

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA  
UNAM**

**QUÍMICA ANALÍTICA INSTRUMENTAL  
I  
Serie de problemas**



**2004**

---

---

## QUIMICA ANALITICA INSTRUMENTAL I

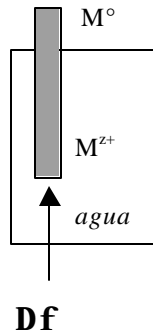
Serie de problemas: Sensores y biosensores potenciométricos.

Dr. Alejandro Baeza

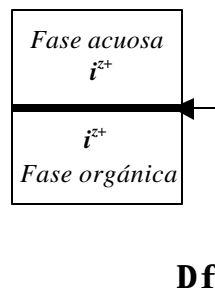
00.0

*Planteamiento del sistema en estudio*Se estudian las interfases cargadas, *electrodos*, siguientes:

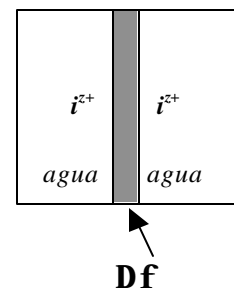
a) metal-solución-catión:



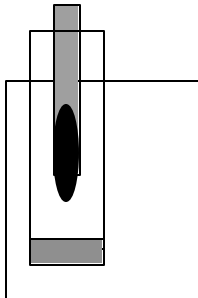
b) solución-solución



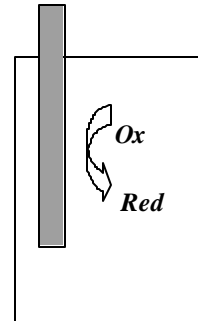
c) membrana-solución



d) metal-MX(sólido) solución-membrana



e) metal-Ox/red

*Preguntas:*

1.0 Para las interfases cargadas anteriores generar sendas ecuaciones de Nernst (potencial de electrodo) por medio de las relaciones siguientes:

$$\begin{aligned} m_{i(a)} &= m_{i^\circ(a)} + RT \ln a_{i(a)} \\ m_{i(a)} &= m_{i(a)} + zFf_a \\ E &= S Df_{i-j} \end{aligned}$$

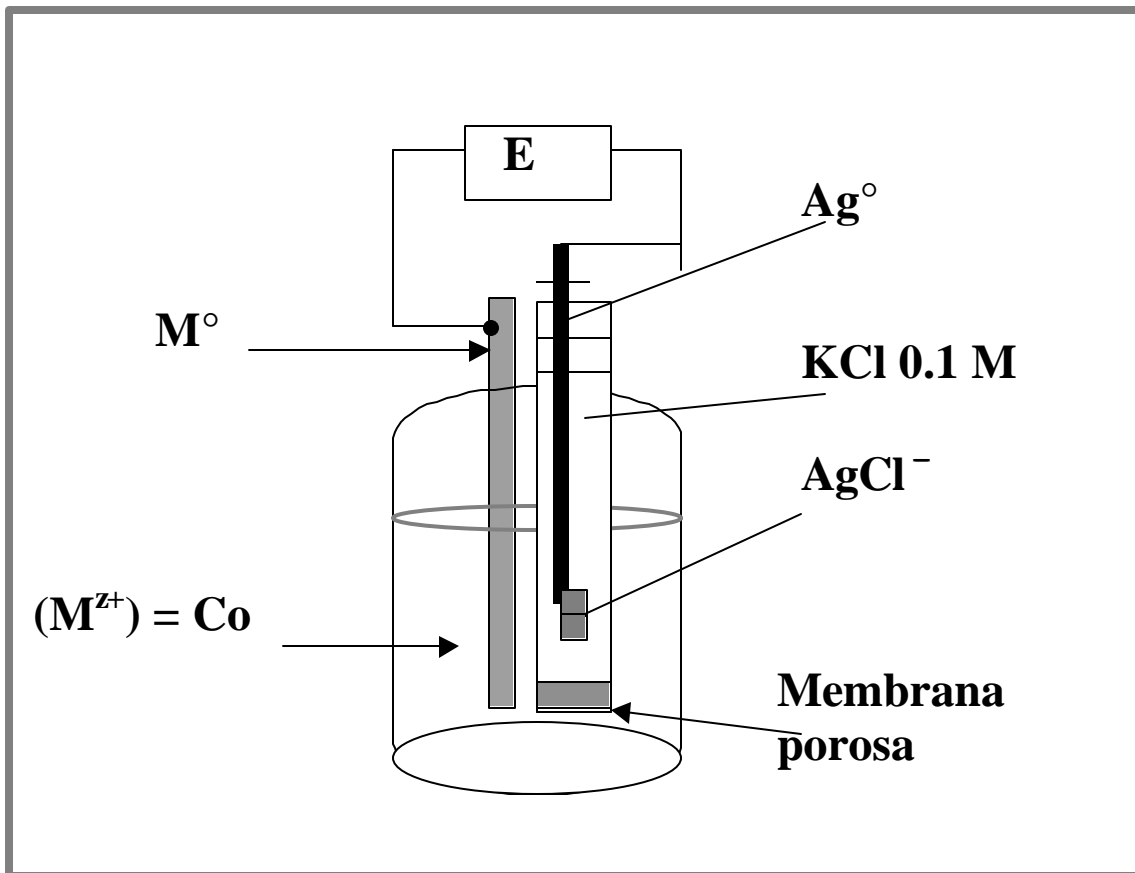
**0.0****Planteamiento del sistema en estudio**

Se forma la celda potenciométrica mostrada abajo.

**Preguntas**

- 1.0 Escribir la notación de la celda.
- 2.0 Encontrar la relación de Nikolsky  $E = K + 0.06 \log C_o$  a partir del balance de potenciales internos:

$$E = SDF_i$$



## 1.0

Un electrodo selectivo a iones  $\text{Na}^+$  se sumergió, junto con un electrodo de referencia conveniente, en 10 mL de una disolución de concentración desconocida de sodio. La diferencia de potencial medida fué de 184.6 mV. después de añadir 1.00 mL de NaCl 20 mF, la diferencia de potencial aumentó hasta 233.1 mV. Calcular la concentración de  $\text{Na}^+$ , por medio de este método de adición estándar, en la muestra original.

## 2.0

Un electrodo selectivo de sodio y un electrodo de referencia se sumergen en una disolución de  $\text{Na}^+$  de concentración 1.25 mM. El potencial del electrodo selectivo con respecto a esta referencia fué -203.4 mV. Calcular el potencial de una disolución que contiene sodio 1.5 mM pero en presencia de  $\text{K}^+$  1.2 mM si el coeficiente de selectividad de este sensor sensor de sodio con respecto al potasio es 0.24.

## 3.0

Calcular el potencial de un electrodo selectivo a iones  $\text{Mg}^{2+}$  cuyas características son las siguientes:

$$E = 10 \text{ mV} + 30 \log [\text{Mg}^{2+}]$$

$$k_{\text{Na,Mg}} = 0.07; \quad k_{\text{Ca,Mg}} = 0.09$$

$$C_{\text{CaCl}_2} = 0.01 \text{ mol/L}; \quad C_{\text{NaCl}} = 0.1 \text{ mol/L}$$

## 4.0

Se ha construido un biosensor a base de tejido de papa fresca como elemento biosensible y un alambre de acero inoxidable como transductor. Para demostrar su posible utilidad en electroanálisis se prueba con disoluciones estándar en medio amortiguado de fosfatos pH=7.0 para efectuar una curva de calibración. Se midió el potencial del biosensor con respecto a un electrodo de referencia  $\text{Cu}^0|\text{Cu(II)}|$ , de acuerdo al arreglo potenciométrico mostrado abajo. Se obtuvieron los siguientes resultados:

<b>DE(mV)</b>	-340	-340	-350	-360	-380	-400	-420	-440
<b>logC<sub>H2O2</sub></b>	-0.092	-1.092	-2.029	-3.092	-4.092	-5.092	-6.092	-7.092

Con los datos proporcionados proponer una ecuación de *Nikolsky* que describa el comportamiento del biosensor propuesto.

## 5.0

Se construyó un electrodo selectivo al ión salicilato de acuerdo al siguiente arreglo potenciométrico:  $\text{Cu}^{\circ} | \text{salicilato de Na } 0.1 \text{ M} | \text{pasta de salicilato de cristal violeta} ||$ . Se midió la diferencia de potencial entre este sensor y un electrodo de referencia de  $\text{Cu}^{\circ} | \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 ||$ . Se obtuvieron los siguientes resultados:

log C	-5	-4	-3	-2	-1
$\Delta E$	-90mV	-85	-80	-75	-70

- Proponer una ecuación de Nikolski para la curva de calibración correspondiente.
- Calcular cuál sería el volumen de una muestra obtenida al disolver una pastilla de contenido nominal de ácido acetilsalicílico 500 mg/tableta disgregada en 250 mL de agua, para que el sensor detecte una lectura entre  $-80$  y  $-75$  mV si el ácido acetyl salicílico esta 80% de acetilado.

## 6.0

**Planteamiento del sistema en estudio**

Se desarrolla un nuevo electrodo selectivo a  $\text{K}^+$  para determinar el contenido de éste de disoluciones milimolares, por ejemplo 1 mM. en soluciones salinas fisiológicas, SSI, ( $\text{NaCl}$  0.85% p/v). La respuesta es 95% nernstiana y la constante de Nikolsky es  $K=0.4V$ .

**Pregunta**

¿Cuál debe ser el valor del coeficiente de selectividad para que el sensor presente un error de a lo más del 10%?

## 7.0

**Planteamiento del sistema en estudio<sup>(1)</sup>**

Se ha diseñado un electrodo selectivo a  $\text{Ca}^{2+}$ . Para determinar su coeficiente de selectividad. Se realizan las mediciones potenciométricas con respecto a un electrodo de referencia conveniente de disoluciones de  $\text{Ca}^{2+}$  de concentración fija variando la concentración del interferente. Los resultados obtenidos son los siguientes:

concentraciones (mM)		DE	(mV)
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$		
0.1	0	-353.0	
0.1	10		-341.8
0.1	50		-326.4
0.1	100		-318.3

**Preguntas**

- Con los datos que se consideren necesarios proporcionados arriba, determina valor del coeficiente de selectividad potenciométrico,  $k_{\text{Ca,Mg}}$  para el ISE estudiado.

**Referencia**

- J. Rubinson, K. Rubinson  
"Química Analítica Contemporánea"  
Editorial Pearson Educación. (1998)531

## 8.0

**Contestar falso (F) o verdadero (V):**

- 1.0 La siguiente semicelda:  $\text{Pt}^0|\text{NH}_4^+(\text{ac})|\text{NH}_4^+(\text{org})||$  es un electrodo de referencia.  
(\_\_\_\_)
- 2.0 La constante de la ecuación de Nikolsky representa el  $E^\circ$  del ión selectivo con respecto al ENH  
(\_\_\_\_)
- 3.0 Un electrodo selectivo ideal tiene un valor de  $k_{ij} = 1$ .  
(\_\_\_\_)
- 4.0 El error alcalino asociado al electrodo de vidrio se debe a los iones  $\text{OH}^-$  :  
(\_\_\_\_)
- 5.0 El electrodo selectivo a  $\text{CO}_2$  reportado en la literatura tiene como transductor una fibra óptica.  
(\_\_\_\_)

**Completar con la respuesta correcta;**

- 6.0 El valor de  $E^\circ$  del par  $\text{H}^+/\text{H}_2$  en condiciones estándar con respecto a ENH es: \_\_\_\_\_
- 7.0 La ecuación de Nikolsky para un electrodo selectivo a  $\text{Na}^+$  con interferencia de  $\text{Al(III)}$  es:
- 8.0 La solución interna para un electrodo selectivo a fluoruros debe ser: \_\_\_\_\_
- 9.0 La ecuación para calcular el pH con los electrodos combinados es:  
\_\_\_\_\_.
- 10.0 La autonomía de la Universidad Nacional de México se logró por un paro estudiantil en el año de \_\_\_\_\_.

## 9.0

*Planteamiento del sistema en estudio*

Se ha diseñado un microsensor de  $W^\circ$  en combinación con un microelectrodo de referencia de  $Cu^\circ|H_2O||$  para determinar el  $pH^{(1)}$ . Se mide la diferencia de potencial entre ellos cuando se titula 0.5 mL de biftalato de potasio 0.1 mol/L con NaOH 0.100 M. Se obtuvieron los siguientes resultados de (volumen agregado-potencial):

0	-50.2
20	-51.4
40	-51.5
60	-51.9
80	-53.6
100	-54
120	-54.7
140	-56.2
160	-57.7
180	-58.7
200	-59.5
220	-61.2
240	-62.2
260	-63.3
280	-65.2
300	-66.4
320	-66.2
340	-69.5
360	-70.9
380	-73.3
400	-76.6
420	-79
440	-82.4
460	-85.4
480	-88.5
500	-93.2
520	-112.5
540	-149
560	-216
580	-236
600	-253
620	-262
640	-269
660	-273
680	-277
700	-281
720	-284
740	-285
760	-288
780	-290
800	-292
820	-292
840	-293
860	-294
880	-294
900	-295
920	-295
940	-296
960	-297
980	-298
1000	-298
1020	-300
1040	-300
1060	-300
1080	-301
1100	-301

*Preguntas*

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

*Referencia*

- (1) Alejandro Baeza  
"Titulaciones ácido-base Potenciométricas a Microescala Total con Microsensores de pH y de Referencia de Bajo Costo"  
*Rev. Chil. Educ. Cient.* **1**[2](2003)16-19

## 10.0

**Planteamiento del sistema en estudio**

Se ha diseñado un microsensor de pH a base de electropolímero conductor <sup>(1-2)</sup>, 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 grafica  $\text{pH} = f(\text{volumen agregado})$ .

**Referencias**

- (1) Patricia Diaz Arista  
"Construcción de un microsensor a la actividad de  $\text{H}^+$  (no membranar) 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 farmacéutico 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.*



## 11.0

**Planteamiento del sistema en estudio**

Para estudiar la selectividad del microsensors 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)	[Na <sup>+</sup> ] (mol/L)	DE (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 microsensors con respecto al Na<sup>+</sup> como ión interferente,  $k_{H,Na^+}$

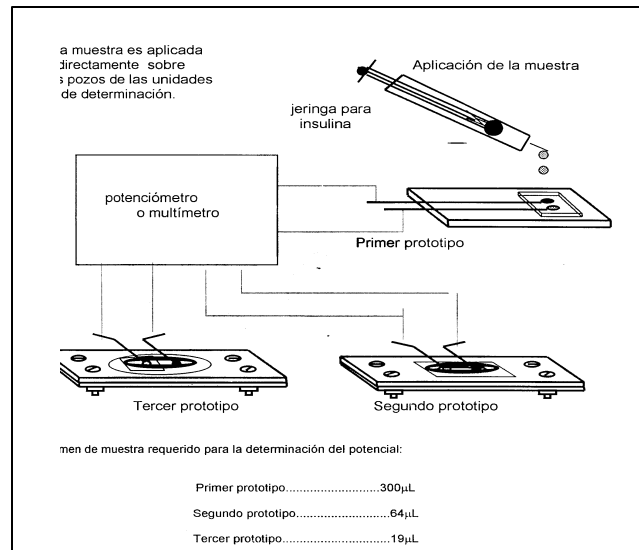
**Bibliografía**

J. Rubinson, K. Rubinson  
 "Química Analítica Contemporánea"  
 Editorial Pearson Educación. (1998)531

## 12.0

**Planteamiento del sistema en estudio**

Se han propuesto microceldas para ensayos enzimáticos a base de catalasa<sup>(1-2)</sup> a base de extractos de papa cruda o catalasa purificada:



$-\log [H_2O_2]$	E (mv)
1	60
2	80
3	75
4	75
5	70
6	40
7	10
8	-20

Al ensayar el prototipo tres se obtuvieron los siguientes resultados:

**Preguntas**

1.0 Encontrar la ecuación de Nikolsky que mejor representa el comportamiento sensor de la celda.

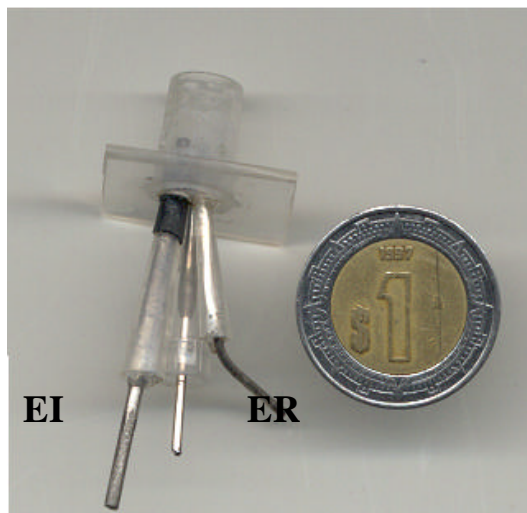
**Referencias**

- (1) Natalia Cruz  
"Diseño y caracterización de microceldas electroanalíticas a base de peroxidasa"  
Asesor: Dr. Alejandro Baeza  
Mayo 28 de 2001. FQ UNAM.
- (2) Natalia de la Cruz, Alejandro Baeza  
"Design and characterization of enzymatic microelectrochemical cells to determine hydrogen peroxide"  
Memoria de la I Conferencia Internacional de Química.  
Universidad Central de las Villas. Cuba. Diciembre de 2000.

## 13.0

**Planteamiento del sistema en estudio**

Se han propuesto microceldas tipo *sputnik* [I] para ensayos enzimáticos a base de ureasa<sup>(1)</sup> con extractos de harina de soja virgen.

**[I]**

En un ensayo típico se determina el potencial del microsensar de  $W^\circ$  (EI), con respecto al microelectrodo de referencia (ER) de plata|cloruro de plata. Se obtuvieron los siguientes resultados

$C_{urea}$	DE
0.0615	-429
0.0246	-428
0.0123	-407
0.0061	-373
0.0036	-334
0.0012	-314
0.0006	-302

**Preguntas**

- (1) Encontrar la ecuación de Nikolsky que mejor representa el comportamiento sensor de la celda.

**Referencias**

- (1) Xochiquetzal Gonzalez, Roselyn Lemus, Alejandro Baeza  
 “Estudio micropotenciométrico de la actividad de la ureasa”  
 MEMORIAS DE LA II CONFERENCIA INTERNACIONAL DE QUIMICA  
 UNIVERSIDAD CENTRAL DE LAS VILLAS. SANTA CLARA. CUBA,  
 DICIEMBRE 2003.

14

**Planteamiento del sistema en estudio.**

Se reporta<sup>(1)</sup> la respuesta de un electrodo selectivo a iones  $\text{CN}^-$  :

\*\*\*\*\*  
 \* --- BULLETIN DE CONTROLE --- ---QUALITY CHECK REPORT ---  
 \*\*\*\*\*

ELECTRODE SPECIFIQUE AUX IONS CN      SELECTIVE ELECTRODE FOR IONS CN  
 TYPE XS240      NUMÉRO : 436219      TYPE XS240      NUMBER : 436219

Electrode de référence au calomel (TR100) munie d'une allonge  
 remplie de KOH 0.1M      Electrolyte support : KOH 0.1M

Calomel reference electrode (TR100)      Salt bridge : KOH 0.1M  
 Supporting electrolyte : KOH 0.1M

ETALONNAGE		(pC = $-\log(C)$ )	CALIBRATION		
C(1) =	1.00E-06 M	pC(1) =	6.00	E(1) =	-15.5 mV
C(2) =	1.10E-05 M	pC(2) =	4.96	E(2) =	-68.2 mV
C(3) =	1.11E-04 M	pC(3) =	3.95	E(3) =	-127.3 mV
C(4) =	1.11E-03 M	pC(4) =	2.95	E(4) =	-185.7 mV

Temperature : 22.0°C

(1) C. Rochaix. "Electrochimie. Thermodynamique-Cinétique. Ed. Nathan. 1996

**Preguntas**

- 1.0 Efectuar la gráfica  $E=f(\log C)$
- 2.0 Seleccionar los puntos adecuados y proponer una ecuación de Nikolsky conveniente.
- 3.0 Si este electrodo presentara un coeficiente de selectividad potenciométrico con respecto al anión  $\text{OH}^-$  igual a 0.05. Recalcular los sendos valores de potencial en el medio de reacción utilizado.
- 4.0 Efectuar la gráfica  $E = f(\log C)$  en las nuevas condiciones de interferencia.
- 5.0
- 6.0 Calcular la nueva ecuación de Nikolsky.



*11 de septiembre de 1973,  
 no se olvida.*