

VALORACIONES MICROTITULOMETRICAS COULOMBIMÉTRICAS

Eduardo Galicia⁽¹⁾, Karen López⁽²⁾, Enrique Rangel⁽³⁾, Alejandro Baeza⁽⁴⁾

⁽¹⁾Programa “Estancias Cortas de Investigación”. Facultad de Química. U.N.A.M. ⁽²⁾Programa “Jóvenes hacia la Investigación”. ENP 7 - U.N.A.M.; ⁽³⁾DSC-ELECTRONICS@mail.com;

⁽⁴⁾Facultad de Química – UNAM, C.U. Edif.. “A”, México, D.F., C.P. 04510 baeza@servidor.unam.mx

Las técnicas y metodología a microescala han sido muy desarrolladas en la Química General y Química Sintética (orgánica e inorgánica) pero no así en Química Analítica. Una de las limitantes de la situación anterior es la falta de equipo de medición a microescala de aceptable precisión y sobre todo de bajo costo. En este trabajo se presentan los resultados de las microtitulaciones coulombimétricas en celdas a microescala total: $0.5 \text{ mL} < V < 2 \text{ mL}$ con microelectrodos y microagitadores de bajo costo y un minicoulombímetro a intensidad constante de fabricación nacional de bajo costo. Se presentan los resultados comparados con los obtenidos por titulaciones volumétricas ácido-base a microescala total. Es posible cuantificar ácido clorhídrico a niveles milimolares con precisión y cantidades pequeñas de muestra.

Materiales.

Utilizamos un galvanostáto con cronómetro. Para ambas celdas, el electrodo de trabajo fue de grafito al igual que el auxiliar, el diámetro de éstos es de 2.0 mm, en la minicelda su longitud activa es de 1.0 cm, mientras que en la microcelda es de 0.5 cm. La minicelda de vidrio requerida fue elaborada por nosotros, consta de dos semiceldas interconectadas por un tubo de vidrio de 2.0 cm de largo y un cm de diámetro, en aquél colocamos un pedazo de algodón fungiendo como separador de los sistemas de oxidación y de reducción. Requerimos de una barra magnética, también fabricada en nuestro laboratorio. La microcelda está compuesta por un tubo en forma de “T” de vidrio 1.0 cm diámetro. El compartimiento para el electrodo auxiliar proviene de una jeringa para insulina.

Además, utilizamos una microbureta de 1.0 mL, jeringas para insulina, una pipeta de 10 mL y un agitador magnético. 100.0 mL de KNO_3 0.1 F, 10.0 mL de HCl 0.5 F (nominal).

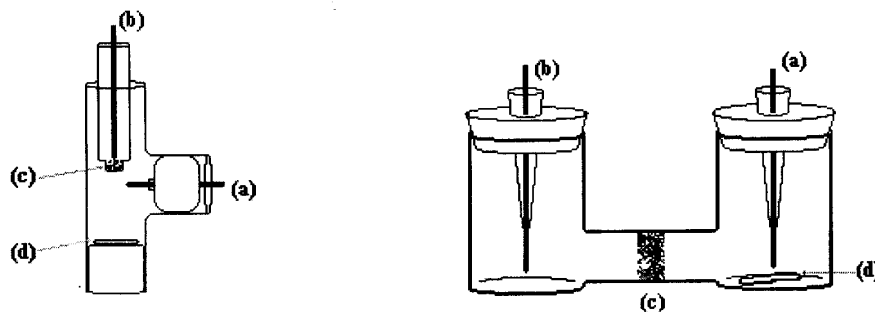


Figura 1. Microcelda y minicelda construidas para realizar valoraciones coulombimétricas. Los componentes de éstas son: (a) electrodo de trabajo de grafito, (b) electrodo auxiliar de grafito, (c) algodón y (d) barra magnética.

Procedimiento

Para probar la utilidad de nuestra minicelda hicimos valoraciones coulombimétricas de alícuotas de una disolución de ácido clorhídrico de concentración nominal 0.5 F.

Primero identificamos la respuesta del galvanostato y la disolución de electrolito soporte, con ello tomamos lectura del blanco. Entonces procedimos de la siguiente manera: agregamos 8.0 mL de disolución de KNO_3 0.1 F en ambas secciones de la minicelda, colocamos 2 gotas de disolución indicadora ácido base de fenolftaleína y una barra magnética dentro de la semicelda de trabajo, aquella en donde colocamos el electrodo de trabajo. Colocamos los electrodos y los conectamos al galvanostato, el electrodo de trabajo fue conectado al cátodo del instrumento. Comenzamos la agitación de la disolución e impusimos un valor de intensidad de corriente de 19.81 mA. Registramos el valor de tiempo, intensidad de corriente y diferencia de potencial al momento en el cual el color de la disolución viró al rosa tenue.

Para la valoraciones coulombimétricas realizamos lo siguiente para cada una; agregamos 8.0 mL de electrolito soporte en la minicelda, colocamos una barra magnética en la semicelda de trabajo y agitar durante 30 s. Inmediatamente después agregamos en dicha semicelda 2 gotas de fenolftaleína y con ayuda de una jeringa para insulina 80.0 μL de HCl 0.5 F (nominal). Cerramos el circuito al tapar la minicelda y activamos el instrumento imponiendo un valor de intensidad de corriente de 20.0 mA. En todo momento la disolución se mantuvo en agitación. Observamos el ligero cambio de color de ella a rosa tenue y anotamos los valores de tiempo, intensidad de corriente y diferencia de potencial.

Para validar las microvaloraciones coulombimétricas, llevamos a cabo las respectivas microvaloraciones volumétricas de la misma cantidad de la disolución de HCl analizada. Titulamos con una microbureta de 1.0 mL, una disolución de NaOH 0.1 F (nominal) con biftalato de potasio anhidro y obtuvimos la concentración exacta del patrón secundario. Esta operación se repitió cinco veces. Finalmente valoramos la disolución de HCl con el patrón secundario. Repetimos cinco veces dicha operación.

Resultados y discusión.

La disolución electrolito soporte respondió rápidamente a los estímulos del galvanostato. La valoración del analito se produjo en valores de tiempo semejantes, la cantidad promedio cuantificada fue de 0.0342 mmol por 0.080 μL de analito. Además el valor de intensidad de corriente y diferencia de potencial cambiaron muy poco durante la valoración. El coeficiente de variación para el análisis coulombimétrico es satisfactorio, éste fue de 6.74 %. Las microvaloraciones volumétricas proporcionaron datos para comparar la confiabilidad de la técnica, en esta detectamos 0.0324 mmol por 0.080 μL de analito.

Referencias.

- Baeza, A. Microbureta a Microescala total para Titulometría. *Rev. Chil. Educ. Cient.*; 1,(2), 2003
- Sawyer, D. T., *et al.* Chemistry Experiments for Instrumental Methods. Ed. John Wiley & Sons. E.U.A. 1984.

En este sección mostramos los datos obtenidos al realizar las valoraciones coulombimétricas y volumétricas del analito, disolución de HCl, así como la valoración volumétrica del patrón secundario, NaOH 0.1 F.

Tabla 1. Datos obtenidos al valorar coulombimétricamente 80.0 μL de HCl de concentración nominal 0.5 F

Muestra	I_0 [mA]	E_0 [mV]	t[s] de vire	I_f [mA]	E_f [mV]	Carga utilizada [mC]	n_T de HCl [mmol]
Blanco	19.81	11.6	4.72	19.81	11.6	93.50	-
1	19.81	11.7	180.47	19.10	16.9	3417.54	0.0354
2	19.81	11.6	174.73	19.11	17.0	3306.74	0.0343
3	19.87	11.7	175.71	19.46	16.7	3361.83	0.0348
4	19.91	11.7	173.43	19.49	16.8	3323.07	0.0344
5	19.82	11.7	177.50	19.38	17.1	3385.50	0.0351
Promedio = 0.0342 [mmol] C.V.% = 6.72							

Tabla 2. Valoración del patrón secundario, disolución de NaOH

Muestra	Masa de BH [g]	n_{BH} [mmol]	n_{NaOH} [mmol]	V_{NaOH} [mL]	C_{NaOH} [molL ⁻¹]
1	0.0113	0.0553	0.0553	0.640	0.0865
2	0.0113	0.0553	0.0553	0.640	0.0865
3	0.0115	0.0563	0.0563	0.640	0.0880
4	0.0122	0.0597	0.0597	0.710	0.0841
5	0.0123	0.0602	0.0602	0.700	0.0860
$C_{NaOH} = 0.0862$ C.V.% = 1.62 BH = Bifalato de potasio					

Tabla 3. Datos obtenidos a partir de la valoración volumétrica de 80.0 μL de HCl de concentración nominal 0.5 F

Muestra	V_{HCl} [mL]	V_{NaOH} [mL]	C_{NaOH} [molL ⁻¹]	n_{NaOH} [mmol]	n_{HCl} [mmol]
1	0.080	0.380	0.0862	0.0328	0.0328
2	0.080	0.380	0.0862	0.0328	0.0328
3	0.080	0.380	0.0862	0.0328	0.0328
4	0.080	0.360	0.0862	0.0310	0.0310
5	0.080	0.380	0.0862	0.0328	0.0328
$n_{HCl} = 0.0324$ C.V.% = 0.31					

Bibliografía

- Skoog, D. A. *Análisis Instrumental*. Ed. Mc Graw Hill, 4° ed. España. 1994
 Harris, D. C. *Análisis Químico Cuantitativo*. Ed. Reverté. 2° ed. España. 2001.