

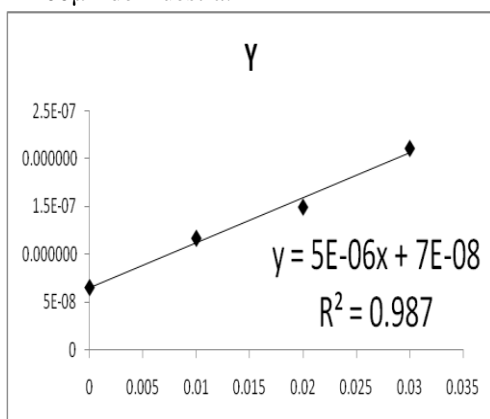
*Planteamiento del sistema en estudio*

Se ha reportado en la literatura docente<sup>[1]</sup> que la electrooxidación de un alambre de plata en sulfuro de sodio produce una interfase  $\text{Ag}^\circ|\text{Ag}_2\text{S}$  sensible a iones  $\text{HS}^-$  en medio tamponado con tetraborato de sodio pH =9.2.

La determinación se hace por medio del método de adiciones estándar y el procesamiento de datos con una función del tipo Función lineal de Gran,  $F(G) = 10^{(-E/30)}(V_o + v_{agr}) = f(v_{agreg})$

En nuestro laboratorio hemos empleado el método en la determinación de sulfuro producido por *bacterias sulfurreductoras* en estudios de Química Ambiental<sup>[2]</sup> en medios de cultivo anaerobios. Se muestran los resultados al analizar una muestra de cultivo líquido utilizando un microISE de  $\text{Ag}^\circ|\text{Ag}_2\text{S}$  y un microelectrodo de referencia de  $\text{Ag}^\circ|\text{AgCl(s),KNO}_3$ ], así como la función de Gran respectiva para

$V_o = 200\mu\text{L}$  de muestra:



solución	1	2	3	4	5
adición (μL)					
$C_{\text{STD}} 0.1 \text{ mol/L}$ :	0	10	20	30	40
E (mV):	448	432	426	417	393

[1] Guofeng Li, Brian J. Polk, Liz A. Meazell, and David W. Hatchett

“ISE Analysis of Hydrogen Sulfide in Cigarette Smoke” *Journal of Chemical Education* 77[8](2000)1049-1052

[2] Vierna Lilia, Baeza Alejandro.

“Microelectrodo Selectivo de fácil construcción para la determinación de ácido sulfhídrico en un sistema microbiano”  
*VI Jornadas Internacionales – IX Jornadas Nacionales de la Enseñanza Universitaria de la Química*. Memorias. Asociación Química Argentina. Universidad Nacional del Litoral. Santa Fe, Argentina. Junio del 2010.

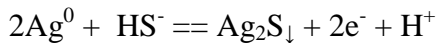
**Preguntas**

- 1.0 Clasificar al electrodo indicador usado.
- 2.0 Escribir la ecuación de Nikolsky del microISE utilizado.
- 3.0 Demostrar que la función  $F(G) = f(v_{agr})$  es lineal para ello indicar a que es igual  $m$  y  $b$ .
- 4.0 Encontrar la ecuación para  $F(G) = 0$ ,  $v_{agr} = v_{absc.orig}$  para el cálculo de  $C_x$ .
- 5.0 Determinar la concentración de  $C_x$  en la muestra de microcultivo analizada.

**Examen: Potenciometría a corriente nula:  $\mu$ ISE.****RESOLUCIÓN BREVE**

Este electrodo indicador admite doble clasificación: Del primer grupo, segundo tipo y además del tercer grupo en cuanto electrodo selectivo del *tipo membranal*.

La ecuación de Nikolsky describe el comportamiento redox al electrodo al equilibrio a pH amortiguado con respecto al electrodo de referencia de la interfase siguiente:



$$E = E_{\text{ind}} - (E_{\text{ref}} + E_j) = \left( E_{\text{Ag(I)/Ag(0)}}^0 - 0.03\text{pH} - 0.03\log [\text{HS}^-] \right) - (E_{\text{ref}} + E_j)$$

*términos constantes = K de Nikolsky*

$$E = K - 0.03 \log [\text{HS}^-]$$

Para encontrar K es necesario expresar la función de Gran propuesta ya que no se puede encontrar la ecuación de la recta por sustitución directa de los valores de E(mV) y  $[\text{HS}^-]$  directamente ya que  $[\text{HS}^-] = C_x + C_{\text{STD}}$ .

La ecuación de Nikolsky con adiciones estándar queda:

$$E = K - 0.03V \log \left[ \frac{(C_{\text{std}} v_{\text{agr}}) + C_x V_0}{(V_0 + v_{\text{agr}})} \right]$$

Se re-arregla para encontrar la función de Gran sugerida en unidades de mV :

$$F(G) = 10^{(-E/30)}(V_0 + v_{\text{agr}}) = f(v_{\text{agreg}}) :$$

$$\frac{E}{-30} = \frac{K}{-30} + \log \left[ \frac{(C_{\text{std}} v_{\text{agr}}) + C_x V_0}{(V_0 + v_{\text{agr}})} \right]$$

$$10^{\frac{E}{-30}} = 10^{\frac{K}{-30}} \left[ \frac{(C_{\text{std}} v_{\text{agr}}) + C_x V_0}{(V_0 + v_{\text{agr}})} \right]$$

$$\left( 10^{\frac{E}{-30}} \right) (V_0 + v_{\text{agr}}) = 10^{\frac{K}{-30}} \left( (C_{\text{std}} v_{\text{agr}}) + C_x V_0 \right) = 10^{\frac{K}{-30}} (C_{\text{std}} v_{\text{agr}}) + 10^{\frac{K}{-30}} (C_x V_0)$$

En efecto se tiene una relación lineal con respecto a  $v_{agr}$ :

$$\underbrace{\left(10^{-\frac{E}{30}}\right) (V_0 + v_{agr})}_{Y} = \underbrace{10^{-\frac{K}{30}} C_{std}}_m \underbrace{(v_{agr})}_{(X)} + \underbrace{10^{-\frac{K}{30}} (C_x V_0)}_b$$

de pendiente  $m = 10^{-\frac{K}{30}} C_{std}$  y ordenada al origen  $b = 10^{-\frac{K}{30}} (C_x V_0)$ .

Del valor de la pendiente proporcionada por la ecuación arrojada por el análisis de cuadrados mínimos:

$Y = 5 \times 10^{-6} X + 7 \times 10^{-8}$ , se deduce que  $[(5 \times 10^{-6}) = (10^{-(K/30)}) 0.1M]$   
y por tanto  $K = 129 \text{ mV}$ .

La ecuación de Nikolsky del microISE queda:  $E = 0.129V - 0.03 \log [HS]$ .

### Determinación de $C_x$ :

La función de Gran, obtenida de la ecuación de Nikolsky, se anula para  $v_{agr} = v_{absc \text{ org}}$  :

$$\begin{aligned} \left(10^{-\frac{E}{30}}\right) (V_0 + v_{agr}) = 0 &= 10^{-\frac{K}{30}} C_{std} (v_{absc}) + 10^{-\frac{K}{30}} (C_x V_0) \\ -\left(10^{-\frac{K}{30}} C_{std} (v_{absc})\right) &= +10^{-\frac{K}{30}} (C_x V_0) \\ -(C_{std} (v_{absc})) &= (C_x V_0) \end{aligned}$$

Por tanto para este valor de volumen a la abscisa al origen:

$$C_x = \left(\frac{-C_{std} (v_{absc})}{V_0}\right)$$

De la ecuación de regresión lineal:  $Y = 5 \times 10^{-6} X + 7 \times 10^{-8} = 0$ ,  $X = v_{absc} = 0.014 \text{ mL}$ , entonces:

$$C_x = \left(\frac{-0.1M(0.014 \text{ mL})}{0.2 \text{ mL}}\right) = 7.0 \times 10^{-3} M = 7.0 \text{ mM}$$