

Planteamiento del sistema en estudio

Se ha diseñado un microsensor de pH a base de electropolímero conductor ⁽¹⁻²⁾, polianilina (PANI), sobre sustrato de carbón en combinación con un microelectrodo de referencia. Se mide la diferencia de potencial durante una titulación ácido-base de 1 mL de ácido clorhídrico 0.1 mol/L por adiciones de NaOH normalizado 0.0998 mol/L.

Adicionalmente se mide la diferencia de potencial de dos disoluciones amortiguadoras. Se obtienen los siguientes resultados:

E(mV)	pH
-25	7.00
130	4.00

vol(mL)	E(mV)
0	259
0.1	252
0.2	249
0.3	246
0.4	240
0.5	234
0.6	227
0.7	217
0.8	195
0.9	-112
1	-143
1.1	-147
1.2	-150
1.3	-151
1.4	-151
1.5	-151
1.6	-150
1.7	-150
1.8	-150
1.9	-150
2	-150

Preguntas

- (1) Con los datos proporcionados deducir la ecuación de Nikolsky $E = K + m\text{pH}$ que representa el microsensor propuesto.
- (2) Trazar la gráfica $\text{pH} = f(\text{volumen agregado})$.

Resolución Breve:

- 1.0 La ecuación de Nikolsky para este microsensor a base de polímero conductor, PANI, se obtiene por el cálculo de la pendiente y de la ordenada al origen de las coordenadas (4,130) y (7,-52):

$$E = K + m(\text{pH}); \quad m = (-25-130)/(7-4) = -51.7 \text{ mV}$$
$$K = 130 - (-51.7)(4) = 336.8 \text{ mV}$$

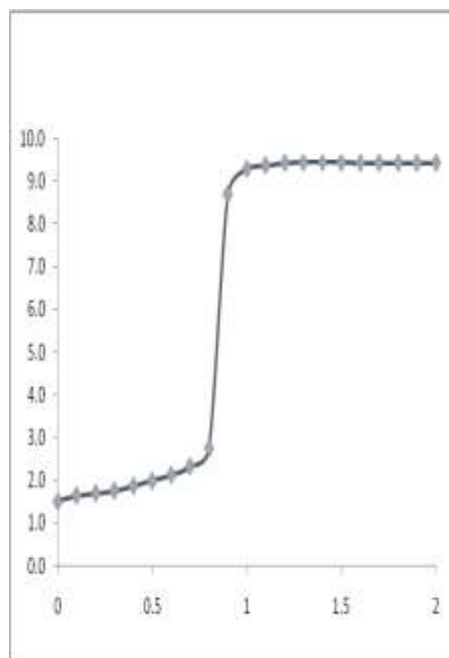
$$E = 336.8 - 51.6\text{pH};$$

Por tanto el cálculo del pH para los demás valores de E durante la reacción de HCl por adiciones de NaOH se calculan con esta ecuación lineal:

$$\text{pH} = \frac{E - 336.8}{-56.1}$$

Los resultados del cálculo son:

vol(mL)	pH	E(mv)
0	1.5	259
0.1	1.6	252
0.2	1.7	249
0.3	1.8	246
0.4	1.9	240.0
0.5	2.0	234
0.6	2.1	227
0.7	2.3	217
0.8	2.7	195
0.9	8.7	-112
1	9.3	-143
1.1	9.4	-147
1.2	9.4	-150
1.3	9.4	-151
1.4	9.4	-151
1.5	9.4	-151
1.6	9.4	-150
1.7	9.4	-150
1.8	9.4	-150
1.9	9.4	-150
2	9.4	-150



- 2.0 Para el estudio del coeficiente de selectividad del microsensor anterior con respecto al ión interferente Na^+ se procesan los datos proporcionados de tal manera de obtener una relación lineal que permita obtener el valor de $k_{\text{H,Na}}$ del valor de la pendiente.

Planteamiento del sistema en estudio

Para estudiar la selectividad del microsensor a base de electropolimero polianilina, PANI, del problema anterior en la determinación del pH, se determinó la respuesta del sensor a una disolución de pH fijo con un amortiguador de biftalato de potasio 0.1 M en presencia de cantidades crecientes de NaCl 2M.

Se obtuvieron los siguientes resultados:

Volumen de NaCl 2M Adicionado (mL)	$[\text{Na}^+]$ (mol/L)	ΔE (mV)
0	0	185.0
0.04	0.0392	186.0
0.08	0.0769	186.6
0.12	0.1132	187.8
0.16	0.1481	188.5
0.20	0.1818	189.2

Preguntas

- 1.0 Determinar el coeficiente potenciométrico del microsensor con respecto al Na^+ como ión interferente, $k_{\text{H,Na}}$

Sin interferente:

$$E_1 = 336.8 \text{ mV} + (51.7 \text{ mV}) \log([H^+])$$

Con interferente:

$$E_2 = 336.8 \text{ mV} + 51.7 \log ([H^+] + k_{H,Na}[Na^+])$$

La diferencia ($E_2 - E_1$) es:

$$(E_2 - E_1) = (51.7) \log \left\{ \frac{[H^+] + k_{H,Na} [Na^+]}{[H^+]} \right\}$$

$$(E_2 - E_1) = (51.7) \log \left\{ 1 + \frac{k_{H,Na} [Na^+]}{[H^+]} \right\}$$

$$\frac{(E_2 - E_1)}{(51.7)} = \log \left\{ 1 + \frac{k_{H,Na} [Na^+]}{[H^+]} \right\}$$

$$\underbrace{10^{\frac{(E_2 - E_1)}{(51.7)}}}_Y = 1 + \left\{ (k_{H,Na}) \underbrace{\frac{[Na^+]}{[H^+]}}_X \right\}$$

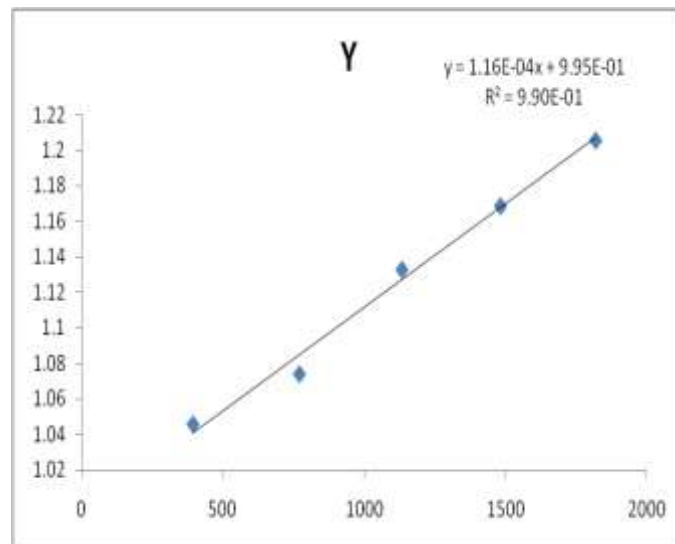
La gráfica obtenida es para $[H^+] = \text{constante} = 10^{-4} \text{ mol/L}$.

E2-E1	(Na)	(E1-E1)/51.7	X	Y
1	0.0392	0.01934236	392	1.04554411
1.6	0.0769	0.03094778	769	1.07386027
2.8	0.1132	0.05415861	1132	1.132814
3.5	0.1481	0.06769826	1481	1.16868712
4.2	0.1818	0.08123791	1818	1.20569625

Del análisis de regresión lineal:

$$m = k_{H,Na} = 0.000161.$$

Este valor es del orden de magnitud del coeficiente de selectividad con respecto al interferente para un electrodo combinado de vidrio comercial.



Referencias

- (1) Patricia Diaz Arista
"Construcción de un microsensor a la actividad de H^+ (no membranal) para determinar potenciométricamente el pH"
Asesor: Dr. Alejandro Baeza.
Abril 5 de 2001. FQ UNAM.
- (2) Adrián De Santiago Zárate.
"Miniaturización, diseño y caracterización de metodologías electroanalíticas y ópticas para el área de Química farmacéutica Biológica"
Asesor: Dr. Alejandro Baeza
Noviembre de 2002. FQ UNAM.
- (3) Juan Vargas, Alejandro Baeza, Tatiana Urzúa, Jorge Rodríguez, Lisethly Cáceres
"Titulaciones Acido-base a Microescala Química usando microsensores de pH y Microelectrodos de Referencia: Adquisición de Datos con Nuevas Tecnologías"
Rev. Chil. Ed. Cient. En prensa. 2004.
Rev. Chil. Ed. Cient. 2[2](2004)25-28
- (4) Edgar Jesús Borja Arco
"Determinación del pH en acetonitrilo con microelectrodos miniaturizados a base de polímero conductor"
Asesor: Alejandro Baez
Julio 2002. Facultad de Química. UNAM.