration.

Introducción

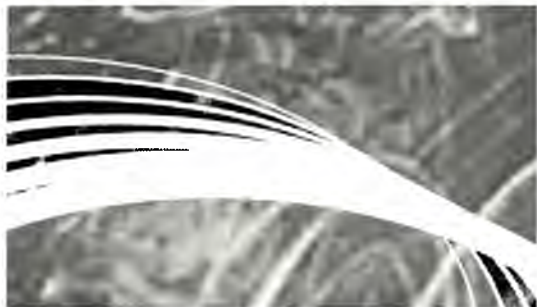
La concentración efectiva de los iones hidronio, es de gran importancia en los procesos químicos naturales y de laboratorio y su medición es fundamental en Química Analítica y Sintética.

En efecto las variaciones de la concentración de los iones hidronio durante las reacciones ácido-base en agua, abarcan un intervalo muy grande en potencias de diez, desde 1 mol/L hasta 10^{-14} , por ello el químico danés Sven S.L.P. Sørensen definió en 1909 el concepto de pH, $-\log [H^+]$, (el criterio actual es $\text{pH} = -\log (C_{H^+}/C_o)$, para $C_o = 1 \text{ mol/L}$) y así poder manejar los datos del nivel de acidez en escala decimal (Rubinson 2000). Por otro lado Cremer en 1906 propone el electrodo de vidrio para determinar la actividad de H^+ , y posteriormente Haber y Klemensiwics en 1909 (Ruzicka 1997) lo perfeccionan para mediciones prácticas hasta que I. M. Kolthoff demuestra por primera vez su utilidad en titulaciones potenciométricas (Beck 1994).

Si bien el electrodo de vidrio es muy eficiente en soluciones acuosas diluídas no es posible miniaturizar membranas de vidrio y los



ultramicroelectrodos de pH a base de intercambiadores líquidos tienen un costo muy elevado. Desde la década de los años 50 se han desarrollado nuevos sensores de pH utilizando los óxidos metálicos de Fe, Sb, W (Ricketts, 1960) y películas de óxidos metálicos sobre acero inoxidable (POSAI) (Nomura 1988). Estos materiales son de fácil adquisición en forma de alambres de diámetro pequeño.



En trabajos anteriores se ha puesto de manifiesto la importancia de la investigación de nuevas metodologías analíticas a nivel de microescala (Baeza 2003). Las titulaciones ácido-base con monitoreo potenciométrico para análisis químico o estudio de procesos en solución se ve limitada por el alto costo de los sensores de pH a base de membrana de vidrio combinados con electrodos de calomel saturado. Además el tamaño de éstos electrodos exige la utilización de celdas de reacción y buretas de volúmenes iguales o mayores a 30 mL.

En este trabajo se propone la construcción y caracterización de un sistema micropotenciométrico a base de W y Cu para determinar el pH como una alternativa de enseñanza experimental de reacciones ácido-base por medio de curvas de titulación en condiciones de *microescala total*, con instrumentación de bajo costo.

Metodología

Construcción de los electrodos y la microcelda.

Microsensor de pH. Existen en el mercado barras de W (pureza > 99%) utilizados como electrodos para soldar manómetros en tanques de gases comerciales (AGA, INFRA, etc.) de 1/16 x 7" (17.5 cm de largo y 0.1 cm de Ø). Se corta un segmento de 4 cm de largo 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 del microsensor de pH. 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 embona 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. El alambre de Cu de manera natural está recubierto de una microcapa de óxido de cobre (II) de tal manera que basta con rellenar con agua destilada la punta plástica para obtener un potencial suficientemente estable. Dichos electrodos metal-solución de cuasi-referencia han sido reportados por J. Heyrovsk desde los años 60's (Heyrovsky 1968).

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.

La figura 1 muestra un dibujo de la microcelda propuesta.

Se utiliza un milivoltímetro de bajo costo para medir la diferencia de potencial entre el microelectrodo de W y el microelectrodo de referencia de Cu|Cu(II)||. El microelectrodo de referencia (ER) se conecta a la entrada de "tierra" del voltímetro.

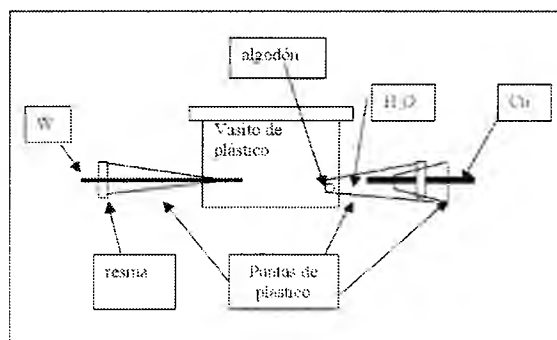


Figura 1:
Microcelda Potenciométrica para determinación de pH.

Para demostrar el funcionamiento del microsensor de pH se determina el potencial de disoluciones amortiguadoras 0.1mol/L de glicina, acetatos, fosfatos, tris-hidroximetilaminometano y boratos de valores de pH 2, 4, 6, 8 y 10 respectivamente.

Resultados

La figura 2 muestra la respuesta $E = f(\text{pH})$ del sensor de W con respecto al microelectrodo de referencia de Cu (ER). Se obtiene una relación lineal que está de acuerdo con la ecuación de Nikolsky, $E = 54.89 \text{ mV} - 49.79 \text{ pH}$; $r^2 = 0.9889$, típica de los electrodos selectivos.

La figura 3 muestra tres curvas de titulación de 0.5 mL de biftalato de potasio 0.1 mol/L con NaOH aprox. 0.1 mol/L adicionado con la microbureta de microescala total (Baeza 2003). Se observa que los valores de potencial no coinciden ya que en cada titulación el electrodo de referencia fue diferente. Los datos fueron seleccionados al azar de tres trabajos experimentales de diferentes estudiantes, en épocas distintas.

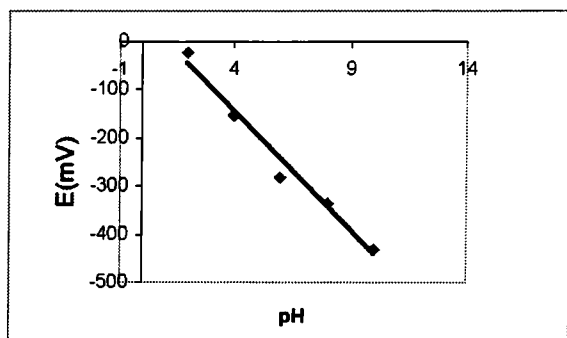


Figura 2

Ecuación de Nikolsky para microsensor de pH de W con respecto al microelectrodo de referencia de Cu.

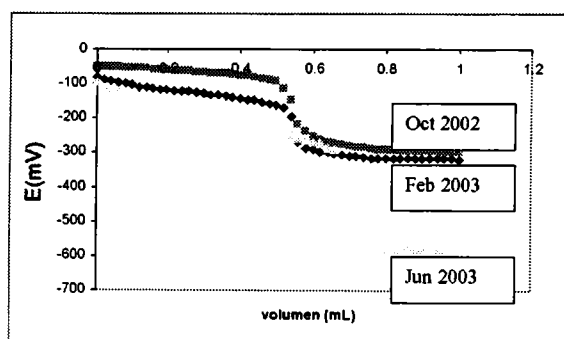


Figura 3

Curvas de titulación micropotenciométricas de alícuotas de biftalato de potasio 0.1 mol/L por NaOH aprox. 0.1 mol/L obtenidas en tres sesiones de laboratorio.

Para cada electrodo utilizado se determina la relación del pH con los valores de E para el volumen inicial que corresponde a $\text{pH}=4.0$ y para el volumen al final de la titulación calculado con la concentración de NaOH en exceso, $\text{pH}=14 + \log [\text{OH}^-]$, aproximadamente de 12 en cada caso. La figura 4 muestra las curvas $\text{pH}=f(\text{volumen})$ obtenidas.

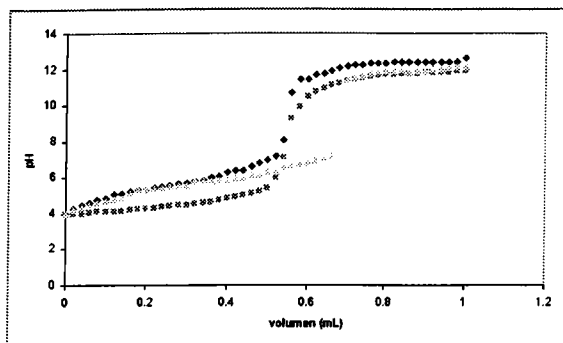


Figura 4

Curvas de titulación micropotenciométrica $\text{pH}=f(\text{volumen})$ de tres ensayos independientes de 0.5 mL de biftalato de potasio 0.1 mol/L por NaOH aprox. 0.1 mol/L.

Se realizaron titulaciones de 0.5 mL de la disolución de biftalato de potasio con NaOH 0.1 mol/L con un electrodo combinado de vidrio y un pHmetro comercial ambos marca Orion y con el microsistema propuesto. La gráfica 5 muestra las curvas de titulación obtenidas $\text{pH}=f(f)$ donde f representa la relación entre volumen agregado y el volumen correspondiente a la equivalencia.

Se observa que se obtienen las mismas curvas de titulación con el sistema convencional y el sistema potenciométrico a microescala total.

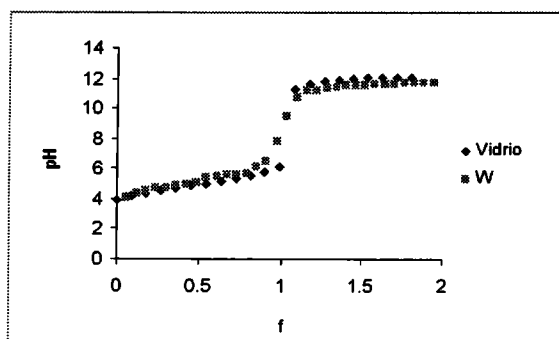


Figura 5


Curvas de titulación obtenidas $\text{pH}=f(f)$ donde f representa la relación entre el volumen agregado y el volumen correspondiente a la equivalencia para la titulación de biftalato de potasio 0.1 mol/L con el NaOH 0.1 mol/L.

Conclusiones

Se demuestra que es posible realizar titulaciones potenciométricas con instrumentación de bajo costo en condiciones de microescala total. Se refuerza el conocimiento de medición física, E, y la

calibración química, pH. La instrumentación presentada representa una alternativa de bajo costo para la enseñanza experimental y el trabajo en el aula o de campo.

Agradecimientos

Se agradece a los alumnos que regularmente realizan estadias cortas de investigación en la Facultad de Química de la UNAM y al estudiante Juan Carlos Ruiz Segura por su colaboración apoyo en la obtención de los datos experimentales. 



Bibliografía

Baeza A. Microbureta a Microescala Total para Totulometría. Rev. Chil. Educ. Cient. 1[2] p.4-7, 2003

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

Heyrovsk J., Zuman P.
Practical Polarography. An introduction for Chemistry Students
Academic Press. 1968.

Nomura K, Ujihira Y.
Response of Oxide Films on Stainless Steel as a pH Sensor
Anal. Chem.. 60 [23] p. 2364-2567, 1988

Ricketts J. A., Bowen R. E.
Acid-Base Titrations with the Tellurium Electrode
J. Chem.. Ed. 37[9] p. 473-475, 1960.

Rubinson J. F, Rubinson K. A.
Química Analítica Contemporánea. Primera Edición
Edit. Pearson Educación. 2000

Ruzika J.
The Seventies – Golden Age for Ion Selective Electrodes
J. Chem.. Ed. 74[2] p. 167-170, 1997.