

Sabino José Menolasina Monrreal

6

ANÁLISIS QUÍMICO



UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES
VENEZUELA



PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO

UNIVERSIDAD DE LOS ANDES
Autoridades universitarias

Rector

Mario Bonucci Rossini

• **Vicerrectora Académica**

Patricia Rosenzweig Levy

• **Vicerrector Administrativo**

Manuel Aranguren Rincón

• **Secretario (I)**

Manuel Joaquín Morocoima

SELLO EDITORIAL PUBLICACIONES
DEL VICERRECTORADO ACADÉMICO

• **Presidenta**

Patricia Rosenzweig Levy

• **Coordinadora**

Marysela Coromoto Morillo Moreno

• **Consejo editorial**

Patricia Rosenzweig Levy

Marysela Coromoto Morillo Moreno

María Teresa Celis

Marlene Bauste

Francisco Grisolia

Jonás Arturo Montilva

Joan Fernando Chipia L.

María Luisa Lazzaro

Alix Madrid

COLECCIÓN TEXTOS UNIVERSITARIOS:
CIENCIAS NATURALES

Sello Editorial Publicaciones del
Vicerrectorado Académico

Los trabajos publicados en esta colección han sido rigurosamente seleccionados y arbitrados por especialistas en las diferentes disciplinas.

**COLECCIÓN TEXTOS
UNIVERSITARIOS:
CIENCIAS NATURALES**
Sello Editorial Publicaciones
Vicerrectorado Académico

MONOGRAFÍAS DE QUÍMICA BÁSICA Y APLICADA
6 ANÁLISIS QUÍMICO
Primera edición digital, 2025

© Universidad de Los Andes
Sello Editorial Publicaciones del
Vicerrectorado Académico
de la Universidad de Los Andes
© SABINO JOSÉ MENOLASINA MONREAL

Hecho el depósito de ley
Depósito Legal: 2025000005
ISBN: 978-980-11-2204-3

ISBN: 978-980-11-2204-3



Corrección de estilo:

Carlos Perdomo Ramírez

Diagramación:

Sabino José Menolasina Monreal
Raquel Morales Soto

Diseño de la portada:

Raquel Morales Soto
Imagen de portada ha sido generada a través de la herramienta en:
https://www.canvas.com/es_mx/generador-imagenes-ia/
Prompt: Hombre realizando análisis químico a través de un microscopio.

Universidad de Los Andes
Av. 3 Independencia,
Edificio Central del Rectorado,
Mérida, Venezuela.
publicacionesva@ula.ve
publicacionesva@gmail.com
<http://www2.ula.ve/publicaciones-academico>

Prohibida la reproducción total o parcial de esta obra sin la autorización escrita de los autores y editores.

Editado en la República Bolivariana de Venezuela

COLECCIÓN DE TEXTOS UNIVERSITARIOS

Esta colección contempla la edición de textos académicos que sirven de apoyo docente en las áreas del conocimiento existentes en la Universidad: Ciencias Humanísticas y Sociales, las Ciencias Naturales, la Ingeniería y la Tecnología, la Medicina y las ciencias de la salud y las ciencias agrícolas.

Entre los objetivos específicos de esta colección resaltan:

- Estimular la edición de libros al servicio de la docencia.
- Editar la obra científica de los profesores de nuestra Casa de Estudios.
- Publicar las investigaciones generadas en los centros e institutos de investigación.

Hasta ahora, un número considerable de textos universitarios ha sido publicado por miembros de nuestra planta profesoral, obras de las que se han beneficiado por igual estudiantes y docentes, en la búsqueda del mejoramiento de la calidad de nuestra educación de pre y posgrado.



**UNIVERSIDAD
DE LOS ANDES**



**PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO**

MONOGRAFÍAS DE QUÍMICA BÁSICA Y APLICADA

6

ANÁLISIS QUÍMICO



**PUBLICACIONES
VICERRECTORADO ACADÉMICO**

Universidad de Los Andes
Mérida 2025 - Venezuela

MONOGRAFÍAS DE QUÍMICA BÁSICA Y APLICADA

6

ANÁLISIS QUÍMICO

SABINO JOSÉ MENOLASINA MONRREAL

COLECCIÓN TEXTOS UNIVERSITARIOS:

Ciencias Naturales

**Sello Editorial Publicaciones del Vicerrectorado Académico
Universidad de Los Andes**

ÍNDICE

PRESENTACIÓN	9
PRÓLOGO	13
CAPÍTULO 1 Generalidades del análisis químico	15
CAPÍTULO 2 Métodos analíticos de separación	25
CAPÍTULO 3 Métodos analíticos clásicos o químicos	43
CAPÍTULO 4 Métodos instrumentales ópticos	89
CAPÍTULO 5 Métodos electroquímicos	147
BIBLIOGRAFÍA	271

PRESENTACIÓN

En la actualidad, un gran número de campos científicos y tecnológicos requieren de conocimientos de Química. Sin embargo, nuestra sociedad en general tiene una visión poco favorable de la misma, debido a su desconocimiento y a las formas poco significativas de su aprendizaje que se imparten en el nivel de educación media (anteriormente bachillerato), lo cual conlleva a ser una de las disciplinas menos elegidas para estudiar en las Universidades.

En este nivel de educación media (bachillerato), la asignatura de Química se enseña inadecuadamente y la forma como se enseña no es atractiva, lo cual origina que los alumnos no la puedan entender.

En las discusiones que se plantean relacionadas con la educación en Química siempre está la necesidad de libros de Química que se adapten a las particularidades de los estudiantes que inician sus estudios universitarios y que los mismos mantengan un buen nivel en el desarrollo de los conceptos básicos.

A pesar de la diversidad de buenos libros de Química General existentes en el mercado, pocos son los que reúnen las cualidades expresadas arriba. Muchos de estos libros no contemplan la preparación integral que tienen los estudiantes, ni las exigencias programáticas de los cursos que se dictan en nuestras Universidades sobre química básica y aplicada.

Debido a la forma en que han sido estructurados muchos de estos libros de química, el proceso de aprendizaje de la Química se ve afectado, dificultándolo y produciendo en el estudiante miedo y rechazo.

La colección: Monografías de Química Básica y Aplicada fue concebida tomando en consideración las inquietudes que han presentado un gran número de estudiantes que han realizado los cursos de química general y aplicada, y los cursos de fisicoquímica impartidos por mi persona durante casi treinta años de docencia en la Universidad de Los Andes, Venezuela, así como en otras Universidades latinoamericanas. Esta obra ha sido diseñada para ser utilizada por estudiantes universitarios, politécnicos y tecnológicos de aquellas carreras, entre cuyo diseño curricular se contemplen cursos de química básica y aplicada.

A diferencia de otros textos convencionales de química, esta obra está constituida por una serie de seis (6) monografías contentivas de uno o más temas relacionados entre sí, distribuidos en capítulos, donde se expone tópicos de interés en el aprendizaje de la Química básica y aplicada.

Al final de cada uno de los capítulos descritos en cada monografía hay una sección con ejercicios resueltos en su mayoría paso a paso y relacionados con los temas explicados con la finalidad de que sirvan de material de evaluación para los estudiantes.

La colección: Monografías de Química Básica y Aplicada está constituida por:

MONOGRAFÍA 1: LA MATERIA, SUS ESTADOS, PROPIEDADES, COMPOSICIÓN, TEORIAS Y LEYES QUE LA GOBIERNAN.

MONOGRAFÍA 2: ENLACE QUÍMICO

MONOGRAFÍA 3. FÓRMULAS, ECUACIONES QUÍMICAS Y NOMENCLATURA

MONOGRAFÍA 4: MEZCLAS HETEROGÉNEAS Y DISOLUCIONES

MONOGRAFÍA 5: EQUILIBRIOS QUÍMICOS

MONOGRAFÍA 6: ANÁLISIS QUÍMICO

Esta colección de monografías consta de más de 550 ejercicios resueltos paso a paso y se espera que su utilización contribuya de una manera fácil en los

diferentes programas de química básica y aplicada, para estudiantes interesados en carreras científicas ya sea química, biología, ingeniería, geología y carreras de ciencias de la salud como, medicina, farmacia y bioanálisis; reduciendo el costo de la adquisición de libros que se requieren para cumplir con los programas específicos.

En fin, en esta colección de monografías de química básica y aplicada, se busca que cada una sea explicativa y completa del material necesario para que el proceso de aprendizaje por parte del estudiante se le haga fácil, interesante y amigable.

PRÓLOGO

La Química Analítica ha venido desempeñando un papel fundamental en muchas áreas de las ciencias básicas y aplicadas, tales como, la medicina, la química, biología, física, geología, etc., fundamentada en el análisis químico, el cuál se basa en la separación, detección e identificación y determinación de las cantidades relativas de los componentes de una muestra.

Se considera al “Análisis Químico” como la parte práctica de la “Química Analítica”, que aplica los métodos desarrollados por la misma para la resolución de problemas. La naturaleza interdisciplinaria del análisis químico le convierte en una herramienta vital en muchas áreas de las ciencias básicas y aplicadas.

La estructura didáctica de esta monografía sobre Principios de Análisis Químico ha sido diseñada para despertar el interés y la curiosidad del estudiante por el tema, y que, le permitan conocer sobre la variedad de métodos analíticos de que se disponen actualmente para la detección y cuantificación de las sustancias químicas de interés en distintas áreas de las ciencias básicas y aplicadas.

El autor en esta monografía ha querido poner al alcance de profesores y alumnos un estudio básico y actualizado sobre principios de análisis químico, la monografía está estructurada en cuatro capítulos.

En el capítulo I, se describe generalidades del análisis químico, destacando la diferencia entre análisis químico cualitativo y análisis químico cuantitativo.

En el capítulo II, se describen los métodos analíticos de separación que en la actualidad gracias a la tecnología son considerados métodos de análisis en sí mismos, como por ejemplo la cromatografía y la electroforesis.

En el capítulo III, se describen los métodos analíticos clásicos o químicos basados en las interacciones materia-materia, tales como los métodos gravimétricos y volumétricos.

En el capítulo IV, se describen los métodos analíticos instrumentales basados en la interacción energía-materia, tales como, métodos ópticos, electroquímicos y otros.

CAPÍTULO 1

Generalidades y métodos de análisis químico

Sabino José Menolasina Monrreal

1.1. Introducción

El análisis químico es parte de la Química Analítica, se basa en la separación, detección e identificación y determinación de las cantidades relativas de los componentes de una muestra.

El análisis químico se aplica en cualquier área de investigación química, biológica, bioquímica, así como en otras disciplinas.

La primera etapa previa al análisis químico en sí, es la elección acerca de como obtener la muestra para el análisis, la cual va a depender de muchos factores. Hay que tener presente que una buena muestra debe ser representativa y homogénea.

En química analítica cuando el análisis químico se basa solo en la detección e identificación de los constituyentes de una muestra se dice que el análisis químico es un análisis cualitativo mientras que, cuando se basa en la determinación de sus cantidades, normalmente cantidades relativas expresadas como porcentajes es un análisis cuantitativo.

En el desarrollo de un análisis químico cualitativo o cuantitativo se desarrollan métodos clásicos e instrumentales, en los cuales se toma en cuenta el tratamiento de muestra, principios fisicoquímicos de los diferentes métodos, elección del más adecuado, interpretación de los resultados experimentales obtenidos y evaluación de la forma más correcta de expresar el resultado del análisis [1a, 1b, 1c].

Por ejemplo, los procedimientos de análisis químico cuantitativo que utilizan la masa como propiedad determinante para cuantificar una especie, se denominan gravimétricos. A través de estos procedimientos se puede medir la masa que pierde un compuesto por tratamiento térmico o por reacción con algún agente específico que produzca un compuesto volátil y se puede medir también la cantidad de un sólido que se separa a partir de una solución homogénea, en este caso resulta indispensable tener un conocimiento lo más completo posible acerca de las condiciones bajo las cuales se está produciendo la reacción que da origen al sólido que se separa.

Por otro lado, por ejemplo, los procedimientos de análisis químico cuantitativo que utilizan el volumen como propiedad determinante para cuantificar una especie se denominan volumétricos. A través de ellos se pueden realizar determinaciones de forma indirecta midiendo el volumen de una solución de concentración conocida, que se necesita químicamente equivalente.

1.2. Conceptos básicos en análisis químico

Para comprender que es el análisis químico se hace necesario definir en primer lugar los términos más frecuentemente empleados en este ámbito [1b, 1c]:

- **Muestra:** Es una parte representativa de la materia objeto de análisis.

- **Alícuota:** Es una porción o fracción de la muestra.
- **Analito:** Es la especie química objeto del análisis.
- **Matriz de la muestra:** Es el conjunto de todas aquellas especies químicas que acompañan al analito en la muestra.
- **Técnica analítica:** es el medio utilizado para llevar a cabo el análisis químico.
- **Método analítico:** es aquel que incluye a la o las técnicas analíticas empleadas en un análisis, así como, todas las operaciones implicadas hasta la consecución del resultado final.
- **Especies interferentes:** son especies químicas que influyen en la respuesta del analito, pudiendo disminuir dicha respuesta (interferencia negativa) o incrementarla (interferencia positiva).
- **Enmascaramiento:** es una vía comúnmente empleada para eliminar interferencias, mediante la cual la especie interferente es transformada en otra especie química que no altera la respuesta del analito.
- **Disolución patrón o estándar:** es una disolución de concentración exactamente conocida.
- **Curva de calibrado o curva estándar:** Es la gráfica que representa la respuesta analítica en función de la concentración del analito correspondiente.
- **Aparato:** Es un sistema que realiza una acción, pero que no genera información
- **Instrumento:** Es el que permite observar, medir o comunicar una propiedad (parámetro)

1.3. Análisis químico cualitativo

El análisis químico cualitativo se basa en la detección e identificación de los constituyentes de una muestra a partir de sus propiedades. La identificación de los elementos, los iones o los compuestos presentes en una muestra se lleva a cabo a través de reacciones químicas selectivas o con el uso de instrumentos. La muestra puede ser sólida, líquida, gaseosa o una mezcla. Las propiedades químicas de un compuesto permiten reconocer los grupos de átomos o radicales que integran su molécula y, en consecuencia, su identificación. Es por ello, que dependiendo si la sustancia es inorgánica u orgánica, el análisis químico cualitativo puede ser inorgánico u orgánico [1c].

En los análisis cualitativos, los componentes separados se tratan seguidamente con ciertos reactivos que dan origen a ciertos productos los cuales pueden identificarse por sus colores, sus puntos de ebullición o de fusión, sus solubilidades en una serie de disolventes, sus olores, sus actividades ópticas o sus índices de refracción.

Por ejemplo, muchos compuestos volátiles a temperaturas elevada dan color a la llama cuya coloración es característica del metal que constituye la sustancia. Cuando se tienen sales de los metales alcalinos y alcalinotérreos, por ejemplo, el sodio da color amarillo, el potasio un color violeta, el litio un color rojo carmín, el calcio rojo amarillo, el bario verde amarillo.

Los resultados de un análisis cualitativo se expresan generalmente en palabras, nombres o símbolos de las clases, radicales, grupos funcionales de átomos, iones o moléculas.

1.3.1. Análisis químico cualitativo inorgánico

Entre las sustancias inorgánicas se tienen a las sustancias minerales las cuales están constituidas en general, por iones cuyo reconocimiento se basa, fundamentalmente, en su precipitación como compuestos insolubles al agregar a la solución de la sustancia problema el reactivo adecuado. El aspecto físico de la sustancia, su color, el color a la llama, la acción del calor y de ciertos ácidos concentrados, son otras propiedades valiosas para la identificación de esta, sobre todo cuando dicha sustancia se encuentra en estado puro y no en disolución [1a, 1c].

Para el reconocimiento de los cationes más importantes se agregan, sucesivamente, a la disolución diversos reactivos, a este procedimiento se le conoce en química como marcha analítica de cationes. Dado el elevado número de cationes inorgánicos y la diversidad de su comportamiento, las marchas para cationes son complejas. A partir de ellas los cationes se clasifican en grupos, ordenados según la insolubilidad que presentan frente a los reactivos generales utilizados. Dentro de cada grupo se realizan ensayos de identificación y también algunas operaciones de separación adicionales cuando son necesarias.

Las marchas analíticas de aniones no son tan completas y tan sistemática como las de cationes. En el análisis de aniones y cationes de una muestra se plantea la necesidad de decidir si se realizará primero el análisis de aniones o el de cationes; ya que los aniones pueden resultar interferentes para los cationes, de la misma manera que los cationes pueden constituir una interferencia en el análisis de aniones.

Los aniones que pueden interferir en el análisis de cationes requieren distintos métodos de eliminación de acuerdo con su naturaleza; en cambio, los cationes que interfieren en el análisis de aniones pueden ser fácilmente detectados y eliminados.

Esto nos conduce a analizar primero los aniones, determinar cuáles constituyen interferencias para el análisis de cationes, eliminarlos, y luego analizar los cationes.

1.3.2. Análisis químico cualitativo orgánico

Las sustancias orgánicas se clasifican de acuerdo con determinados grupos funcionales que estas poseen. Generalmente estos grupos funcionales sustituyen, según su valencia, uno o varios átomos de hidrógeno en la molécula del hidrocarburo correspondiente, del cual puede considerarse derivado el compuesto. El reconocimiento de estos radicales y la determinación de su posición en la cadena hidrocarbonada, necesarios para poder identificar una sustancia desconocida, constituyen el objeto del análisis orgánico cualitativo [1c].

A través de reacciones químicas complejas se puede transformar o sustituir ciertos grupos funcionales en otros, obteniéndose así la sustancia conocida a partir de una desconocida, cuya constitución puede entonces deducirse con absoluta seguridad. Por lo general muchos tipos de compuestos orgánicos pueden obtenerse a partir de los llamados magnesianos o haluros de alquilmagnesio (RMgX).

1.4. Análisis químico cuantitativo

El análisis químico cuantitativo se basa en determinar la cantidad relativa expresada generalmente como porcentaje, de un constituyente en una muestra dada. Conociendo esta cantidad relativa podemos saber en cualquier momento la cantidad que tenemos de ese constituyente partiendo del conocimiento de la muestra inicial [1c].

Para llevar a cabo con éxito un análisis cuantitativo se debe seguir ciertos procedimientos, tales como: seguir una metodología adecuada para la obtención de

la muestra para el análisis, separación del componente deseado en una forma mensurable y determinación de la cantidad relativa de ese componente a través de un método analítico.

Todo análisis químico cuantitativo se fundamenta en la medición de alguna propiedad relacionada, directa o indirectamente, con la cantidad del componente deseado presente en la muestra.

1.4.1 Clasificación de los métodos de análisis químico cuantitativo

Para llevar a cabo un análisis cuantitativo hay que llevar a cabo dos mediciones [1b]:

- La primera medida es el peso o volumen de la muestra bajo análisis.
- La segunda medida es una cantidad que es proporcional a la cantidad de analito presente en la muestra.

Los métodos analíticos que se emplean en un análisis químico cuantitativo se clasifican de acuerdo con el tipo de cantidad física que se mide (relacionada con la segunda medida que se realiza en el análisis). Sobre esta base, los métodos analíticos pueden clasificarse en: métodos de separación, métodos clásicos o químicos y métodos instrumentales.

Los métodos de separación cuando se desarrollaron su finalidad inicial era la eliminación de interferentes antes de proceder a aplicar la técnica analítica seleccionada. Entre estos métodos convencionales se tienen: decantación, precipitación, destilación, extracción y sublimación. En la actualidad, gracias a la tecnología existen métodos de separación que son métodos de análisis en sí mismos, como por ejemplo la cromatografía y la electroforesis.

Los métodos clásicos o químicos se caracterizan porque es imprescindible que exista una reacción química ya que se basan en interacciones materia–materia. Entre estos métodos se tienen a los métodos gravimétricos y volumétricos. En los métodos gravimétricos se determina la masa de analito o de algún compuesto relacionado químicamente con él. Mientras que en los métodos volumétricos se mide el volumen de una disolución de concentración conocida que contiene la cantidad de reactivo necesaria para reaccionar completamente con el analito.

Los métodos instrumentales, están basados en la interacción energía-materia (energía-masa). La reacción química no es necesaria. Entre estos métodos se tienen: los ópticos, eléctricos, magnéticos, nucleares y térmicos.

El uso de estos métodos analíticos va a depender también de la cantidad relativa aproximada del analito en la muestra y el éxito de su aplicación de los métodos de separación y preparación de la muestra que se utilicen.

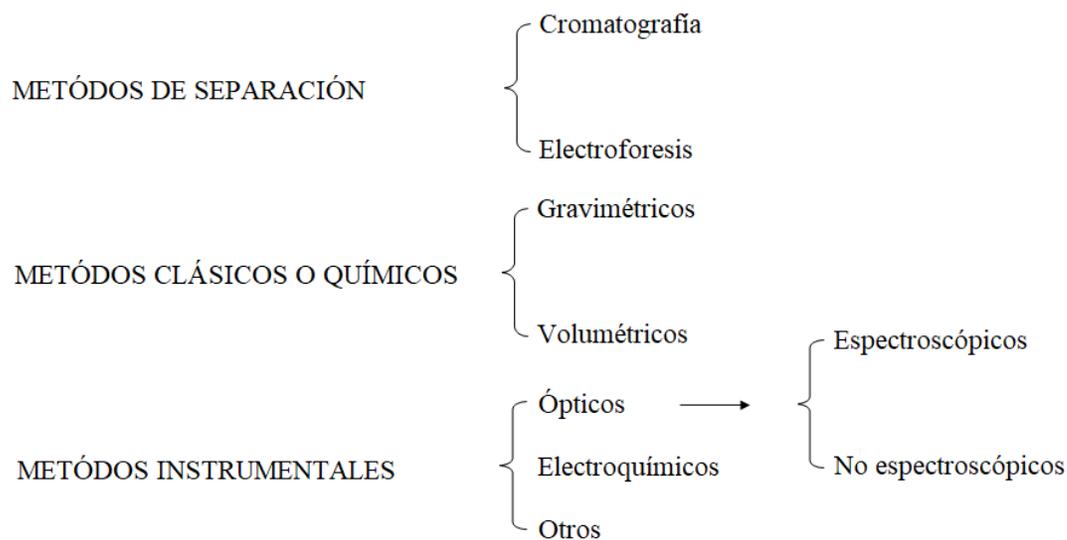


Figura 1. Métodos analíticos que se emplean en análisis químico [1c]

1.5. El proceso analítico

En un análisis cuantitativo se lleva a cabo las siguientes etapas [1b]:

- Definición del problema: En esta primera etapa se plantea el tipo de análisis requerido y la escala de trabajo, convirtiendo así las cuestiones generales en cuestiones específicas que puedan responderse a través de medidas.
- Selección del método de análisis: Esta etapa resulta fundamental para el éxito del proceso analítico global, en ocasiones puede ser la etapa más difícil, requiriendo algo de experiencia e intuición.

La selección del método de análisis generalmente representa un compromiso entre: exactitud requerida, concentración prevista del analito en la muestra, disponibilidad de tiempo, factor económico, complejidad de la muestra y número de muestras bajo análisis, entre otros factores.

- Obtención de la muestra: Para que la información obtenida sea significativa, es necesario que la muestra tenga la misma composición que el resto del material del que se obtuvo.

Cuando este material es de gran tamaño y heterogéneo, la obtención de una muestra representativa requiere gran esfuerzo. La toma de muestra requiere un plan adecuado con el fin de conseguir una pequeña masa del material cuya composición represente con exactitud a la totalidad del material muestreado.

Es decir, la muestra ha de representar la totalidad de dicha materia y ha de presentar carácter homogéneo.

- Tratamiento de la muestra: Son escasos los problemas que se resuelven sin necesidad de tratamiento de la muestra antes de proceder a la medida; por ejemplo, la medida del pH de una muestra de agua de río puede llevarse a cabo directamente sin tratamiento alguno de la muestra. Lo habitual, es que la muestra necesite algún tipo de tratamiento, con el fin de: preparar la forma y el tamaño de la muestra, así como la concentración del analito o los analitos en la forma química y concentración, adecuadas para la técnica analítica seleccionada y/o eliminar interferentes de la matriz de la muestra.
- Proceso de medida: Todos los resultados analíticos dependen de la medida final de una propiedad física o química del analito. Las valoraciones o titulaciones se encuentran entre los métodos analíticos más precisos. En una valoración, el analito reacciona con un reactivo estandarizado mediante una reacción de estequiometría conocida. La cantidad de reactivo estandarizado necesario para alcanzar la condición de equivalencia se relaciona con la cantidad de analito presente. Por tanto, la valoración es un tipo de comparación química.
- Evaluación de los resultados, informe y conclusiones: Los resultados analíticos están incompletos sin una estimación de su fiabilidad. Por tanto, si pretendemos que los resultados tengan valor, debe proporcionarse alguna medición de la incertidumbre relacionada con los cálculos obtenidos. Además, el informe final no sólo debe plasmar los resultados obtenidos sino también las limitaciones concretas del método de análisis empleado. En cualquier caso, éste puede ir dirigido a un especialista o para el público en general, de modo que será necesario asegurarse de que es apropiado para el destinatario previsto.

CAPÍTULO 2

Métodos analíticos de separación

Sabino José Menolasina Monrreal

2.1. Introducción

Los métodos analíticos de separación inicialmente fueron empleados para concentrar el analito o separarlo de las especies interferentes. Sin embargo, en la actualidad están siendo utilizados como métodos de análisis en sí mismos.

Cuando queremos determinar un componente en una muestra mediante la medida de una propiedad física o química, que la presentan además otras especies que se encuentran en la misma muestra, debemos separar este componente del resto. Además, algunas especies se encuentran en cantidades tan pequeñas en una muestra que es necesario concentrarlas de forma que se pueda cuantificar mediante alguna técnica.

En el pasado las separaciones analíticas se llevaban a cabo por métodos clásicos como son la precipitación, destilación y extracción. Actualmente las separaciones analíticas se realizan fundamentalmente por cromatografía y electroforesis.

2.2. Cromatografía

Es un método físico de separación para la caracterización de mezclas complejas cuyo objetivo es separar los distintos componentes, la cual tiene aplicación en todas las ramas de la ciencia [1d,2,3]. Tiene sus orígenes en 1906, cuando el botánico Ruso M. Tswett realizó un experimento en el que colocó un extracto de pigmentos vegetales en la parte superior de una columna de vidrio rellena de carbonato de calcio (CaCO_3). Al agregar éter, observó que la mezcla original se separaba en diversas bandas coloridas que descendían a través de la columna a diferentes velocidades [2].

La cromatografía comprende un conjunto importante y diverso de métodos que permite a los científicos separar componentes estrechamente relacionados en mezclas complejas, lo que en muchas ocasiones resulta imposible por otros medios. Se pueden separar moléculas en función de sus cargas, tamaños y masas moleculares. También a través de la polaridad de sus enlaces, sus potenciales redox, etc.

Un rasgo característico de la cromatografía es la presencia de dos fases; dispuestas de tal manera que mientras una permanece estacionaria dentro del sistema (fase estacionaria), la otra se desplaza a lo largo de él (fase móvil). La clave de la separación en cromatografía es que la velocidad con la que se mueve cada sustancia depende de su afinidad relativa por ambas fases (equilibrio de distribución).

En el experimento de Tswett 1906 [3], la separación de los pigmentos vegetales se logró gracias a que cada uno de ellos tenía una afinidad diferente por las fases. En general, los componentes más afines a la fase estacionaria avanzan lentamente (más retenidos) mientras que los más afines a la fase móvil (menos retenidos) se mueven con mayor rapidez.

Por lo tanto, el medio cromatográfico (columna, placa o papel) funciona como un controlador de la velocidad de cada sustancia que constituye la mezcla, logrando así su separación y mediante el uso de un detector, su caracterización química.

La cromatografía no solo permite la separación de los componentes de una mezcla, sino también su identificación y cuantificación.

El análisis cualitativo está basado en la medida de parámetros cromatográficos (tiempos y volúmenes de retención) mientras que el análisis cuantitativo está basado en la medida de alturas o áreas de picos cromatográficos que se relacionan con la concentración.

En la actualidad la cromatografía es una técnica ampliamente utilizada en la resolución de macromoléculas de interés en la industria, biotecnológica, biológica y bioquímica [2-6].

Las aplicaciones prácticas de la cromatografía se encuentran por ejemplo en la producción, donde se usa la cromatografía para la limpieza y aislamiento de sustancias. Por otro lado, en la química analítica se usa la cromatografía para separar compuestos en mezclas homogéneas.

La calidad, la seguridad y la investigación son seguramente los aspectos más exigentes de la industria alimentaria actual. Este sector ha evolucionado de tal manera que los controles de calidad que tenemos hoy en día permiten cada vez más a las industrias conocer al detalle los alimentos que producen y garantizar su seguridad alimentaria.

Las distintas técnicas cromatográficas pueden dividirse según cómo esté dispuesta la fase estacionaria.

2.2.1. Cromatografía plana

La fase estacionaria se sitúa sobre una placa plana o sobre un papel. Las principales técnicas son:

- Cromatografía en papel

La cromatografía en papel es un proceso muy utilizado en los laboratorios para realizar análisis inorgánicos cualitativos ya que pese a no ser una técnica potente no requiere de ningún tipo de equipamiento [2]. Permite llevar a cabo la separación e identificación de iones, trabajando con cantidades mínimas de sustancia. Pertenece al tipo de “Cromatografía de partición” se fundamenta en que las sustancias problema, pueden tener diferentes coeficientes de reparto en dos disolventes de inmiscibilidad limitada, uno permanece fijo en la superficie del papel “fase estacionaria” generalmente en agua, la fase móvil constituida generalmente por una mezcla de disolventes parcialmente miscibles en ella.

La fase estacionaria está constituida simplemente por una tira de papel de filtro. La muestra se deposita en un extremo colocando pequeñas gotas de la disolución y evaporando el disolvente. Luego el disolvente empleado como fase móvil se hace ascender por capilaridad. La separación se realiza en función de la afinidad de los solutos con las dos fases, las más solubles en agua se quedarán cerca del punto donde se aplicó la muestra, y las menos solubles en agua y más solubles en el disolvente llegarán más lejos. Las sustancias separadas se identifican mediante diversos procedimientos físicos o químicos.

Como medida en cromatografía sobre papel se emplea el R_f (Retention factor), el cual se define como el cociente de dividir el recorrido de la sustancia por el disolvente, esto es, la distancia media desde el origen hasta el centro de la mancha (X) dividida por la distancia que media desde el origen hasta el frente del disolvente (S):

$$R_f = X / S$$

En la cromatografía en papel se utiliza como fase estacionaria una hoja de papel de celulosa de elevada pureza recubierta de una capa de agua asociada a las fibras de celulosa. La fase móvil, en la que irá disuelta la muestra, se forma por disolventes cuya naturaleza se elige en función de los componentes que se pretenden separar.

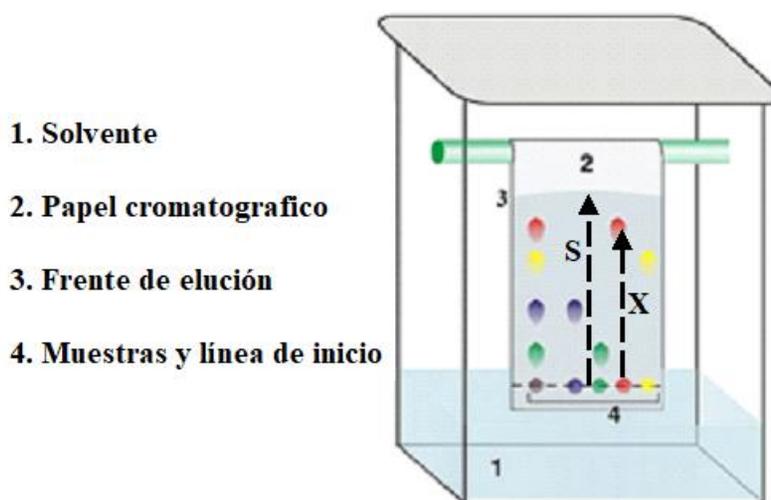


Figura 2.1. Cromatografía en papel [7a]

- Cromatografía en capa fina

La cromatografía en capa fina se basa en la preparación de una capa, uniforme, de un adsorbente mantenido sobre una placa de vidrio u otro soporte². Los requisitos esenciales son, pues, un adsorbente, placas de vidrio, un dispositivo que mantenga las placas durante la extensión, otro para aplicar la capa de adsorbente, y una cámara en la que se desarrollen las placas cubiertas. Es preciso también poder guardar con facilidad las placas preparadas y una estufa para activarlas. La fase móvil es líquida y la fase estacionaria consiste en un sólido. La fase estacionaria será un componente polar y el eluyente será por lo general menos

polar que la fase estacionaria, de forma que los componentes que se desplacen con mayor velocidad serán los menos polares.

La cromatografía en capa fina presenta una serie de ventajas frente a otros métodos cromatográficos (en columna, en papel, en fase gaseosa). El tiempo que se necesita para conseguir las separaciones es mucho menor y la separación es generalmente mejor. Pueden usarse reveladores corrosivos, que sobre papel destruirían el cromatograma. El método es simple y los resultados son fácilmente reproducibles, lo que hace que sea un método adecuado para fines analíticos.

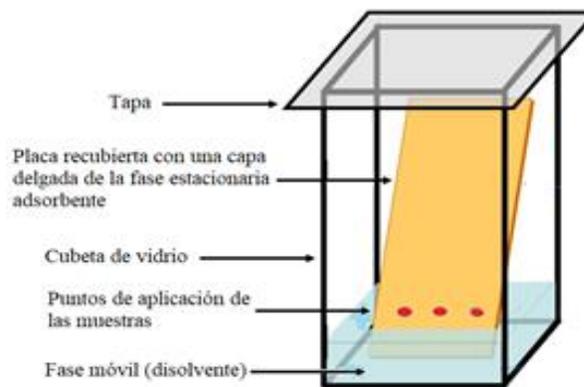


Figura 2.2. Cromatografía en capa fina [7b]

2.2.2. Cromatografía en columna

La fase estacionaria se sitúa dentro de una columna que puede ser de vidrio o acero inoxidable, entre otros materiales. La fase móvil puede ser líquida o gaseosa. La muestra se coloca en el extremo superior de la columna y se deja descender con la fase móvil utilizando la gravedad [3].

Según el fluido empleado como fase móvil se distinguen: Cromatografía líquida, Cromatografía gaseosa y Cromatografía de fluidos supercríticos.

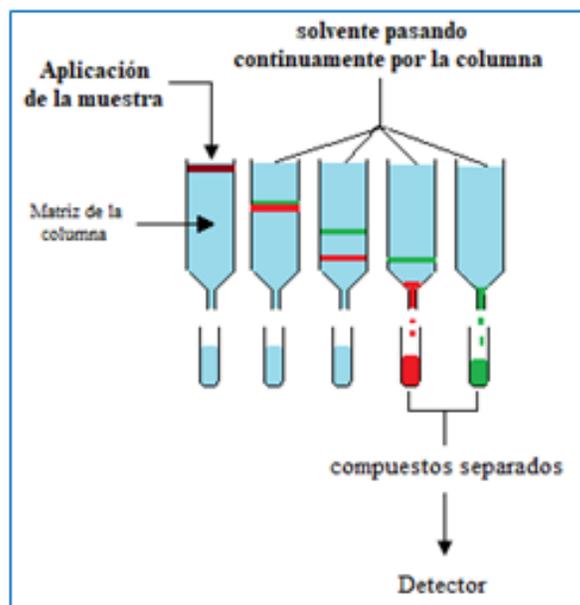


Figura 2.3. Cromatografía en columna [3]

- **Cromatografía líquida**

Con el avance del conocimiento y la tecnología, las técnicas cromatográficas fueron perfeccionándose y cada vez se han podido separar, identificar y cuantificar de manera más exacta las sustancias presentes en una mezcla. Un ejemplo de estas cromatografías avanzada es la cromatografía líquida de alta eficacia o *high performance liquid chromatography* (HPLC) la cual es utilizada frecuentemente en bioquímica y química analítica [4].

La HPLC se encuadra dentro de la cromatografía de elución. En ésta, un líquido (fase móvil) a altas presiones circula en íntimo contacto con un sólido u otro líquido inmisible (fase estacionaria); al introducir una mezcla de sustancias (analitos) en la corriente de fase móvil, cada analito avanzará a lo largo del sistema

con una velocidad diferente que dependerá de su afinidad por cada una de las fases, lo cual conducirá después de terminado el recorrido de la muestra por la columna, cada una de las sustancias introducidas en el sistema eluirá con un tiempo diferente, es decir, estarán separadas.

Los diferentes tipos de cromatografía líquida se pueden clasificar de diferentes maneras, pero la forma más habitual de clasificación es la realizada en base a la naturaleza de la fase estacionaria, ya que es ésta la que impone fundamentalmente el mecanismo de separación; de este modo, se pueden enumerar cuatro tipos de técnicas:

- Cromatografía de adsorción (líquido-sólido).

La fase estacionaria es un sólido que es un adsorbente y la separación se basa en repetidas etapas de adsorción-desorción. La sustancia que forma la fase estacionaria puede ser alúmina (Al_2O_3), sílice (SiO_2) o resinas de intercambio iónico (matrices que tienen sitios electrostáticamente activos, debido a lo que el analito se retiene en ellas por interacción electrostática). La fase móvil puede estar formada por un solvente o una mezcla de solventes. Algunos componentes de la mezcla serán retenidos con mayor fuerza que otros, de esta forma ocurre la separación [4].

- Cromatografía de partición.

Se da cuando la separación de los analitos de la mezcla se produce por diferencias de sus solubilidades o polaridades entre la fase estacionaria y la fase móvil, siendo ambas fases líquidas inmiscibles. La tecnología de las fases estacionarias ha avanzado y ya existen variedades de líquidos embebidos en sólidos y resinas que se utilizan con este fin. En este sentido, existen dos tipos de cromatografía dependiendo de la polaridad de la fase estacionaria y la fase móvil.

En fase normal, la fase estacionaria es polar y la fase móvil es apolar. Mientras que fase reversa, la fase estacionaria es apolar y la fase móvil es polar [5].

- Cromatografía de intercambio catiónico.

La fase estacionaria contiene grupos funcionales cargados negativamente, por lo que retiene cationes (cargados positivamente).

- Cromatografía de intercambio aniónico.

La fase estacionaria contiene grupos funcionales cargados positivamente, por lo que retiene aniones (cargados negativamente).

Cromatografía de exclusión molecular.

La fase estacionaria es un material poroso a través del que eluyen los analitos, dependiendo de sus tamaños. En este tipo de cromatografía no existe ningún tipo de interacción física o química entre los analitos y la fase estacionaria. Los analitos de mayor tamaño eluyen primero, es decir, no son retenidos en la fase estacionaria. Mientras que los analitos de menor tamaño quedan atrapados en los poros de la fase estacionaria y van saliendo de ella a medida que se pasa la fase móvil (líquida) [6].

La cromatografía líquida de alta eficacia es la técnica analítica de separación más ampliamente utilizada. Las razones son la sensibilidad, su fácil adaptación a las determinaciones cuantitativas exactas, es ideal para la separación de especies no volátiles o termolábiles y por su gran aplicabilidad a sustancias que son de interés en la industria. Algunos ejemplos son: aminoácidos, proteínas, ácidos nucleicos, hidrocarburos, carbohidratos, fármacos, terpenoides, plaguicidas, antibióticos, esteroides, especies organometálicas y gran variedad de sustancias inorgánicas.

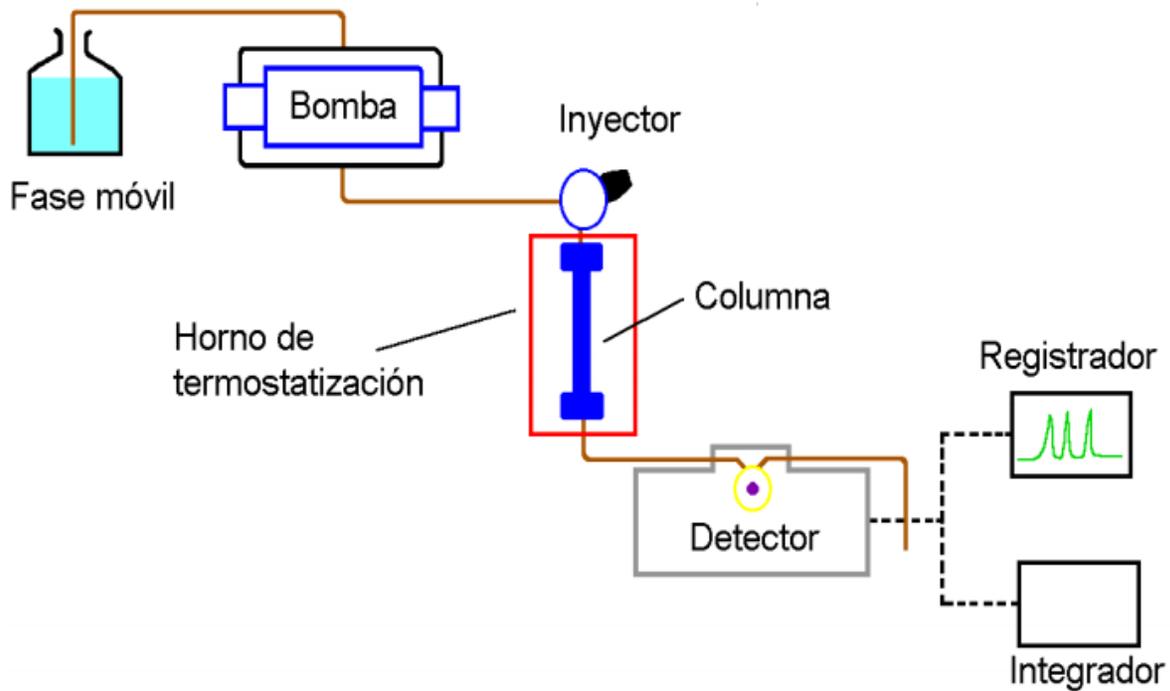


Figura 2.4. Esquema de un método de separación por cromatografía líquida [7c]

- **Cromatografía gaseosa**

La cromatografía gaseosa permite el análisis rápido y exacto de gases, vapores líquidos; permite identificar los componentes individuales de las mezclas gaseosas. Iniciada a finales de 1952, se ha desarrollado notablemente en separación, identificación y determinación de compuestos volátiles (gases y líquidos) de puntos de ebullición de hasta 350-400°C. El método tiene las ventajas de ser sensible, rápido y sencillo, y si se maneja con suficiente cuidado, suministra información cuantitativa exacta con cantidades muy pequeñas de muestra [5].

En cromatografía de gases (GC) la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte a diferencia de los otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito; su única función es la de transportar el analito a través de la columna.

Existen dos tipos de cromatografía de gases: la cromatografía Gas-Sólido (GCS) y la cromatografía gas líquido (GLC).

La cromatografía gas líquido tiene gran aplicación en todos los campos de la ciencia y su denominación se abrevia normalmente como cromatografía de gases (GC).

En la cromatografía gas sólido se produce la retención de los analitos de una fase estacionaria como consecuencia de la absorción física.

La cromatografía gas sólido ha tenido una aplicación limitada debido a la retención semipermanente de las moléculas activas o polares y a la obtención de picos de elución con colas muy significativas (como consecuencia del carácter no lineal del proceso de absorción), de modo que esta técnica no ha encontrado una gran aplicación excepto para la separación de ciertas especies gaseosas de bajo peso molecular.

La cromatografía gas líquido se basa en la distribución del analito entre una fase móvil gaseosa y una fase líquida inmovilizada sobre la superficie de un sólido inerte.

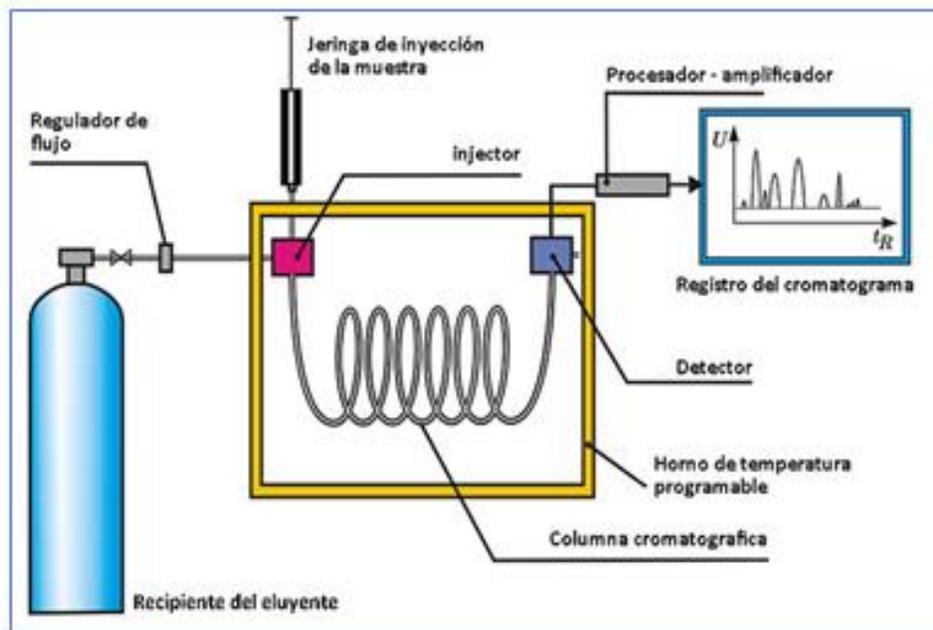


Figura 2.5. Esquema de un método de separación por cromatografía gaseosa [7d]

La cromatografía de gases acoplada a la Espectrometría de Masas que anteriormente solo encontrábamos en los grandes centros de investigación o en las universidades, ahora forman parte del trabajo rutinario en los departamentos de calidad de las empresas de alimentación. Se emplea para separar, identificar y cuantificar los compuestos volátiles de mezclas complejas, tales como alimentos, productos vinícolas o muestras vegetales [5,6]. La detección con espectrometría de masas se basa en fragmentar con energía los compuestos que salen de la columna del cromatógrafo en fragmentos masa/carga, característicos para cada compuesto.

- **Cromatografía de fluidos supercríticos [8-11]**

La temperatura crítica de una sustancia es la temperatura por encima de la cual no puede existir en la fase líquida independientemente de la presión.

La presión crítica es la presión de vapor de una sustancia a su temperatura crítica.

Una sustancia a temperaturas y presiones por encima de su temperatura y de su presión crítica (punto crítico) se denomina fluido supercrítico.

Los fluidos supercríticos tienen densidades, viscosidades y otras propiedades que son intermedias entre las características de esa sustancia en estado gaseoso y en estado líquido.

Tabla 1. Comparación de las propiedades de los fluidos supercríticos con las de gases y líquidos. (Los datos sólo indican el grado de magnitud) [8]

	GAS	FLUIDO SUPERCRÍTICO	LÍQUIDO
Densidad	$(0,6-2) \cdot 10^{-3}$	0,2- 0,5	0,6- 2
Coefficiente de difusión (cm^2/s)	$(1-4) \cdot 10^{-1}$	$10^{-3} - 10^{-4}$	$(0,2 - 2) \cdot 10^{-5}$
Viscosidad ($\text{g cm}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$(1-3) \cdot 10^{-4}$	$(1-3) \cdot 10^{-4}$	$(0,2- 3) \cdot 10^{-2}$

Las propiedades seleccionadas son aquellas que son significativas para la cromatografía de gases, líquidos y fluidos supercríticos, así como la extracción de fluidos supercríticos. Una propiedad importante de los fluidos supercríticos, que está relacionada con sus densidades elevadas (de 0,2 a 0,5 g/cm^3), es su notable capacidad para disolver moléculas grandes no volátiles. Por ejemplo, el dióxido de carbono supercrítico disuelve fácilmente n- alcanos que poseen entre 5 y 30 átomos de carbono.

Una segunda propiedad notable de los fluidos supercríticos es que los analitos disueltos en ellos pueden ser fácilmente recuperados por el procedimiento simple de permitir que las disoluciones se equilibren con la atmósfera a temperaturas relativamente bajas. Otra ventaja de los fluidos supercríticos es que son baratos,

inocuos y no son sustancias tóxicas, por lo que se pueden dejar evaporar libremente en la atmósfera sin efectos ambientales dañinos.

La cromatografía de fluidos supercríticos (SFC) es una modalidad híbrida entre la cromatografía de gases y de líquidos que combina algunas características de cada una de ellas. Esta técnica es una de los tres tipos importantes de cromatografía en columna, ésta permite la separación y determinación de compuestos que no son manipulados ni por la cromatografía de gases ni por la de líquidos: compuestos no volátiles o térmicamente lábiles para los que la cromatografía de gases es inaplicable y los compuestos que tienen grupos funcionales que no son detectables por las técnicas espectroscópicas o electroquímicas empleadas en cromatografía de líquidos. Los equipos instrumentales para la cromatografía de fluidos supercríticos son bastante parecidos en lo referente a los componentes instrumentales a los equipos de HPLC. Existen, sin embargo, dos diferencias importantes:

- Es necesario un horno, similar para mantener la columna termostatazada y además proporcionar un control preciso de la temperatura de la fase móvil.
- Es necesario un restrictor o un dispositivo de contrapresión, que se utiliza para mantener la presión en la columna en el nivel deseado y para convertir el eluyente, de fluido supercrítico en un gas, y arrastrarlo al detector.

Las variaciones de presión en cromatografía de fluidos supercríticos tienen un efecto muy marcado sobre el factor retención o de capacidad, k' . Este efecto es una consecuencia del incremento de la densidad de la fase móvil a medida que aumenta la presión. Tal incremento de la densidad origina un aumento de la capacidad disolvente de la fase móvil, lo cual acorta los tiempos de elución.

La mayoría de los perfiles de presión utilizados en cromatografía de fluidos supercríticos son: presión constante (isobárica) para un período de tiempo dado

seguida de un aumento lineal o asintótico de la presión hasta alcanzar el valor de la presión final.

Debido a sus múltiples características, la cromatografía de líquidos superfluidos puede ser utilizada para separar compuestos y sustancias químicas para los que otros tipos de cromatografías no serían demasiado adecuados [8,9].

El uso de métodos cromatográficos para la detección de vitaminas liposolubles en fármacos es una práctica muy extendida. Por ejemplo, actualmente la técnica de cromatografía de fluidos supercríticos en el análisis de fármacos ofrece ventajas analíticas con respecto a sus propiedades [10,11].

La cromatografía de fluidos supercríticos se ha aplicado a la separación de un amplio conjunto de sustancias, entre los que se cuentan productos naturales, fármacos, alimentos, pesticidas y herbicidas, tensoactivos, polímeros, aditivos de polímeros, combustibles fósiles y explosivos y propelentes.

2.3. Electroforesis

Los orígenes de esta técnica se remontan a los trabajos de Tiselius en 1973, quien logró separar mezclas de proteínas (micelas cargadas eléctricamente) por su distinta movilidad en un soporte poroso al que se aplicaba un campo eléctrico. Posteriormente se ha aplicado a la separación de cualquier especie cargada o alrededor de una doble capa eléctrica.

La electroforesis es una técnica analítica utilizada en diferentes áreas de la investigación, como en la biotecnología, la farmacia y la medicina, la cual permite la separación de diferentes analitos como iones, biomoléculas y células [12a, 12b, 13]. Se basa en un fundamento cinético (movimiento o migración de las macromoléculas)

disueltas en una determinada solución tampón de electroforesis, a través de una matriz o soporte reticulado como resultado de la acción de un campo eléctrico. El comportamiento de la molécula viene dado por su movilidad electroforética y ésta por la carga, tamaño y forma de esta. Cuanto mayor es la relación carga/tamaño más rápido migra un ion en el seno del campo eléctrico.

Esta técnica tiene como ventaja su capacidad de separar macromoléculas de interés en la industria biotecnológica y química. Ha sido un método muy útil para la separación de proteínas, enzimas, hormonas y ácidos nucleicos (DNA y RNA) con gran resolución [12a].

En un sistema electroforético pueden originarse distintos fenómenos que afectan la separación de las sustancias: difusión, migración, flujo térmico y fricción. Debido a esto se pueden diferenciar dos métodos electroforéticos: electroforesis convencional y electroforesis capilar.

2.3.1. Electroforesis convencional

La electroforesis convencional se emplea para separar especies complejas de elevado peso molecular de interés biológico y bioquímico a través de una capa delgada y plana o placa de un gel semisólido y poroso que contiene un tampón acuoso en el interior de sus poros [12a]. Esta será la sustancia encargada de ofrecer resistencia al movimiento de las moléculas, controlando así su migración uniforme. Mediante esta técnica se pueden separar varias muestras simultáneamente. Dichas muestras se depositan sobre el gel, mientras se aplica un potencial de corriente continua a través de este durante un tiempo fijo. Cuando las separaciones se han completado se interrumpe el paso de corriente y las especies separadas se tiñen para visualizarse. Es una técnica lenta y laboriosa y tiende a ser poco reproducible y no permite la automatización.

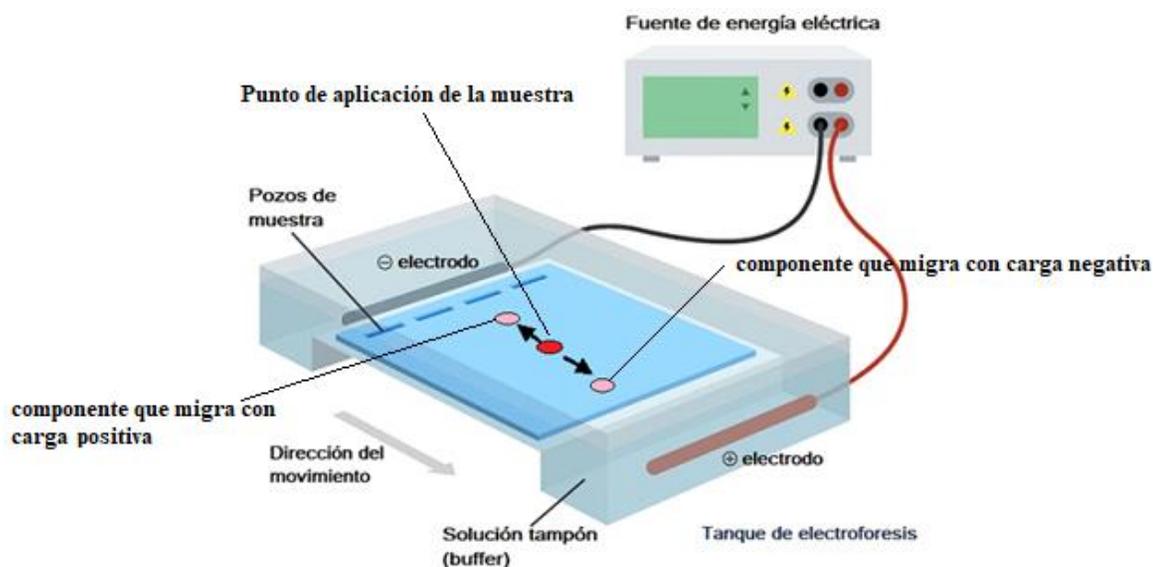


Figura 2.6. Electroforesis convencional [12b]

2.3.2. Electroforesis capilar

La electroforesis capilar por su parte se basa en el efecto que produce el campo eléctrico sobre la velocidad de separación y resolución de los compuestos que se investigan [13a]. La velocidad de separación y resolución de los compuestos mejora a medida que aumenta el campo eléctrico aplicado. Cuando se disminuye el tamaño del capilar, los voltajes aplicados pueden ser cada vez más altos. El principal problema de uso de esta técnica estriba en que la detección está limitada a la fluorescencia inducida por el láser utilizado, lo cual restringe el número de analitos que pueden ser analizados.

Sin embargo, entre las ventajas que ofrece la electroforesis capilar se puede apuntar que da lugar a separaciones con volúmenes de muestra extraordinariamente pequeños (de 0,1 a 10 nL), en contraste con la electroforesis convencional en la cual se emplean volúmenes de muestra en el orden de los μL , con

una elevada resolución y rapidez. Ofrece además mayor facilidad y velocidad que la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC). Esta técnica elimina el problema de los solventes de la HPLC, la toxicidad de estos y su costo, pues emplea soluciones acuosas en su gran mayoría con muy baja concentración iónica.

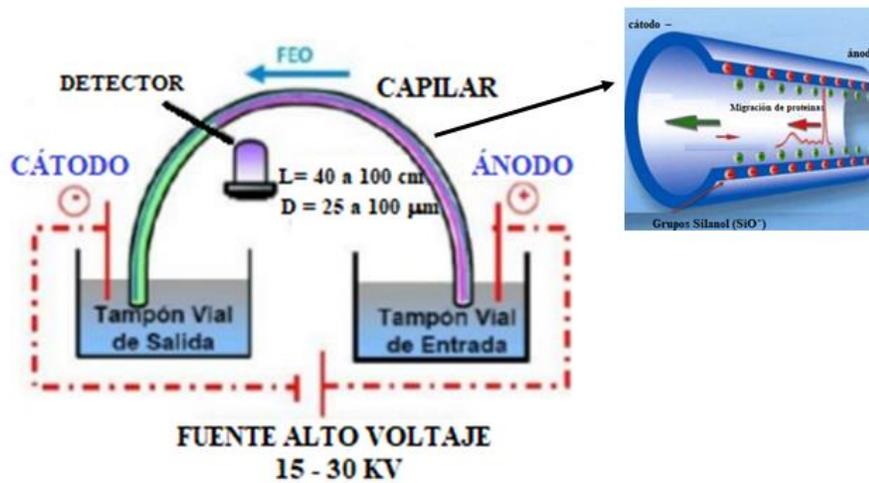


Figura 2.6. Electroforesis capilar [13b]

CAPÍTULO 3

Métodos analíticos clásicos o químicos

Sabino José Menolasina Monrreal

3.1. Introducción

Los métodos analíticos clásicos se caracterizan por la interacción materia-materia. Es decir, se basan en reacciones químicas. Para el análisis cualitativo se basan en la identificación del analito por reacciones más sencillas como generar reacciones para identificar el color, el olor, o como se comporta y para el análisis cuantitativo por medida de masa (métodos gravimétricos) y volumen (métodos volumétricos).

3.2. Métodos gravimétricos

Estos métodos se basan en la separación del componente deseado en una forma cuya composición en porcentaje se conoce y que puede ser pesada con exactitud. En estos métodos se utiliza la masa como propiedad determinante para cuantificar una especie [14].

Los métodos gravimétricos pueden subdividirse a su vez en métodos: de precipitación, de volatilización y de galvanoplastia (Electrogravimetría), según la manera en que se separa el componente deseado en una forma ponderable antes de su medición [15-28].

Los métodos gravimétricos se pueden utilizar en una serie de situaciones de la vida real, como en el análisis químico de minerales y otros materiales industriales, en la calibración de instrumentos y en el análisis elemental de compuestos inorgánicos.

Cuando se aplican los métodos gravimétricos se realizan dos determinaciones de masa o peso, la primera, el peso de la muestra inicial, y la segunda el peso final de un precipitado puro que contiene el componente de la muestra deseada.

Los métodos gravimétricos han sido desarrollados para la mayoría de los aniones [15,16] y cationes inorgánicos [17-19], así como para especies químicas neutras, como agua, dióxido de azufre, dióxido de carbono y yodo [20]. También pueden determinarse una gran variedad de sustancias orgánicas mediante métodos gravimétricos. Los ejemplos más comunes incluyen la determinación de lactosa en productos lácteos [21], de salicilatos en preparaciones de fármacos [22], de fenoltaleína en laxantes [23], de nicotina en pesticidas [24], de colesterol en cereales [25,26] y de benzaldehído en extractos de almendra [27,28]. De hecho, los métodos gravimétricos son de los que tienen aplicaciones más amplias entre todos los procedimientos analíticos.

3.2.1. Método gravimétrico de precipitación

Cuando se aplica este método, el analito es separado de una disolución de la muestra como un precipitado y es convertido a un compuesto de composición conocida que puede pesarse.

El precipitado de interés se forma al mezclar varias soluciones de determinadas sustancias o reactivos químicos. Es por ello por lo que el éxito de un método de precipitación se basa en tres requisitos fundamentales [15, 29]:

- La sustancia deseada debe ser precipitada cuantitativamente.

- El precipitado debe ser puro o su grado de pureza conocido para el momento de la medición final.
- La forma física del precipitado debe ser tal que permita su manejo subsiguiente. Debe estar constituido por cristales grandes que se puedan filtrar con facilidad. Todos los precipitados tienden a arrastrar algo de los otros constituyentes de la solución. La contaminación debe ser imperceptible. Mantener grandes los cristales puede minimizar esta contaminación.

Para que el precipitado pueda ser útil en gravimetría es necesario:

- que sea insoluble en el medio en que se produce.
- que se pueda filtrar con facilidad
- que sea puro
- que tenga una composición constante y conocida.

Los pasos necesarios en el análisis gravimétrico de precipitación se pueden resumir como sigue:

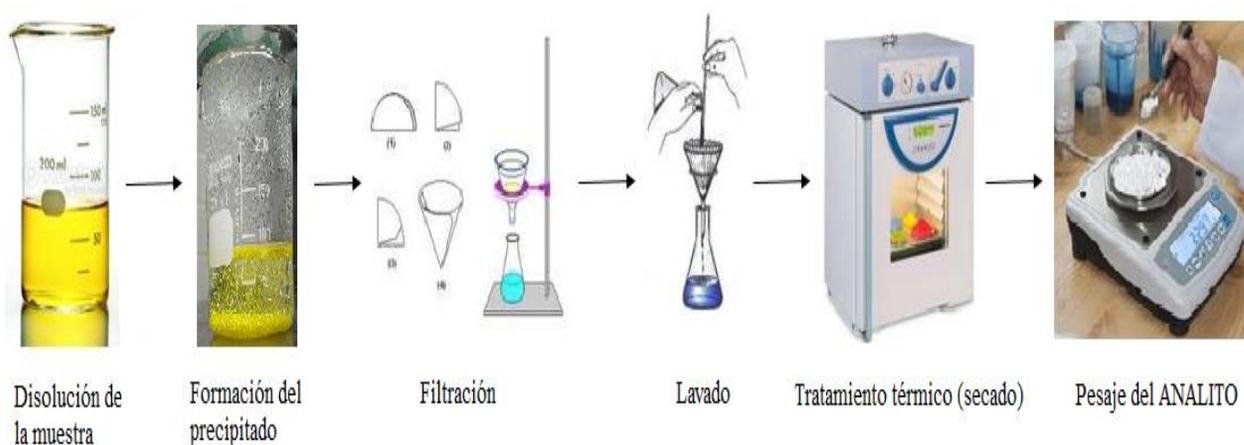


Figura 3.1. Esquema del procedimiento a seguir en una gravimetría de precipitación
[Del autor]

3.2.1.1. Propiedades de los precipitados y de los reactivos precipitantes

Idealmente, un agente gravimétrico precipitante debe reaccionar de manera específica, o por lo menos selectivamente, con el analito.

Los reactivos específicos, los cuales no son muy comunes, reaccionan solo con una especie química.

Los reactivos selectivos, que son más comunes, reaccionan con un número limitado de especies químicas.

Además de la especificidad y selectividad, el reactivo precipitante ideal debe reaccionar con el analito para formar un producto que:

- A) Sea fácil de filtrar y de lavar para eliminar contaminantes.
- B) Cuenten con una suficiente baja solubilidad para evitar la pérdida de analito durante la filtración y el lavado.
- C) No deba reaccionar con componentes de la atmósfera.
- D) Sea de composición química conocida después de ser secado o, si es necesario, calcinado.

3.2.1.2. Tamaño de partícula y filtrabilidad de los precipitados

Los precipitados más deseados para el trabajo gravimétrico son aquellos formados por partículas grandes, porque éstas son fáciles de filtrar y lavar para eliminar impurezas. Además, los precipitados de este tipo son generalmente más puros que los precipitados conformados por partículas finas [15, 29].

El tamaño de partícula de los sólidos formados por precipitación varía enormemente. Desde 10^{-7} a 10^{-4} cm de diámetro que corresponde al tamaño de las partículas coloidales, hasta dimensiones del orden de décimas de milímetro o mayores que corresponden a partículas de suspensión cristalina.

Las partículas coloidales no muestran una tendencia a sedimentarse en la disolución y son difíciles de filtrar. Mientras que las partículas de una suspensión cristalina tienden a sedimentarse espontáneamente y son fáciles de filtrar.

Las partículas coloidales individuales son tan pequeñas que no pueden retenerse en filtros ordinarios. Además, el movimiento browniano evita que se sedimenten en la disolución por la influencia de la gravedad. Por fortuna, es posible coagular, o aglomerar, las partículas individuales de la mayoría de los coloides para producir una masa amorfa filtrable que se sedimentará en la disolución. La coagulación puede ser acelerada mediante calor, agitación o por la adición de un electrolito al medio.

La formación de precipitados ha sido estudiada durante muchos años, pero el mecanismo mediante el cual ocurre el proceso no es del todo comprendido. No obstante, lo que sí es seguro es que el tamaño de partícula de un precipitado está afectado por la solubilidad del precipitado, la temperatura, las concentraciones de los reactivos y por la velocidad a la cual estos son mezclados [1a, 29].

El efecto neto de estas variables puede ser considerado, por lo menos cualitativamente, al suponer que el tamaño de partícula está relacionado con una sola propiedad del sistema llamada sobresaturación relativa:

$$\text{Sobresaturación Relativa} = \frac{Q - S}{S}$$

Donde Q es la concentración del soluto en cualquier instante y S es la solubilidad en el equilibrio.

Generalmente, las reacciones de precipitación son tan lentas que, aun cuando el reactivo precipitante sea añadido gota a gota a la disolución de un analito, es probable que se produzca cierta sobresaturación.

La evidencia experimental indica que el tamaño de la partícula de un precipitado varía inversamente con la sobresaturación relativa durante el tiempo en el que se agrega el reactivo. Entonces, cuando $(Q - S) / S$ es grande, la precipitación tiende a ser coloidal, y cuando $(Q - S) / S$ es pequeña, es más probable la formación de un sólido cristalino.

El efecto de la sobresaturación relativa sobre el tamaño de partícula puede ser explicado si suponemos que el precipitado se forma por dos vías: por **nucleación** y por **crecimiento de partícula**. El tamaño de partícula de un precipitado recién formado es determinado por el mecanismo predominante.

Nucleación: En la nucleación, pocos iones, átomos o moléculas se unen para formar un sólido estable. A menudo estos núcleos se forman sobre la superficie de contaminantes sólidos suspendidos, como partículas de polvo. Se ve favorecida cuando la sobresaturación relativa es grande.

Crecimiento de partículas. Ocurre después de la nucleación, el núcleo inicial crecerá por la deposición de otras partículas de precipitado para formar un cristal de cierta forma geométrica. Se ve favorecida cuando la sobresaturación relativa es pequeña.

Por lo tanto, la precipitación es conducida por la competencia entre la nucleación adicional y el crecimiento de núcleos existentes (crecimiento de partículas). Si la nucleación predomina, se producirá un precipitado formado por un gran número de partículas pequeñas, y si predomina el crecimiento, se producirá un pequeño número de partículas de mayor tamaño.

Alta sobresaturación relativa	➡	muchos pequeños cristales (elevada área superficial)
Baja sobresaturación relativa	➡	pocos cristales más grandes (baja área superficial)

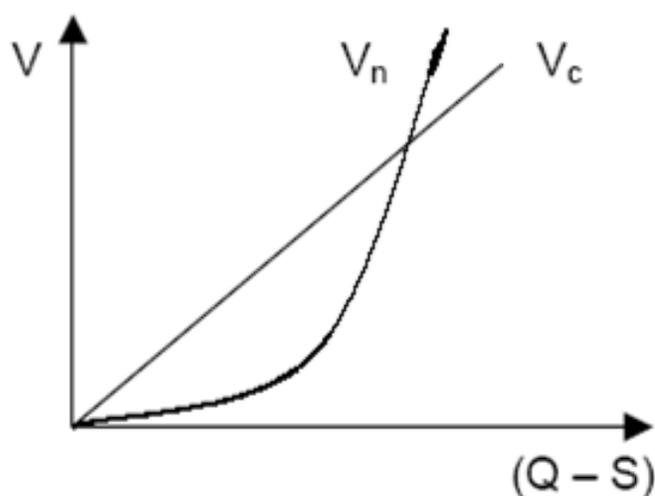


Figura 3.2. Competencia entre la velocidad de nucleación adicional y la velocidad de crecimiento de núcleos existentes (crecimiento de partículas) [1a]

Si se quiere mantener Q baja y S alta durante la precipitación, o sea, condiciones favorables de precipitación, se debe seguir los siguientes pasos:

1. Precipitar a partir de una solución diluida. Esto mantiene Q baja.
2. Agregar lentamente reactivos de precipitación diluidos, con agitación constante. Esto también mantiene Q baja. La agitación evita excesos locales del reactivo.
3. Precipitar a partir de una solución caliente. Esto aumenta S . La solubilidad no debe ser demasiado grande, o la precipitación no será cuantitativa (con menos de una parte por mil remanentes). El grueso de la precipitación se puede realizar en solución caliente, y luego enfriar la solución para hacer cuantitativa la precipitación.

4. Precipitar a un pH lo más bajo que sea posible en el que se mantenga la precipitación cuantitativa. Como se ha visto, muchos precipitados son más solubles en medio ácido, y esto reduce la rapidez de precipitación. Son más solubles porque el anión del precipitado se combina con los protones de la solución.

Cuando se realiza la precipitación, se debe agregar un ligero exceso del reactivo precipitante para disminuir la solubilidad por acción de masas (efecto del ion común) y para asegurar la precipitación completa.

Se debe evitar un gran exceso del agente precipitante porque aumenta los riesgos de adsorción en la superficie del precipitado, además de constituir un desperdicio. Si se conoce la cantidad aproximada de analito, por lo general se agrega 10% de exceso de reactivo.

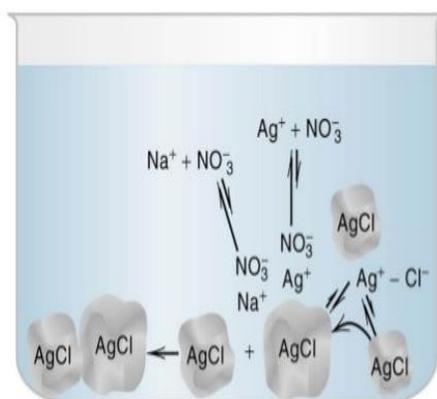
La mayor parte de estas operaciones también pueden disminuir el grado de contaminación. La concentración de impurezas se mantiene más baja y su solubilidad aumenta, y la menor rapidez de precipitación disminuye el riesgo de que queden atrapadas.

Los cristales más grandes tienen un área superficial específica más pequeña (es decir, una menor área superficial relativa a la masa), y por tanto tienen menos riesgo de adsorber impurezas.

3.2.1.3. Digestión del precipitado

Se sabe que los cristales muy pequeños con gran área superficial específica tienen una energía superficial más alta y una solubilidad aparente más elevada que los cristales grandes. Éste es un fenómeno de rapidez inicial, no representa la condición de equilibrio, y es una consecuencia de los equilibrios heterogéneos.

Cuando se permite que un precipitado esté en presencia del licor madre (la solución de la cual se precipitó), los cristales grandes crecen a expensas de los pequeños. Este proceso se llama digestión, o también maduración de Ostwald, y se ilustra en la figura 3.3:



Maduración de Ostwald

Figura 3.3 Proceso de digestión de un precipitado [29]

Así mismo, las imperfecciones de los cristales tienden a desaparecer, y las impurezas adsorbidas o atrapadas, a entrar en solución.

La digestión por lo regular se lleva a cabo a temperaturas elevadas para acelerar el proceso, aunque en algunos casos se hace a la temperatura del laboratorio. Esto aumenta tanto la filtrabilidad del precipitado como su pureza [1a, 1b]

3.2.1.4. Impurezas de los precipitados

Los precipitados tienden a arrastrar de la solución otros constituyentes que son normalmente solubles, haciendo que el precipitado se contamine. Este proceso

se llama coprecipitación. El proceso puede estar basado en el equilibrio o puede estar cinéticamente controlado. Hay diversas maneras de precipitar un material extraño [30a, 30b]:

- Oclusión e inclusión

En el proceso de **oclusión**, el material que no es parte de la estructura del cristal se atrapa dentro de un cristal. Por ejemplo, el agua puede quedar atrapada en depósitos cuando se forman los cristales de AgNO_3 , y estos depósitos se pueden expulsar por fusión. Si tal captura mecánica ocurre durante un proceso de precipitación, el agua contendrá las impurezas disueltas.

La **inclusión** ocurre cuando iones, generalmente de tamaños y cargas similares, se atrapan dentro de la red cristalina (inclusión isomórfica, como con el K en la precipitación de NH_4MgPO_4) [30b]. Éstos no son procesos de equilibrio. Las impurezas ocluidas o incluidas son difíciles de remover.

- Adsorción superficial.

Se sabe que la superficie de un precipitado tiene una capa adsorbida primaria de los iones reticulares en exceso. Esto provoca adsorción superficial, la forma más común de contaminación.

Por ejemplo, después de que se precipita completamente sulfato de bario, el ion reticular que estará en exceso será el bario, y éste formará la capa primaria. El contraión será un anión del exterior, como por ejemplo, el nitrato, dos por cada ion bario. El efecto neto es, entonces, una capa adsorbida de nitrato de bario, proceso basado en el equilibrio. Estas capas adsorbidas a menudo se pueden remover por lavado o se pueden reemplazar por iones que se volatilicen fácilmente.

- Reemplazo isomorfo.

Se dice que dos compuestos son isomorfos si tienen el mismo tipo de fórmula y cristalizan en formas geométricas similares [30b]. Cuando sus dimensiones

reticulares son aproximadamente iguales, un ion puede reemplazar a otro en el cristal, dando como resultado un cristal mixto. Este proceso se llama reemplazo isomorfo.

Por ejemplo, en la precipitación de Mg como fosfato de magnesio y amonio, el K tiene aproximadamente el mismo tamaño iónico que el NH_4 , y puede reemplazarlo para formar fosfato de magnesio y potasio. Cuando ocurre reemplazo isomorfo, es muy grave, y poco se puede hacer para remediarlo. Los precipitados en los que ocurre rara vez se usan en forma analítica.

- Pos-precipitación.

A veces, cuando se deja que el precipitado esté en contacto con el licor madre, una segunda sustancia formará lentamente un precipitado con el agente precipitante. Esto se conoce como pos-precipitación. Por ejemplo, cuando se precipita oxalato de calcio en presencia de iones de magnesio, no se precipita de inmediato el oxalato de magnesio, porque tiende a formar soluciones sobresaturadas; pero se precipitará si se deja que la solución permanezca un tiempo demasiado largo antes de filtrarla. De manera similar, el sulfuro de cobre se precipitará en solución ácida en presencia de iones zinc, pero finalmente precipitará el sulfuro de zinc. La pos-precipitación es un proceso de equilibrio lento.

3.2.1.5. Filtración y lavado del precipitado

Las impurezas coprecipitadas, en especial las que están en la superficie, se pueden eliminar lavando el precipitado después de filtrar, el cual estará humedecido con el licor madre, que también se remueve mediante el lavado. Muchos precipitados no se pueden lavar con agua pura porque ocurre **la pectización**; ésta es lo contrario de **la coagulación** [30b].

La pectización es el proceso en el cual un coloide coagulado regresa a su estado dispersado original. Cuando un coloide coagulado es lavado, algunos de los electrolitos responsables de su coagulación se liberan del líquido interno en contacto con las partículas sólidas.

La remoción de este electrolito tiene como efecto el aumento en el volumen de la capa contra iónica. Las fuerzas de repulsión responsables del estado coloidal original son reestablecidas, y las partículas se despegan a sí mismas de la masa coagulada. Los lavados se vuelven turbios conforme las partículas recién dispersadas pasan a través del filtro.

Cuando se lava un precipitado, se debe realizar una prueba para determinar cuándo se ha completado el lavado; esto se hace probando el filtrado para detectar la presencia de un ion del reactivo de precipitación. Después de varios lavados con pequeños volúmenes del líquido de lavado, se recolectan en un tubo de ensayo unas pocas gotas del filtrado para hacer la prueba.

Por ejemplo, si se determina ion cloruro por precipitación con reactivo de nitrato de plata, el filtrado se prueba para detectar ion plata agregando cloruro de sodio o HCl diluido.

3.2.1.6. Secado o incineración del precipitado

Después de la filtración y lavado, el precipitado debe calentarse a una determinada temperatura hasta que su masa sea constante. Esto se hace para eliminar el exceso de disolvente y sustancias volátiles usadas durante el lavado [30b].

La temperatura requerida para producir una forma de pesada adecuada varía de precipitado en precipitado. La figura siguiente muestra la pérdida de masa como una función de la temperatura para diferentes precipitados analíticos comunes.

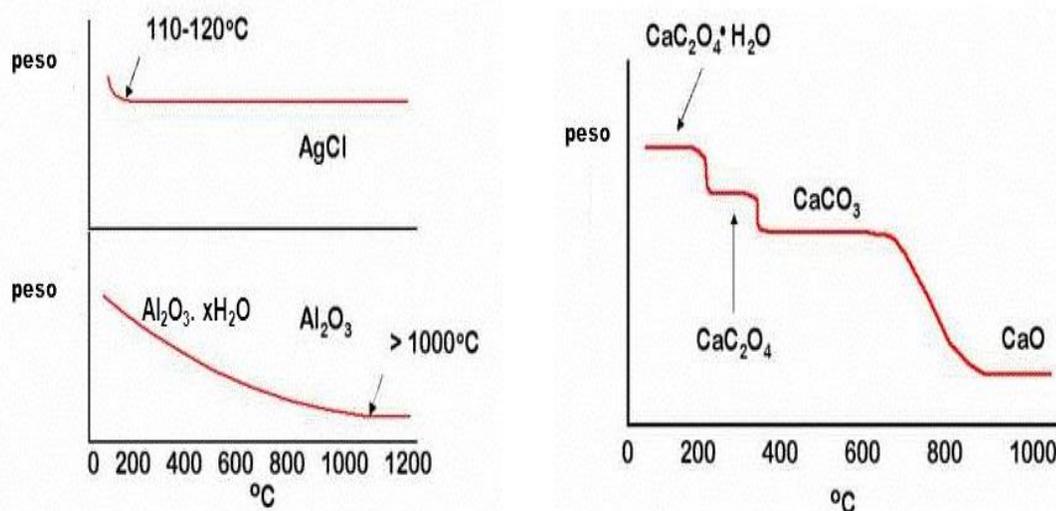


Figura 3.4. Figura 3. Efecto de la temperatura sobre la masa del precipitado [30c]

En general, se requiere la incineración a una temperatura mucho más alta si un precipitado se debe convertir a una forma más adecuada para el pesado. Por ejemplo, el fosfato de magnesio y amonio, MgNH_4PO_4 , se descompone en pirofosfato, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, calentando a 900°C . El óxido férrico hidratado, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, se incinera para convertirlo en óxido férrico anhidro.

Muchos metales se precipitan mediante reactivos orgánicos (por ejemplo, 8-hidroxiquinolina) o por sulfuro; se pueden incinerar para convertirlos en sus óxidos.

3.2.1.7. Pesada y calculo gravimétrico

El precipitado que se pesa por lo regular está en una forma diferente a la del analito cuyo peso se quiere informar.

Los principios para convertir el peso de una sustancia al peso de otra lo estudiaron en Química general y Química II, usando las relaciones molares

estequiométricas. En este caso se emplea el factor estequiométrico o gravimétrico (FG), que representa el peso del analito por unidad de peso del precipitado.

El FG se obtiene a partir de la relación del peso fórmula del analito entre el del precipitado, multiplicada por los moles de analito entre los moles de precipitado obtenidos de cada mol de analito:

$$FG = \frac{\text{peso fórmula del analito}}{\text{peso fórmula del precipitado}} \cdot \frac{\text{moles del analito}}{\text{moles del precipitado}} = \frac{\text{gramos del analito}}{\text{gramos del precipitado}}$$

Ejemplo 1: Cual es el peso de Cl_2 en una muestra si este se convierte en cloruro y se precipita como AgCl , obteniéndose 1 g de AgCl .

$$\begin{aligned} \text{R: } \text{gramos Cl}_2 &= \text{gramos NaCl} \cdot FG = \text{gramos NaCl} \cdot \frac{\text{peso fórmula del Cl}_2}{\text{peso fórmula NaCl}} \cdot \frac{\text{moles Cl}_2}{\text{moles NaCl}} \\ \text{gramos Cl}_2 &= 1 \cdot \frac{71}{143,37} \cdot \frac{1}{2} = 0,2476 \end{aligned}$$

En el análisis gravimétrico, lo que interesa en general es la composición porcentual en peso del analito en la muestra; es decir:

$$\% \text{ sustancia buscada} = \frac{\text{gramos sustancia buscada (g)}}{\text{peso de muestra (g)}} \cdot 100$$

$$\% \text{ sustancia buscada} = \frac{\text{peso de precipitado (g)} \cdot FG}{\text{peso de muestra (g)}} \cdot 100$$

3.2.2. Método gravimétrico de volatilización

A través de este método, el analito se separa de los otros constituyentes de una muestra por conversión a un gas de composición química conocida. Y el peso de este gas sirve como medida de la concentración del analito.

Los dos métodos gravimétricos más comunes basados en la volatilización son aquellos utilizados para determinar agua y dióxido de carbono [30^a].

3.2.2.1. Determinación del agua

El agua es destilada cuantitativamente mediante calentamiento a partir de varios materiales.

En la determinación directa, el vapor de agua es colectado en cualquier desecante sólido y su masa es determinada a partir de la ganancia de masa del desecante.

El método indirecto, en el cual la cantidad de agua es determinada mediante la pérdida de masa de la muestra durante el calentamiento, es menos satisfactorio porque debe suponerse que el agua es el único componente volatilizado.

Sin embargo, este supuesto puede causar problemas si cualquiera de los componentes del precipitado es volátil. No obstante, el método indirecto es ampliamente utilizado para determinar el contenido de agua en productos comerciales.

3.2.2.2. Determinación de CO₂

Un ejemplo de procedimiento gravimétrico que involucra la volatilización de dióxido de carbono es la determinación del contenido de hidrógeno, carbonato de sodio o bicarbonato de sodio en las tabletas de un antiácido. Una muestra pesada de tabletas finamente molidas es tratada con ácido sulfúrico diluido para convertir el bicarbonato de sodio en dióxido de carbono:



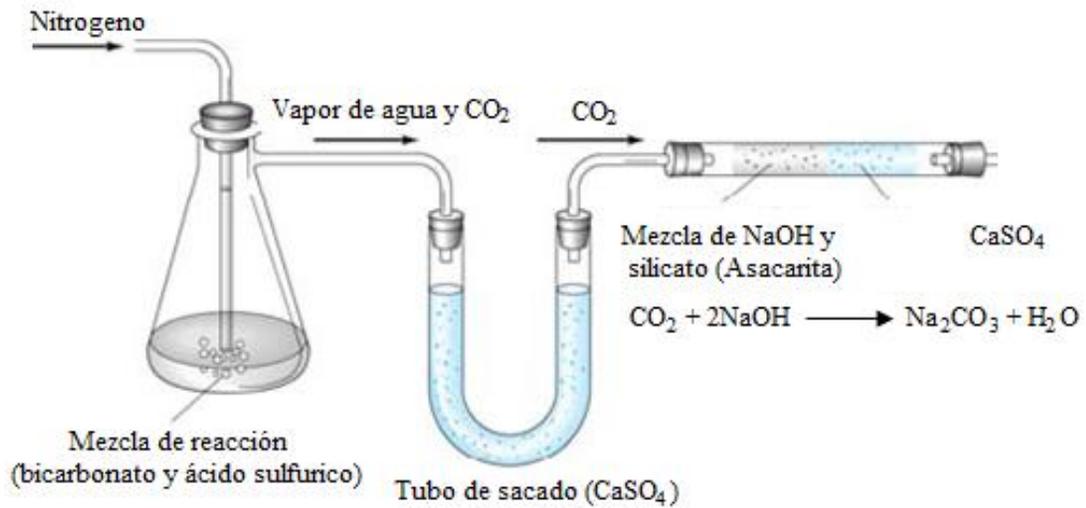


Figura 3.5. Determinación de CO₂ por gravimetría de volatilización [30d]

La reacción es realizada en un matraz conectado primero a un tubo que contiene CaSO₄ que elimina el vapor de agua del flujo de la reacción inicial para producir un flujo de CO₂ puro en nitrógeno.

Después, estos gases pasan a través de un tubo de absorción previamente pesado que contiene el absorbente Ascarita II el cual consiste en hidróxido de sodio absorbido sobre un silicato no fibroso. Este material retiene dióxido de carbono por la reacción:



El método clásico para la determinación de carbono e hidrógeno en compuestos orgánicos es el procedimiento gravimétrico de volatilización en el cual los productos de combustión (H₂O y CO₂) son recolectados selectivamente en absorbentes pesados. El aumento en la masa sirve como la variable analítica.

3.2.3. Métodos gravimétricos de galvanoplastia (Electrogravimetría)

Cuando se aplica este método, el analito es separado al depositarse en un electrodo por medio de una corriente eléctrica. Entonces, la masa de este producto proporciona una medida de la concentración del analito [30e].

Este método gravimétrico, se utiliza idealmente en metales, de modo que, al ser depositado electrolíticamente, el metal sea muy adherente, denso y blando para que pueda ser lavado, secado y pesado sin pérdida mecánica o sin reacción con la atmósfera (figura 10.3).

Se espera que los mejores depósitos sean granos finos y con brillo metálico, ya que los precipitados esponjosos, pulverizados o en forma de escamas suelen ser menos puros y menos adherentes [30f].

La muestra, la cual podría ser una aleación de cobre se disuelve en HNO_3 . El cátodo de platino se pesa y se coloca en contacto con la solución en la celda electroquímica y se conecta al circuito eléctrico. Luego se aplica un voltaje para que se ejecute la electrólisis. Se espera un tiempo y luego se observa si ya el cátodo está revestido por el cobre. Al final se extrae el cátodo de la solución con el voltaje aplicado para prevenir la redisolución del cobre por acción galvánica. Por último se pesa y se calcula la cantidad de analito por diferencias de masas

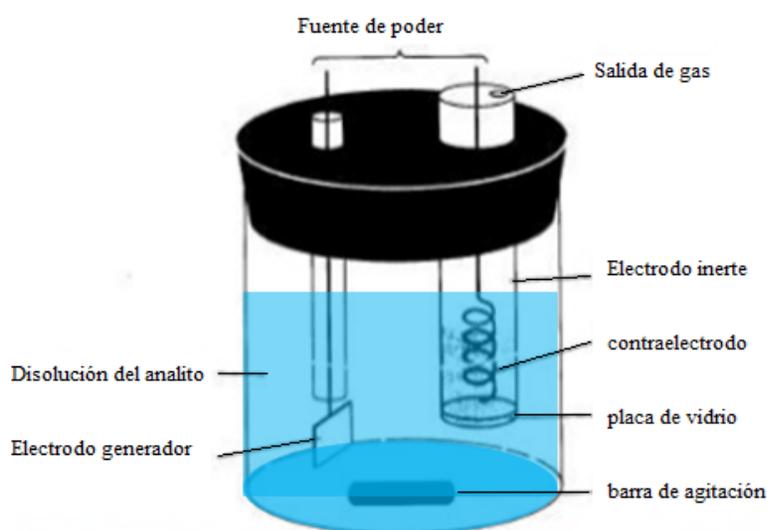


Figura 3.6. Electrodeposición de cobre

3.3. Métodos volumétricos

El análisis volumétrico se desarrolló como un método de control en la industria textil en el siglo XVIII para determinar la potasa, el ácido sulfúrico y, más tarde, el hipoclorito, todas las soluciones utilizadas en el blanqueo textil [31-35].

Estos métodos se basan en utilizar el volumen como una propiedad determinante para cuantificar una especie, es decir la cantidad relativa del componente deseado indirectamente mediante la determinación de la cantidad de volumen de un reactivo necesario para que reaccione totalmente con el componente.

El proceso de adición de un volumen medido de una solución de concentración conocida para que reaccione con el constituyente buscado, se denomina valoración (Titulación). Una valoración es una operación analítica que consiste en la adición gradual de un reactivo titulante, de concentración conocida, sobre un reactivo titulado.

El objetivo de una valoración es determinar el punto de equivalencia. Dicha determinación se hace conociendo el volumen del punto final de la titulación. A partir de este volumen, se determina la cantidad de reactivo titulado a través de cálculos estequiométricos.

La concentración exacta del reactivo titulante se determina usando un patrón primario o un patrón secundario.

La solución de concentración conocida es una solución patrón, que puede prepararse de forma directa o por normalización mediante reacción con un patrón primario. La exactitud de un análisis volumétrico depende mucho del estándar primario usado para establecer, directa o indirectamente, la concentración de la solución estándar o patrón.

Algunos requisitos importantes para que una sustancia sirva como estándar primario son:

- Alta pureza. Además, tienen que existir métodos disponibles para confirmar su pureza.
- Estabilidad. Este no debe ser atacado por los constituyentes de la atmósfera.
- Que no tenga hidratos de agua. Si una sustancia es higroscópica secar y pesar.
- Que tenga un peso equivalente alto. El tener un peso equivalente alto contribuye a que el error de pesada sea mínimo.

Pocas sustancias cumplen con estos requisitos. Esto significa que existen pocas sustancias estándares primarios disponibles para los químicos. En algunas ocasiones, se necesita usar una sustancia menos pura en vez de un estándar primario. Este tipo de estándar se conoce como estándar secundario. Su potencia tiene que ser establecida cuidadosamente.

Por otro lado, una solución estándar ideal para un análisis volumétrico debe tener las siguientes propiedades:

- Su concentración debe permanecer constante por meses o años después de su preparación para eliminar la necesidad de valoración.
- Su reacción con el analito debe ser rápida de tal manera que el tiempo de espera después de cada adición del reactivo no sea excesivo.
- La reacción entre el reactivo y el analito debe completarse razonablemente. Esto es fundamental para obtener buenos puntos finales.
- La reacción entre el reactivo y el analito tiene que ser de tal manera que pueda ser descrita por una ecuación química balanceada. Si esto no es así, entonces el peso del analito no puede ser calculado directamente de los datos volumétricos. Este requisito implica que el reactivo no reaccione con sustancias desconocidas o con otros constituyentes de la solución.

- Tiene que existir un método para detectar el punto de equivalencia entre el reactivo y el analito. Es decir, se requiere un punto final satisfactorio.

Pocos reactivos volumétricos cumplen con todos estos requisitos perfectamente.

El punto final de la valoración se aprecia por un cambio brusco de alguna propiedad del sistema reaccionante, estimado mediante un indicador; este cambio debería presentarse idealmente en el momento en que se haya añadido una cantidad de reactivo equivalente a la sustancia buscada; es decir, en el punto estequiométrico de la reacción.

Los puntos finales más comunes están basados en cambios en color ya sea por el reactivo, el analito o una sustancia indicadora.

Existen otras propiedades físicas tales como el potencial eléctrico, la conductividad, la temperatura, y el índice de refracción, que han sido usadas para determinar el punto de equivalencia en las titulaciones.

La reacción química que interviene en la valoración proporciona una fuente de selectividad, lo que a menudo hace innecesario el paso de separación previo. Las reacciones químicas que sirven como base de una titulación deben cumplir al menos con las siguientes condiciones:

- La reacción entre la sustancia que se va a determinar y el reactivo debe producirse a gran velocidad.
- La sustancia que se analiza (analito) debe reaccionar estequiométricamente con el reactivo y no deben producirse reacciones secundarias.
- Otras sustancias que estén presentes en la solución no deben reaccionar o interferir con la reacción principal.
- Se debe disponer de un indicador para el reconocimiento del punto final.

De acuerdo con la reacción que se produce entre el valorante y el valorado los métodos volumétricos se clasifican en:

- Volumetría de neutralización o ácido-base
- Volumetría de precipitación
- Volumetría de formación de complejos
- Volumetría de oxidación-reducción

Los métodos de Volumetría de Neutralización o ácido-base, de precipitación y de formación de complejos se basan en la interacción de iones o moléculas. Mientras que los métodos de volumetría de oxidación-reducción se basan en la transferencia de electrones [31].

3.3.1. Conceptos básicos utilizados cuando se aplican los métodos volumétricos, [32,33]

- **Valoración (o Titulación):** Operación analítica que consiste en la adición gradual de un reactivo titulante, de concentración conocida, sobre un reactivo titulado.
- **Normalización o Estandarización:** Proceso por el cual se determina la concentración exacta de una disolución, utilizando la disolución para valorar una cantidad conocida de otro reactivo. La disolución valorante obtenida de esa forma se llama disolución patrón o estándar secundario.
- **Soluciones patrones:** Son soluciones que contienen una concentración conocida de una especie química dada. En el análisis volumétrico, una porción medida de la solución patrón reacciona con la sustancia que se está determinando.

- **Métodos usados en la preparación de disoluciones estándar.**

1. Método directo. Se usa si se dispone de un compuesto estándar primario.

Una vez seco el patrón, se pesa con exactitud una determinada cantidad del compuesto, se disuelve, se diluye y se enrasa cuidadosamente a un volumen exactamente conocido, en un matraz volumétrico.

2. Método indirecto. Se usa cuando el compuesto químico no es patrón primario. Se prepara una disolución de concentración aproximada y se estandariza frente a un patrón.

- **Patrón primario:** Es una sustancia de la que se puede preparar una solución estándar por medición directa del peso de la sustancia y el volumen al que se diluye.

El estándar primario debe usarse, directa o indirectamente, en la preparación de toda solución estándar. Los principales requisitos que debe satisfacer una sustancia para ser un patrón primario son los siguientes:

- Tienen composición conocida. Es decir, se ha de conocer la estructura y elementos que lo componen, lo cual servirá para hacer los cálculos estequiométricos respectivos.
- Deben tener elevada pureza. Para una correcta estandarización se debe utilizar un patrón que tenga la mínima cantidad de impurezas que puedan interferir con la titulación.
- Debe ser estable a temperatura ambiente. No se pueden utilizar sustancias que cambien su composición y/o estructura por efectos de temperaturas que difieran ligeramente con la temperatura ambiente ya que ese hecho aumentaría el error en las mediciones.
- Debe ser posible su secado en estufa. Además de los cambios a temperatura

ambiente, también debe soportar temperaturas mayores para que sea posible su secado. Normalmente debe ser estable a temperaturas mayores que la del punto de ebullición del agua.

- Debe reaccionar rápida y estequiométricamente con el titulante. De esta manera se puede visualizar con mayor exactitud el punto final de las titulaciones por volumetría y además se puede realizar los cálculos respectivos también de manera más exacta.

- Debe tener un peso equivalente grande. Ya que este hecho reduce considerablemente el error de la pesada del patrón.

- **Patrón secundario:** Es una solución cuya concentración no puede determinarse directamente a base del peso del soluto y del volumen de la solución. La concentración de una solución estándar secundaria ha de determinarse por análisis de una porción de la solución.
- **Titulante:** Es el reactivo añadido a la solución que contiene el analito para que reaccione completamente con este, y cuyo volumen permite el cálculo de la concentración.
- **Analito:** Un analito es el componente (elemento, compuesto o ión) de interés analítico de una muestra. La información analítica que se obtiene sobre el analito en la muestra puede ser cualitativa (si el analito está presente o no en una determinada concentración en la muestra), cuantitativa (la proporción en la que se encuentra) y estructural. El analito que se determina en una muestra puede ser de naturaleza inorgánica, orgánica o bioquímica, y según su concentración en ésta se clasifica como macrocomponente (más del 1%), microcomponente o traza.
- **Punto de equivalencia:** El punto de equivalencia es el punto o momento en que se han hecho reaccionar cantidades equivalentes del analito y del

titulante.

- **Punto final:** El punto final es el punto de una valoración en el que se produce un cambio físico asociado a la condición de equivalencia química. Normalmente el punto final se detecta añadiendo un indicador a la disolución de analito, con el fin de obtener un cambio físico observable (punto final). En la región del punto de equivalencia ocurren grandes cambios de la concentración relativa de analito y valorante, estos cambios de la concentración hacen que el indicador cambie de aspecto. Cambios típicos de indicador son un cambio de color, aparición o desaparición de un color y la aparición o desaparición de turbidez.

- **Peso Equivalente:** El peso equivalente, o el equivalente de una sustancia es el peso en gramos que en su reacción corresponde a un átomo gramo de hidrógeno, o de hidroxilo, o un medio átomo gramo de oxígeno, o un átomo gramo de un ion monovalente.

El peso equivalente no es una constante como la masa molecular sino depende de la reacción en que se usa la solución valorada. En las reacciones ácido-base los pesos equivalentes son calculados dividiendo el peso molecular por el número de iones monovalentes que intervienen en la semirreacción correspondiente.

- **Indicador:** Es una especie química (generalmente de igual comportamiento que el analito) o un instrumento, que permite visualizar al operador cuando se presenta la reacción completa.

Tabla II. Características del indicador [32]

Titulación	Característica del indicador
Ácido-base	Es un ácido o base débil que presenta diferente color en la forma protonada y disociada
Complejométrica	Se acompleja con el ión que se está analizando y presenta un color característico diferente a cuando el complejo se disocia
Precipitación	Forma precipitados coloreados con el primer exceso de titulante
Oxidación – reducción	Ante el primer exceso de titulante se oxida, o reduce según el caso, y presenta distinta coloración en ambos estados

3.3.2. Volumetría de neutralización o ácido-base

Es un método que se basa en la reacción química de neutralización entre un ácido y una base [31,32]. Las titulaciones de neutralización se utilizan para determinar gran cantidad de especies inorgánicas, orgánicas y biológicas que posean propiedades ácidas o básicas. Se emplean ampliamente para determinar la concentración de analitos que por sí mismo son ácidos o bases o que pueden transformarse en estas especies mediante un tratamiento adecuado [31]. En este método se requiere disponer de soluciones valorantes estándares. No todos los ácidos y bases son igualmente adecuados para la preparación de soluciones estándares, de modo que es necesario estudiar cuáles son los ácidos y las bases que pueden ser utilizados como reactivos estándares.

3.3.3. Volumetría de precipitación

Las volumetrías de precipitación hacen uso de una reacción volumétrica en la que se forma un precipitado suficientemente insoluble [31,32-34]. Las aplicaciones de este tipo de volumetrías son menores que las basadas en reacciones ácido-base, formación de complejos y redox. Esto es debido a que pocas reacciones de precipitación cumplen los requisitos necesarios para su utilización en análisis volumétrico, muchas reacciones no son suficientemente cuantitativas, otras son muy lentas, otras no proporcionan un producto de composición bien definida (debido a la adsorción y contaminación del precipitado) y, para algunas reacciones que podrían ser útiles, no se dispone de un indicador adecuado. Estos inconvenientes dan lugar a que las volumetrías de precipitación estén limitadas al análisis de unos pocos compuestos.

Los ejemplos más sobresalientes son la determinación argentimétrica de haluros, la de Ag^+ con SCN^- , la de SO_4^{2-} con Ba^{2+} y la de Zn^{2+} con $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$

El éxito de este método consiste en que la reacción química en la cual se forme el precipitado, el cual es ligeramente soluble cumpla con tres requisitos importantes:

- La velocidad de reacción entre el precipitante y la sustancia que ha de precipitar ha de ser rápida.
- La reacción ha de ser cuantitativa y ha de transcurrir conforme a una relación estequiométrica definida.
- Se debe disponer de un medio razonablemente simple y cómodo para localizar o identificar el punto en el cual la cantidad de precipitante agregado es estequiométricamente equivalente a la sustancia que se precipita.

En el caso de que se tenga una reacción que tenga una velocidad muy lenta de precipitación o de muy lento alcance del equilibrio de solubilidad, se puede emplear

la técnica de retrovaloración, la cual consiste en agregar un excedo medio de precipitante, el cual reacciona a velocidad favorable para formar el precipitado deseado, y a continuación se procede a retrovalorar el precipitante que no reaccionó, con una solución estándar de otro reactivo.

Con el uso del nitrato de plata, como reactivo, se llevan a cabo las reacciones volumétricas por precipitación más importante.

Estos métodos en los que se usa una solución valorada de nitrato de Plata, se llaman métodos argentométricos, y consisten en calcular el cambio de concentración del ión plata y del anión precipitado en el curso de la titulación a partir del producto de solubilidad de la sal de plata formada.

En estos métodos no se usa indicador en la determinación del punto final. Se utiliza el enturbiamiento que se origina en el punto de equivalencia y que se obtiene con un leve exceso de plata en la muestra del líquido sobrenadante. Sin embargo, toda diferencia entre el verdadero punto de equivalencia de la valoración y el punto final determinado experimentalmente constituye un error en la valoración.

Es por ello que hasta el presente se han desarrollado esquemas para la determinación con mayor exactitud del punto final, y se han modificado y perfeccionado los que ya eran de uso general.

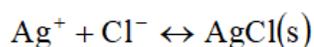
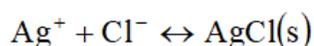
Entre los métodos más utilizados actualmente para la determinación del punto final con exactitud, están los que hacen uso de los llamados indicadores, en conexión con la valoración de cloruros [32,33].

Estos métodos son:

Valoración de Mohr. Este método aplica para cualquier tipo de muestra acuosa. No solo permite determinar cloruros, sino también bromuros, Br^- , y cianuros, CN^- . Por lo tanto, es uno de los métodos recurrentes para evaluar la calidad de las aguas, ya sea para su consumo, o para procesos industriales [32].

Por ejemplo, a través de este método se determinan cloruros por la precipitación del ion cloruro en forma de cloruro de plata, por valoración con una solución de nitrato de plata estándar en presencia de ion cromato en pequeña concentración. El punto final se señala por la primera aparición perceptible y permanente de un precipitado de cromato de plata, de color rojo ladrillo por toda la solución.

Los equilibrios que se desarrollan en este método son:



El problema de este método radica en el uso del K_2CrO_4 , sal que es altamente tóxica a causa del cromato, y que por lo tanto impacta negativamente las aguas y los suelos. Es por eso que se ha buscado cómo modificar el método para prescindir de este indicador. Una opción consiste en sustituirlo por NaHPO_4 y fenolftaleína, donde se forma la sal AgHPO_4 cambiando el pH lo suficiente para que se obtenga un punto final confiable [33].

Valoración de Volhard. Se utiliza para la determinación directa de iones plata, o para la determinación indirecta de varios iones que forman sales de plata insolubles [34]. A través de este método se determina directamente el ion plata, o se determina indirectamente varios iones que forman sales de plata insolubles, en la cual se determina el punto de equivalencia por la formación de un ion complejo coloreado soluble.

- Valoración directa: Determinación de plata a partir de la valoración de una solución ácida que contiene iones plata más una pequeña concentración de ion férrico como indicador con una solución estándar de tiocianato

potásico. El punto final está señalado por la aparición de un complejo FeSCN^{++} de color rojo de sangre, al agregar un ligero exceso de tiocianato en el recipiente de valoración. La reacción de valoración es:



- Valoración indirecta: Determinación de cloruros y otros aniones. A una solución de la muestra de cloruros se le adiciona un exceso cuidadosamente medido de nitrato de plata estándar, una vez introducida las cantidades apropiadas de ácido y de indicador alumbre de hierro. Una cantidad de nitrato de plata estequiométricamente equivalente a la cantidad de cloruro reacciona con este y precipita como cloruro de plata; entonces se retrovalora el exceso de nitrato de plata con solución estándar de tiocianato de potásico hasta la aparición del complejo de color rojo de sangre, FeSCN^{++} . La cantidad de cloruro (o de cualquier otro anión) presente en la muestra se calcula restando los milimoles de nitrato de plata equivalentes al tiocianato, usado en la retrovaloración, del número total de milimoles de nitrato de plata agregados inicialmente a la solución de la muestra.



Valoración de Fajans. Se utiliza para la determinación de cloruros. Es uno de los mejores métodos para la determinación volumétrica de este ion. Utiliza un indicador de adsorción que consiste en que ciertos compuestos orgánicos como la fluoresceína y sus derivados son adsorbidos por un precipitado con un cambio de color característico muy cercano o en el punto de equivalencia de la titulación [35]. Se emplea como valorante el AgNO_3 y como indicador Fluoresceína (HFI).

3.3.4. Volumetría de formación de complejos

Estos métodos se basan en la formación de iones complejos metálicos estables, por la valoración de una solución de un ion metálico con una solución estándar adecuada de un agente formador de complejos, o ligando.

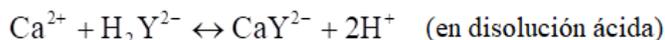
La formación de complejos en solución desempeña un papel importante en muchos procedimientos analíticos [35-39]. En ciertos casos es necesario agregar un agente acomplejante para evitar una reacción no deseable.

El éxito de estos métodos se basa en que la reacción de formación de complejo siga los mismos requisitos que todos los demás métodos de análisis volumétrico [38,39].

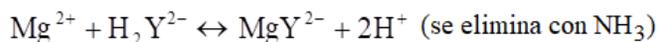
Una reacción de formación de complejo tiene que ser rápida, debe transcurrir conforme a una estequiometría bien definida y debe poseer las propiedades características que permitan la aplicación de los sistemas de determinación del punto final. En la valoración el reactivo titulante, es un agente complejante (también llamado, agente quelante), el cual forma un complejo metálico soluble en agua con la sustancia analizada.

El agente complejante más comúnmente empleado es el EDTA (ácido etilendiamintetracético), el cual es un ácido tetraprótico, que se representa convencionalmente por H_4Y_{6-8} . El ácido es poco soluble en agua, pero su sal disódica es moderadamente soluble; a menos que se indique lo contrario, la abreviatura EDTA significará en esta exposición la sal disódica, Na_2H_2Y .

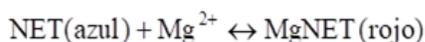
El EDTA es el único ligando que forma con todos los cationes complejos 1:1, independientemente de la carga iónica y del número de coordinación del catión:



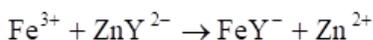
Valoración por retroceso:



Reacción indicadora:



- c) Desplazamiento del ion metálico: si una disolución de un ion metálico que forma con EDTA un complejo más estable que el de magnesio o zinc se trata con una disolución del último, tiene lugar una sustitución y los iones magnesio o zinc pueden valorarse después con EDTA patrón. Por ejemplo:



El Zn^{2+} liberado, que es de forma indirecta equivalente a la cantidad de Fe^{3+} , se valora con EDTA y NET (u otro) como indicador. Una variación de este método consiste en utilizar otros complejos distintos a los EDTA, de los que se libera el catión, que después se valora con EDTA.

El EDTA se utiliza en la determinación volumétrica de magnesio y calcio, para los cuales no se conocen otros métodos volumétricos sencillos.

3.3.5. Volumetría de oxido-reducción

Estos métodos volumétricos son los métodos analíticos de uso más amplio [32, 39-44]. En las valoraciones de oxido-reducción también conocidas como valoraciones redox, se titula un agente oxidante con un agente reductor o viceversa. Es decir, son aquellas valoraciones en las que en la reacción que tiene lugar entre el analito y el valorante hay transferencia de electrones: una de las sustancias gana electrones y simultáneamente la otra los pierde.

La sustancia que gana electrones se reduce, disminuye su estado de oxidación y por lo tanto es el agente oxidante. La sustancia que pierde electrones aumenta su estado de oxidación, es quien se oxida y actúa como agente reductor.

La elección de los agentes valorantes adecuados para ser empleados en los métodos volumétricos de óxido-reducción no es de ningún modo algo trivial [39,40]. Cuando se piensa efectuar una valoración dada, el agente valorante debe cumplir ciertos requisitos, tales como:

- El oxidante o reductor ha de ser lo bastante fuerte para que la reacción con el analito sea completa.
- El oxidante o reductor no ha de ser tan enérgico que pueda reaccionar con cualquiera de los componentes de la solución que se valora, excepto con el analito. Debe existir una diferencia de potencial bastante grande entre las reacciones del analito y el agente valorante para que la reacción sea total.

En una valoración de oxido-reducción, el analito debe encontrarse en un único estado de oxidación. Sin embargo, con frecuencia, los pasos que proceden a la valoración (disolución de la muestra y separación de interferencias) convierten al analito en una mezcla de estados de oxidación, para ello se debe tratar la solución con un agente reductor u oxidante auxiliar para convertir al analito en un único estado de oxidación.

La reacción debe ocurrir a una velocidad conveniente. Las reacciones redox son en general lentas, por lo que debe trabajarse en caliente o en presencia de catalizadores para aumentar la velocidad de reacción.

En volumetría de oxido-reducción, se suelen utilizar una variedad de agentes oxidantes. La selección de alguno de ellos depende de la fuerza del analito como agente reductor, de la velocidad de reacción entre oxidante y analito, de la

estabilidad de las disoluciones del oxidante estándar, del costo y disponibilidad de un indicador satisfactorio [32, 39].

En la tabla III, se resume las propiedades de cinco de los reactivos oxidantes volumétricos más utilizados.

Tabla III. Algunos agentes oxidantes utilizados como disoluciones estándar [39]

Agente oxidante	Producto de la reducción	Potencial estándar, V	Estandarizados con	Indicador	Estabilidad
KMnO ₄	Mn ²⁺	1,51*	Na ₂ C ₂ O ₄ , Fe, AsO ₃	MnO ₄ ⁻	Moderadamente estable
KBrO ₃	Br ⁻	1,44*	KBrO ₃	α -naftoflavona	Indefinidamente estable
Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	1,44*	Na ₂ C ₂ O ₄ , Fe, AsO ₃ ,	1,10-fenantrolina-hierro(II)	Indefinidamente estable
K ₂ Cr ₂ O ₇	Cr ³⁺	1,33*	K ₂ Cr ₂ O ₇ , Fe	Ácido difenilaminosulfónico	Indefinidamente estable
Yodo, I ₂	I ⁻	0,536*	BaS ₂ O ₃ .H ₂ O, Na ₂ S ₂ O ₃	almidón	Inestable, requiere estandarización frecuente

* E° en H₂SO₄ M

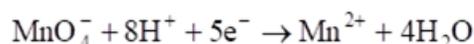
El agente oxidante, permanganato de potasio mostrado en la tabla IV, es uno de los más utilizados en la industria, debido a que es un oxidante muy fuerte y auto-indicador. La mayoría de sus aplicaciones se utiliza en disolución ácida dando Mn (II) como producto de su reducción. No obstante, en algunas aplicaciones se utiliza en medio casi neutro o incluso alcalino, dando MnO₂ como producto de reducción. En presencia de F o de P₂O₃, se forman complejos de manganeso (III).

En disolución neutra, el permanganato se descompone lentamente.

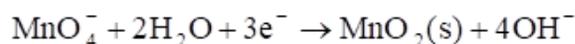
En disoluciones ácidas son aún menos estables. La reacción esta auto-catalizada por el bióxido de manganeso. Las trazas de sustancias reductoras presentes en el agua destilada utilizada en la preparación de la disolución reducen permanganato a bióxido de manganeso, que cataliza la descomposición. La descomposición de las disoluciones de permanganato resulta también catalizada por la luz.

El método de permanganometría se basa en las reacciones de oxidación de reductores por el ión permanganato. La oxidación puede efectuarse tanto en medio ácido como en alcalino (o neutro). Se emplean en valoración de agua oxigenada, nitritos, materia orgánica, hierro (II) y calcio [39].

La reacción de reducción del permanganato es:



Si la disolución no es suficientemente ácida ($\text{pH} > 4$), neutra o débilmente alcalina la reacción que tiene lugar es:



El permanganato es un oxidante muy potente, de un color muy intenso. Esta última propiedad hace que sea posible utilizarlo como auto indicador. El punto final de la valoración se detecta por una aparición de un tono rosáceo en las disoluciones.

Cuando se emplea yodo como agente oxidante, los métodos volumétricos involucrados se dividen en:

- Los métodos indirectos (yodometría), en que los oxidantes son determinados haciéndolos reaccionar con un exceso de iones yoduro y determinándose el yodo liberado con un reductor estándar, como el tiosulfato de sodio (p. ej.: determinación de halógenos, determinación de ozono, determinación de cerio (Ce^{4+}), determinación de hierro (Fe^{3+}), etc) [39].
- Los métodos directos (yodimetría), en que se utiliza una solución estándar de yodo para determinarse reductores fuertes, generalmente en medio neutro o ligeramente ácido (p. ej.: determinación de hidrazina, determinación de estaño (Sn^{2+}), determinación de arsénico ($\text{As}(\text{III})$), etc) [39].

En algunas ocasiones es más conveniente valorar al analito en un estado de oxidación diferente al que existe en la muestra. Esto hace necesario una oxidación o reducción preliminar antes de proceder al análisis, para lo cual se emplean reactivos auxiliares que deben reaccionar totalmente con el analito y cuyo exceso debe eliminarse fácilmente.

Existen varias sustancias que pueden actuar como agentes auxiliares oxidantes, tales como: bismutato sódico, eroxidisulfato de amonio y peróxido de hidrógeno. El peróxido de hidrógeno es un agente oxidante muy empleado debido a que es muy fácil eliminar el exceso. Cuando se hierve la solución que contiene el exceso de H_2O_2 , éste se descompone en agua y oxígeno, no introduciendo nuevas especies en la solución que contiene el analito.

Los agentes auxiliares reductores que se utilizan, generalmente se emplean en estado sólido, ya que su exceso se puede eliminar fácilmente, por ejemplo, por filtración. Los metales más usados son: Zn- Al- Cd- Pb- Ni- Cu- Ag.

Para la detección del punto final, se debe disponer de un método que permita determinar cuándo la reacción entre el analito y el agente valorante se ha completado. Entre estos métodos se tienen los métodos basados en el empleo de indicadores visuales (Auto-indicador, indicador específico e indicador redox propiamente dicho) y los métodos basados en medidas de potencial (valoraciones potenciométricas, las cuales serán descritas en el capítulo XI).

3.4. Ejercicios relacionados con los métodos analíticos clásicos o químicos

1. El tratamiento de 0,400 g de muestra impura de cloruro de potasio, KCl, con un exceso de $AgNO_3$ da como resultado la formación de 0,7332 g de AgCl. Calcular el porcentaje de KCl en la muestra.

R: Para estimar el porcentaje de KCl en la muestra el cálculo será basado en la masa de muestra y el contenido de cloro en el AgCl, empleando el factor gravimétrico:

$$\% \text{ de sustancia buscada} = \frac{\text{g sustancia pesada} \cdot \text{FG}}{\text{g muestra utilizada en el análisis}} \cdot 100$$

$$\text{FG} = \text{PM KCl} / \text{PM AgCl} = 74,55 / 143,32 = 0,5201$$

$$\% \text{ KCl} = \frac{0,7332 \cdot 0,5201}{0,400} \cdot 100 = 95,35\%$$

2. El ortofosfato (PO_4^{3-}) se determina pesándolo como fosfomolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$. Calcular el porcentaje de P en la muestra y el porcentaje de P_2O_5 si se obtuvieron 1,1682 g de precipitado (ppt) de una muestra de 0,2711 g.

R: %P=7,11% % P_2O_5 =16,30%

3. Una muestra que contiene sólo FeCl_3 y AlCl_3 pesa 5,95 g. Los cloruros se convierten en los óxidos hidratados y se incineran hasta Fe_2O_3 y Al_2O_3 . La mezcla de óxidos pesa 2,62 g. Calcular el porcentaje de Fe y Al en la mezcla original.

R: Hay dos incógnitas, de modo que se deben plantear y resolver dos ecuaciones simultáneas. Si $x = \text{g Fe}$ e $y = \text{g Al}$. Entonces, para la primera ecuación:

$$\text{g FeCl}_3 + \text{g AlCl}_3 = 5,95 \text{ g}$$

Se conoce que:

$$\frac{g \text{FeCl}_3}{\text{PM}_{\text{FeCl}_3}} = \frac{g \text{Fe}}{\text{PA}_{\text{Fe}}} \quad \text{y} \quad \frac{g \text{AlCl}_3}{\text{PM}_{\text{AlCl}_3}} = \frac{g \text{Al}}{\text{PA}_{\text{Al}}}$$

Por lo tanto:

$$x \cdot \frac{\text{PM}_{\text{FeCl}_3}}{\text{PA}_{\text{Fe}}} + y \cdot \frac{\text{PM}_{\text{AlCl}_3}}{\text{PA}_{\text{Al}}} = 5,95 \text{ g}$$

$$x \cdot \frac{162,21}{55,85} + y \cdot \frac{133,34}{26,98} = 5,95 \text{ g}$$

$$2,90 \cdot x + 4,94 \cdot y = 5,95 \text{ g} \quad (1)$$

Para la segunda ecuación:

$$g \text{Fe}_2\text{O}_3 + g \text{Al}_2\text{O}_3 = 2,62 \text{ g}$$

$$x \cdot \frac{\text{PM}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{2\text{PA}_{\text{Fe}}} + y \cdot \frac{\text{PM}_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{2\text{PA}_{\text{Al}}} = 2,62 \text{ g}$$

$$x \cdot \frac{159,69}{2 \cdot 55,85} + y \cdot \frac{101,96}{2 \cdot 26,98} = 2,62 \text{ g}$$

$$1,43 \cdot x + 1,89 \cdot y = 2,62 \text{ g} \quad (2)$$

Resolviendo simultáneamente (1) y (2) se despejan x y y:

$$x = 1,07 \text{ g} \quad \% \text{Fe} = \frac{1,07 \text{ g}}{5,95 \text{ g}} \cdot 100\% = 18,0\%$$

$$y = 0,58 \text{ g} \quad \% \text{Al} = \frac{0,58 \text{ g}}{5,95 \text{ g}} \cdot 100\% = 9,8\%$$

4. Para determinar el contenido de manganeso en un mineral se convierte éste a Mn_3O_4 y se pesa. Si una muestra de 1,52 g genera Mn_3O_4 con un peso de 0,126 g, ¿cuál será el porcentaje de Mn_2O_3 en la muestra? ¿El porcentaje de Mn?

R: % Mn_2O_3 = 8,58% % Mn = 5,97%

5. La calcinación de 1,045 g de muestra de acero en corriente de O_2 , el C se transformó en CO_2 , que se recogió en un tubo que contenía un absorbente para el gas. El tubo pesó 15,9733 g al principio y 16,0087 g al final del análisis. Calcular el porcentaje de carbono en el acero.

R: Todo el carbono contenido en el acero se oxidó formando dióxido de carbono, de manera que se puede establecer la composición de carbono en la muestra con una simple estequiometría: Es necesario conocer la masa de CO_2 que se produjo en la muestra:

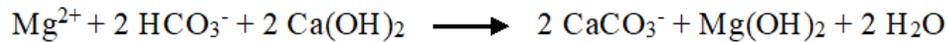
$$\text{masa } CO_{2(\text{desprendido})} = (16,0087 - 15,9533) \text{ g}$$

$$\text{masa } CO_{2(\text{desprendido})} = 0,0054 \text{ g}$$

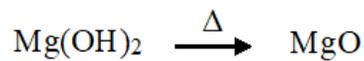
Así se puede obtener el porcentaje de carbono en la muestra:

$$\% C = \frac{0,0554 \text{ g } CO_2}{1,045 \text{ g muestra}} \times \frac{12 \text{ g C}}{44 \text{ g } CO_2} \times 100 = 1,45 \%$$

6. El hidróxido de magnesio $\text{Mg}(\text{OH})_2$ se puede obtener mediante la siguiente reacción:



Una muestra de 300 mL de agua mineral se le determino el contenido de magnesio mediante la precipitación del catión como $\text{Mg}(\text{OH})_2$. El precipitado se filtró, se lavó y se calcinó en un crisol, obteniendo como producto MgO .



La masa del crisol sin muestra fue de 25,9004 g y posterior a la calcinación la masa del crisol más MgO fue de 26,0320 g. Calcular la concentración de magnesio (Mg) en la muestra de agua mineral, expresada en unidades de gramos por 100 mL de H_2O .

R: Inicialmente se debe establecer la cantidad de MgO que se formó, se sabe que:

$$\text{masa (g) MgO} = (\text{masa del crisol} + \text{muestra}) - (\text{Masa crisol vacío})$$

$$\text{masa (g) MgO} = 26,0320 \text{ g} - 25,9004 \text{ g}$$

$$\text{masa (g) MgO} = 0,1316 \text{ g}$$

El número de moles de Mg en la muestra de agua mineral es igual al número de moles de MgO , es decir:

$$\text{moles (n) MgO} = 0,1316 \text{ g Mg} \cdot (1 \text{ mol MgO} / 40,3044 \text{ g})$$

$$\text{moles (n) MgO} = 3,265 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$\text{moles (n) Mg} = 3,265 \cdot 10^{-3} \text{ mol MgO} \cdot (1 \text{ mol Mg} / 1 \text{ mol MgO})$$

$$\text{moles (n) Mg} = 3,265 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Los g de Mg presentes en la muestra de 300 mL de agua mineral se determina entonces, multiplicando los moles obtenidos por masa atómica:

$$\text{g Mg} = 3,265 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot (24,305 \text{ g / mol})$$

$$\text{g Mg} = 0,07936 \text{ g en 300 mL de agua mineral}$$

Como nos piden expresar la concentración en gramos/100 mL, aplicando regla de tres simple:

$$\begin{array}{ccc} 0,07936 \text{ g} & \longrightarrow & 300 \text{ mL} \\ & & \longleftarrow \\ x & \longleftarrow & 100 \text{ mL} \end{array}$$

$$x = \text{Concentración Mg (g/100 mL)} = 0,02645 \text{ g/100 mL}$$

7. Calcular el peso de BaCl_2 que da lugar a 0,500 g de AgCl .

R: Cada mol de BaCl_2 produce 2 moles de AgCl :



El factor gravimétrico en este caso es $\text{PM BaCl}_2 / 2(\text{PM AgCl})$; por lo tanto:

$$\text{FG} = 208,25 \text{ g BaCl}_2 / 2(143,32 \text{ g AgCl}) = 0,7265$$

$$\text{g BaCl}_2 = 0.5 \text{ g} \times 0.7265 = 0.3632 \text{ g}$$

8. El fósforo contenido en una muestra de roca fosfórica que pesa 0,5428 g se precipita en forma de $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y se calcina $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Si el precipitado calcinado pesa 0.2234 g calcule (a) el porcentaje de P_2O_5 en la muestra y (b) el por ciento de pureza expresado como P en lugar de P_2O_5 .

R: a) El porcentaje de P_2O_5 está dado por:

$$\% \text{ de sustancia buscada} = \frac{\text{g sustancia pesada} \cdot \text{FG}}{\text{g muestra utilizada en el análisis}} \cdot 100$$

$$\text{FG} = \text{PM } \text{P}_2\text{O}_5 / \text{PM } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 141,95/222,55 = 0,6378$$

$$\% \text{ P}_2\text{O}_5 = \frac{0,2234 \text{ g} \cdot 0,6378}{0,5428 \text{ g}} \cdot 100 = 26,25 \%$$

b) El cálculo es el mismo que en (a), excepto que el factor gravimétrico que se utiliza es P en $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$:

$$\text{FG} = 2\text{PA P} / \text{PM } \text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 2(30,9738) / 222,55 = 0,2784$$

$$\% \text{ P} = \frac{0,2234 \times 0,2784}{0,5428 \text{ g}} \cdot 100 = 11,46 \%$$

9. Una muestra de 0,400 g, que contiene cloruro, da un precipitado de cloruro de plata que pesa 0,250 g; calcular los gramos y el porcentaje de cloro en la muestra.

$$\mathbf{R:} \text{ FG} = \text{PA Cl} / \text{PM AgCl} = 35,453 / 143,32 = 0,2473$$

$$\text{g Cl} = \text{g AgCl} \cdot \text{FG} = 0,250 \times 0,2473 = 0,06184 \text{ g Cl.}$$

Este peso de cloro está contenido en 0,400 g de muestra; el porcentaje de cloro será entonces:

$$\% \text{ Cl} = (0,06184 \text{ g} / 0,4 \text{ g}) \cdot 100 = 15,46 \%$$

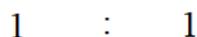
10. ¿Qué masa de $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ puede ser formada a partir de 0,520 g de $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$?

R: Inicialmente debemos establecer la relación molar que existe entre el $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$. Para ello escribimos la ecuación balanceada del

producto de precipitación:



La relación molar es: $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} : \text{Mg}(\text{IO}_3)_2$



Sabemos, por la estequiometría que el número de moles de $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ es igual al número de moles de $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$. Así que a partir de la masa inicial de $\text{MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ se calcularán las moles dividiendo entre su peso molecular:

$$\text{moles (n) MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0,520 \text{ g MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot (1 \text{ mol MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} / 210,37 \text{ g})$$

$$\text{moles (n) MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 2,472 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Por lo tanto, los moles de $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ son:

$$\text{moles (n) Mg}(\text{IO}_3)_2 = 2,472 \cdot 10^{-3} \text{ mol MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot (1 \text{ mol Mg}(\text{IO}_3)_2 / 1 \text{ mol MgSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$$

$$\text{moles (n) Mg}(\text{IO}_3)_2 = 2,472 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Entonces, teniendo las moles de $\text{Mg}(\text{IO}_3)_2$ y con su masa molar ($M=374,08 \text{ g/mol}$) se puede determinar la cantidad de compuesto que se formará:

$$\text{masa (g) Mg}(\text{IO}_3)_2 = 2,472 \cdot 10^{-3} \text{ mol Mg}(\text{IO}_3)_2 \cdot (374,08 \text{ g} / 1 \text{ mol Mg}(\text{IO}_3)_2)$$

$$\text{masa (g) Mg}(\text{IO}_3)_2 = 0,9246 \text{ g.}$$

11. Una muestra de 0,8112 g de feldespato se disolvió en medio ácido, luego el P se separó en forma de un precipitado amarillo el cual se redisolvió y se transformó en NH_4MgPO_4 , el cual por calcinación produjo $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ que pesó 0,2550 g. Calcular el % P/P de P_2O_5 en la muestra.

R: Las transformaciones que se llevaron a cabo fueron:



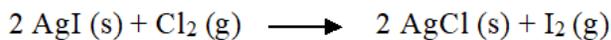
Por lo tanto:

$$\% \text{ de sustancia buscada} = \frac{\text{g sustancia pesada} \cdot \text{FG}}{\text{g muestra utilizada en el análisis}} \cdot 100$$

$$\text{donde FG} = \text{PM P}_2\text{O}_5 / \text{PM Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 = 141,95 / 222,56 = 0,6378$$

$$\% \text{ P}_2\text{O}_5 = \frac{0,2550 \text{ g} \cdot 0,6378}{0,8112 \text{ g}} \cdot 100 = 20,05 \%$$

12. La adición de un exceso de AgNO_3 a 0,5012 g de una muestra dio una mezcla de AgCl y AgI que pesó 0,4715 g. El precipitado se calentó en una corriente de Cl_2 para convertir el AgI a AgCl , según la reacción:



el precipitado obtenido después de este tratamiento pesó 0,3922 g. Calcular los porcentajes de KI y NH_4Cl en la muestra.

R: Para conocer la composición de esta mezcla es necesario plantear una serie de ecuaciones:

$$\text{g AgCl} + \text{g AgI} = 0,4715 \text{ g} \quad (1)$$

$$\text{g AgI} = (0,4715 - 0,3922) \times \frac{1 \text{ mol I}_2}{253,8 \text{ g}} \times \frac{2 \text{ mol AgI}}{1 \text{ mol I}_2} \times \frac{234,8 \text{ g}}{1 \text{ mol AgI}} = 0,1467 \text{ g AgI}$$

Sustituyendo en (1):

$$\text{g AgCl} = (0,4715 - 0,1467) \text{ g} = 0,3248 \text{ g}$$

Así, los porcentajes de NH_4Cl y KI :

$$\% \text{KI} = \frac{0,1464 \text{g AgI}}{0,5012 \text{g muestra}} \times \frac{166,00 \text{g KI}}{234,8 \text{g AgI}} \times 100 = 20,69 \%$$

$$\% \text{NH}_4\text{Cl} = \frac{0,3248 \text{g AgCl}}{0,5012 \text{g muestra}} \times \frac{53,45 \text{g NH}_4\text{Cl}}{143,32 \text{g AgCl}} \times 100 = 24,17 \%$$

13. Se calcino una muestra de 1,0 g de Fe_2O_3 impuro obteniéndose un residuo de 0,9834 g. Suponiendo que la pérdida de peso sea debida solamente a la perdida de oxígeno ¿Cuál es el % de Fe_2O_3 en la muestra?

R: La pérdida o ganancia de peso puede utilizarse en los factores gravimétricos, si dichos cambios de peso sean debidos a una reacción sencilla y definida estequiométricamente:



La pérdida de peso se debe al oxígeno desprendido.

Por lo tanto, la sustancia “pesada” es el oxígeno, este dato lo obtenemos por diferencia de pesos y tenemos: 1 g de muestra – 0,9834 g de residuo = 0,0166 g.

El factor gravimétrico (FG) = 6 (PM Fe_2O_3) / O_2 = 958,1292 / 31,9988 = 29,9427

$$\% \text{Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,0166 \text{ g} \cdot 29,9427}{1 \text{ g}} \cdot 100 = 49,7 \%$$

$$\% \text{ de sustancia buscada} = \frac{\text{g sustancia pesada} \cdot \text{FG}}{\text{g muestra utilizada en el análisis}} \cdot 100$$

14. Calcular la composición porcentual de una aleación si 0,4315 g de muestra dieron 0,3808 g de $\text{Cu}(\text{SCN})_2$, 0,3409 g de $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, y 0,4248 g de níquel dimetilglioxima.

R: Es necesario establecer, a través de la composición y la masa de cada compuesto, la masa de los metales y comparando con la cantidad de muestra, establecer el porcentaje de cada metal en la aleación:

$$\% \text{ Cu} = \frac{0,3808 \text{ g Cu(SCN)}_2}{0,4315 \text{ g muestra}} \times \frac{63,546 \text{ g Cu}}{179,55 \text{ g Cu(SCN)}_2} \times 100 = 31,23 \% \text{ Cu}$$

$$\% \text{ Zn} = \frac{0,3409 \text{ g Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7}{0,4315 \text{ g muestra}} \times \frac{2 \times 65,386 \text{ g Zn}}{304,72 \text{ g Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7} \times 100 = 33,90 \% \text{ Zn}$$

Por diferencia con 100 se puede establecer el porcentaje de níquel en la muestra:

$$\% \text{ Ni} = 100 - (31,23 + 33,90) = 34,87 \% \text{ Ni}$$

15. Se analizó un mineral de hierro disolviendo una muestra de 1,1324 g en HCl concentrado. La disolución resultante se diluyó en agua, y el Fe(III) se precipitó como óxido hidratado $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por adición de NH_3 . Después de filtrar y lavar, el residuo se calcinó a alta temperatura, dando 0,5394 g de Fe_2O_3 puro (159,69 g/mol). Calcular: a. El porcentaje de Fe (55,85 g/mol) b. El porcentaje de Fe_3O_4 (231,54 g/mol) en la muestra.

R: a) % Fe:

Se sabe que:

$$\% \text{ de sustancia buscada} = \frac{\text{g sustancia pesada} \cdot \text{FG}}{\text{g muestra utilizada en el análisis}} \cdot 100$$

$$\text{FG} = 2(\text{PA Fe}) / \text{PM Fe}_2\text{O}_3 = 2 \cdot 55,85 / 159,69 = 0,6995$$

$$\% \text{ Fe} = \frac{0,5394 \cdot 0,6995}{1,1324} \cdot 100 = 33,32\%$$

b) % Fe₃O₄:

$$\% \text{ de sustancia buscada} = \frac{\text{g sustancia pesada} \cdot \text{FG}}{\text{g muestra utilizada en el análisis}} \cdot 100$$

$$\text{FG} = 2(\text{PA Fe}_3\text{O}_4) / 3(\text{PM Fe}_2\text{O}_3) = 2 \cdot 231,54 / 3 \cdot 159,69 = 0,9666$$

$$\% \text{ Fe}_3\text{O}_4 = \frac{0,5394 \cdot 0,9666}{1,1324} \cdot 100 = 46,04\%$$

16. Expresar mediante símbolos químicos los factores gravimétricos para los siguientes analitos:

	<i>Analito</i>	<i>Sustancia pesada</i>
a.	ZnCl ₂	AgCl
b.	(NH ₄) ₂ SO ₄	BaSO ₄
c.	Mn ₃ O ₄	MnO ₂
d.	Fe ₆ S ₁₇	Fe ₂ O ₃
e.	CuHgI ₄	AgI
f.	CuHgI ₄	HgO

R:

$$a) \quad \text{g ZnCl}_2 = \text{g AgCl} \times \frac{\text{PM}_{\text{ZnCl}_2}}{2 \times \text{PM}_{\text{AgCl}}}$$

$$d) \quad \text{g Fe}_6\text{S}_{17} = \text{g Fe}_2\text{O}_3 \times \frac{\text{PM}_{\text{Fe}_6\text{S}_{17}}}{3 \times \text{PM}_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

$$b) \quad \text{g (NH}_4)_2\text{SO}_4 = \text{g BaSO}_4 \times \frac{\text{PM}_{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}}{\text{PM}_{\text{BaSO}_4}}$$

$$e) \quad \text{g CuHgI}_4 = \text{g AgI} \times \frac{\text{PM}_{\text{CuHgI}_4}}{4 \times \text{PM}_{\text{AgI}}}$$

$$c) \quad \text{g Mn}_3\text{O}_4 = \text{g MnO}_2 \times \frac{\text{PM}_{\text{Mn}_3\text{O}_4}}{3 \times \text{PM}_{\text{MnO}_2}}$$

$$f) \quad \text{g CuHgI}_4 = \text{g HgO} \times \frac{\text{PM}_{\text{CuHgI}_4}}{\text{PM}_{\text{HgO}}}$$

17. El aluminio presente en 1,200 g de una muestra impura de sulfato de aluminio y amonio se precipitó con amoníaco acuoso, como $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hidratado. Se filtró el precipitado y se calcinó a 1000°C para formar Al_2O_3 anhidro, cuyo peso fue de 0,1798 g. Expresar los resultados de este análisis en términos de:

a) % $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$

b) % Al_2O_3

c) % Al

R:

$$\% \text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 = \frac{0,1798\text{g Al}_2\text{O}_3}{1,200\text{g muestra}} \times \frac{2 \times 240\text{g NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2}{101,96\text{g Al}_2\text{O}_3} \times 100 = 70,54 \%$$

$$\% \text{Al}_2\text{O}_3 = \frac{0,1798\text{g Al}_2\text{O}_3}{1,200\text{g muestra}} \times 100 = 14,98 \%$$

$$\% \text{Al} = \frac{0,1798\text{g Al}_2\text{O}_3}{1,200\text{g muestra}} \times \frac{2 \times 26,98\text{g Al}}{101,96\text{g Al}_2\text{O}_3} \times 100 = 7,93 \%$$

18. Qué peso de Ag_2CrO_7 puede producirse a partir de 20,5 g de:

a) AgNO_3

b) K_2CrO_4

c) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

R:

$$\text{a) masa Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2,05\text{g AgNO}_3 \times \frac{389,74\text{g Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{2 \times 169,87\text{g AgNO}_3} = 2,35\text{ g}$$

$$\text{b) masa Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2,05\text{g K}_2\text{CrO}_4 \times \frac{389,74\text{g Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{2 \times 197,19\text{g K}_2\text{CrO}_4} = 2,03\text{ g}$$

$$\text{c) masa Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2,05\text{g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \times \frac{389,74\text{g Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}{300,19\text{g K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 2,66\text{ g}$$

19. Qué peso de MgNH_4PO_4 se puede producir a partir de 1,76 g de muestra que contiene un 49,5 % de:

a) MgSO_4

b) $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

c) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

R:

$$\text{a) masa MgNH}_4\text{PO}_4 = 1,76\text{g muestra} \times \frac{49,5\text{g MgSO}_4}{100\text{g muestra}} \times \frac{137\text{g MgNH}_4\text{PO}_4}{120,36\text{g MgSO}_4} = 0,9916\text{g}$$

$$\text{b) masa MgNH}_4\text{PO}_4 = 1,76\text{g muestra} \times \frac{49,5\text{g H}_4\text{P}_2\text{O}_7}{100\text{g muestra}} \times \frac{2 \times 137\text{g MgNH}_4\text{PO}_4}{177,94\text{g H}_4\text{P}_2\text{O}_7} = 1,3415\text{g}$$

$$\text{c) masa MgNH}_4\text{PO}_4 = 1,76\text{g muestra} \times \frac{49,5\text{g (NH}_4)_2\text{SO}_4}{100\text{g muestra}} \times \frac{2 \times 137\text{g MgNH}_4\text{PO}_4}{132\text{g (NH}_4)_2\text{SO}_4} = 1,81\text{g}$$

20. ¿Cuántos gramos de H_3PO_4 se necesitan para producir 6,55 g de $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$?

R:

$$\text{masa H}_3\text{PO}_4 = 6,55\text{g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7 \times \frac{2 \times 98\text{g H}_3\text{PO}_4}{222,61\text{g Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7} = 5,7670\text{ g}$$

21. ¿Qué peso de KIO_3 se necesita para producir 3,12 g de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$?

R:

$$\text{masa KIO}_3 = 3,12 \text{ g Ba}(\text{IO}_3)_2 \times \frac{2 \times 214,0 \text{ g KIO}_3}{487,13 \text{ g Ba}(\text{IO}_3)_2} = 2,7413 \text{ g}$$

22. El tratamiento de 0,5024 g de muestra con un exceso de BaCl_2 , dio 0,2986 g de BaSO_4 . Expresar los resultados de este análisis como porcentaje de:

a) Na_2SO_4

b) SO_2

c) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

R: Para realizar estos cálculos se establece, que se obtuvieron 0,2986 g de BaSO_4 de 0,5024 g de muestra, según:

$$\text{a) \% Na}_2\text{SO}_4 = \frac{0,2986 \text{ g BaSO}_4}{0,5024 \text{ g muestra}} \times \frac{142,0 \text{ g Na}_2\text{SO}_4}{233,33 \text{ g BaSO}_4} \times 100 = 36,17 \% \text{ Na}_2\text{SO}_4$$

$$\text{b) \% SO}_2 = \frac{0,2986 \text{ g BaSO}_4}{0,5024 \text{ g muestra}} \times \frac{64,06 \text{ g SO}_2}{233,33 \text{ g BaSO}_4} \times 100 = 16,32 \% \text{ SO}_2$$

$$\text{c) \% Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 = \frac{0,2986 \text{ g BaSO}_4}{0,5024 \text{ g muestra}} \times \frac{190,12 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_5}{2 \times 233,33 \text{ g BaSO}_4} \times 100 = 24,21 \% \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$$

23. El hierro contenido en 0,8504 g de muestra fue precipitado como $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ por tratamiento con exceso de NH_3 y se convirtió en 0,3895 g de Fe_2O_3 por calcinación a 1000°C . Calcular el porcentaje de FeSO_4 en la muestra.

R: Si se obtuvieron 0,3895 g de Fe_2O_3 , partiendo de 0,8504 g de muestra:

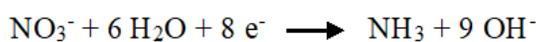
$$\% \text{FeSO}_4 = \frac{0,3895 \text{ g Fe}_2\text{O}_3}{0,8504 \text{ g muestra}} \times \frac{2 \times 151,85 \text{ g FeSO}_4}{159,69 \text{ g Fe}_2\text{O}_3} \times 100 = 87,10\%$$

24. El As en una muestra de 12,75 g de veneno de hormiga se llevó al estado +5 y se precipitó como Ag_3AsO_4 y se obtuvieron 0,0916 g. Expresar los resultados de este análisis como porcentaje de As_2O_3 .

R: Para establecer el porcentaje de As_2O_3 en la muestra el cálculo será basado en que se obtuvieron 0,0916 g de Ag_3AsO_4 en 12,75 g del veneno de hormiga:

$$\% \text{As}_2\text{O}_3 = \frac{0,0916 \text{ g Ag}_3\text{AsO}_4}{12,75 \text{ g muestra}} \times \frac{197,84 \text{ g As}_2\text{O}_3}{2 \times 462,52 \text{ g Ag}_3\text{AsO}_4} \times 100 = 0,1537\%$$

25. Una muestra de 1,008 g que contenía NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)\text{SO}_4$ y materiales inertes se disolvió en agua y se llevó a un volumen exacto de 500 mL. Una alícuota de 50,0 mL dio 0,3819 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4$ (337,0 g /mol) cuando se trató con un escaso de tetrafenilborato de sodio $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$. Una segunda alícuota de 50,0 mL se alcalinizó y calentó con aleación derivada (50 % Cu, 45 % Al y 5 % Zn) para pasar el NO_3^- a NH_3 :



el amoníaco producido en esta reacción, así como el procedente del NH_4^+ se destiló y se recogió en ácido diluido. El tratamiento del destilado con $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNa}$ dio 0,5996 g $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4$. Calcular los porcentajes de NH_4NO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ en la muestra.

R: De manera análoga al problema anterior se realizará un tratamiento por alícuotas:

1^{ra} Alícuota de 50 mL:

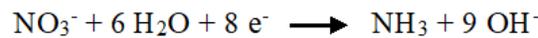
$$g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_{4(\text{NH}_4\text{NO}_3)} + g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_{4((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = \frac{0,3819g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4}{50\text{mL}} \times 500\text{mL}$$

$$g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_{4(\text{NH}_4\text{NO}_3)} + g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_{4((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = 3,8190g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4 \quad (1)$$

2^{da} Alicuota de 50 mL:

$$g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4 = \frac{0,5996g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4}{50\text{mL}} \times 500\text{mL} = 5,9960g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4$$

gramos de $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4$ provenientes de:



$$g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4 = (5,9960 - 3,8190)\text{g} = 2,1770\text{g}$$

$$g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_{4((\text{NH}_4)_2\text{SO}_4)} = (3,8190 - 2,1770)\text{g} = 1,6420\text{g}$$

Se pueden establecer los porcentajes de NH_4NO_3 y $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:

$$\%(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = \frac{1,6420g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4}{1,008g \text{ muestra}} \times \frac{80g(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4}{2 \times 337,0g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4} \times 100 = 31,90\%$$

$$\%\text{NH}_4\text{NO}_3 = \frac{2,1770g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4}{1,008g \text{ muestra}} \times \frac{80g\text{NH}_4\text{NO}_3}{337,0g(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{BNH}_4} \times 100 = 51,27\%$$

26. Una muestra de 0,7406 g de magnesita, MgCO_3 , impura se descompuso con HCl ; el CO_2 liberado se recogió sobre óxido de calcio y se encontró que pesó 0,1881 g. Calcular el porcentaje de magnesio en la muestra.

R: La masa de magnesita pura se determina a través de la siguiente relación:

$$\text{masa MgCO}_3 = 0,1881\text{g CO}_2 \times \frac{72,30\text{g MgCO}_3}{44\text{g CO}_2} = 0,3091\text{g}$$

Se puede relacionar esta masa de MgCO₃ con la masa de Mg y establecer su composición en la magnesita:

$$\% \text{Mg} = \frac{0,3091\text{g MgCO}_3}{0,7406\text{g muestra}} \times \frac{24,305\text{g Mg}}{72,30\text{g MgCO}_3} \times 100 = 14,03\%$$

27. El sulfuro de hidrógeno contenido en 50,0 g de una muestra de petróleo crudo se eliminó por destilación y se recogió en una solución de CdCl₂. El CdS precipitado, se filtró, se lavó y se calcinó hasta CdSO₄. Calcular el porcentaje de H₂S en la muestra si se recuperaron 0,108 g de CdSO₄.

R:

$$\% \text{H}_2\text{S} = \frac{0,108\text{g CdSO}_4}{50,0\text{g crudo}} \times \frac{34,06\text{g H}_2\text{S}}{208,41\text{g CdSO}_4} \times 100 = 0,035\%$$

28. Una muestra de 5,000 g de un pesticida se descompuso con sodio metálico en alcohol y el ion cloruro liberado se precipitó como AgCl. Expresar el resultado de este análisis en términos de porcentaje de DDT (C₁₄H₉Cl₅, 354 g /mol) basado en la obtención de 1,6006 g de AgCl.

R: Para obtener el porcentaje de DDT en el pesticida el cálculo será basado en la masa de muestra y la masa obtenida de AgCl, según:

$$\% \text{DDT} = \frac{1,6006\text{g AgCl}}{5,000\text{g pesticida}} \times \frac{354,50\text{g DDT}}{5 \times 143,32\text{g AgCl}} \times 100 = 15,84\%$$

29. Una muestra de 0,6407g que contiene iones cloruro y yoduro produjo un precipitado de halogenuro de plata con un peso de 0,4330g. Posteriormente, este precipitado se calentó intensamente en una corriente de Cl_2 gaseoso para convertir el AgI en AgCl , al final del tratamiento el peso del precipitado fue de 0,3181g. Calcular el porcentaje de cloruro y de yoduro en la muestra.

R: Precipitando en presencia de Ag^+ :

$$g \text{ AgI} + g \text{ AgCl} = 0,4330g \quad (1)$$

después de calentar intensamente y hacer pasar la corriente de Cl_2 :

$$g \text{ AgCl} = 0,3181$$

usando este valor se puede determinar los iones plata que reaccionaron durante la precipitación inicial:

$$g \text{ Ag}^+ = 0,3181g \text{ AgCl} \times \frac{107,9g \text{ Ag}^+}{143,32g \text{ AgCl}} = 0,2395g$$

Además, se puede plantear las siguientes ecuaciones:

$$g \text{ I}^- = g \text{ AgI} \times \frac{\text{PA I}^-}{\text{PM AgI}} \quad (2)$$

$$g \text{ Cl}^- = g \text{ AgCl} \times \frac{\text{PA Cl}^-}{\text{PM AgCl}} \quad (3)$$

despejando en términos de AgI y AgCl :

$$g \text{ AgI} = g \text{ I}^- \times \frac{\text{PM AgI}}{\text{PA I}^-} \quad g \text{ AgCl} = g \text{ Cl}^- \times \frac{\text{PM AgCl}}{\text{PA Cl}^-}$$

Al sustituir en la ecuación 1 se obtiene:

$$gI^- \times \frac{PM \text{ AgI}}{PA I^-} + gCl^- \times \frac{PM \text{ AgCl}}{PA Cl^-} = 0,4330g \quad (4)$$

además:

$$gI^- + gCl^- = 0,4330g \text{ AgX} - 0,2395g \text{ AgX} = 0,1935g \text{ AgX} \quad (5)$$

Despejando gramos de ioduro se obtiene:

$$gI^- = 0,1935g - gCl^-$$

Y al sustituir en 4:

$$(0,1935g - gCl^-) \times \frac{PM \text{ AgI}}{PA I^-} + gCl^- \times \frac{PM \text{ AgCl}}{PA Cl^-} = 0,4330g$$

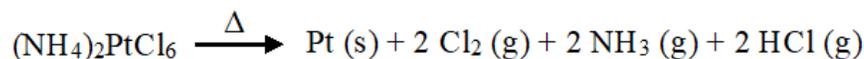
$$(0,1935g - gCl^-) \times \frac{234,77}{126,90} + gCl^- \times \frac{143,32}{35,453} = 0,4330g$$

Resolviendo la ecuación, se obtiene: $gCl^- = 0,0342g$, siendo esto un porcentaje de 5,35 % en la muestra y 24,86 % de I⁻.

30. El nitrógeno amoniacal se puede determinar por tratamiento de la muestra con ácido cloro platinico; el producto, cloroplatinato de amonio es ligeramente soluble:



El precipitado se descompone por calcinación y forma platino metálico y productos gaseosos:



Calcular el porcentaje de amoníaco si 0,2213 g de muestra producen 0,5881 g de platino.

R:

$$\% \text{NH}_3 = \frac{0,5821 \text{ g Pt}}{0,2213 \text{ g muestra}} \times \frac{1 \text{ mol Pt}}{192,09 \text{ g}} \times \frac{2 \text{ mol NH}_3}{1 \text{ mol Pt}} \times \frac{17 \text{ g}}{1 \text{ mol NH}_3} \times 100 = 46,31 \%$$

CAPÍTULO 4

Métodos instrumentales ópticos

Sabino José Menolasina Monrreal

4.1. Introducción

Los métodos instrumentales se basan en interacciones materia-energía, que emplean algún instrumento distinto de la balanza y la bureta para realizar la medida y para los cuales no es esencial el concurso de una reacción química [39, 45-54b]. Entre estos métodos se encuentran los métodos ópticos:

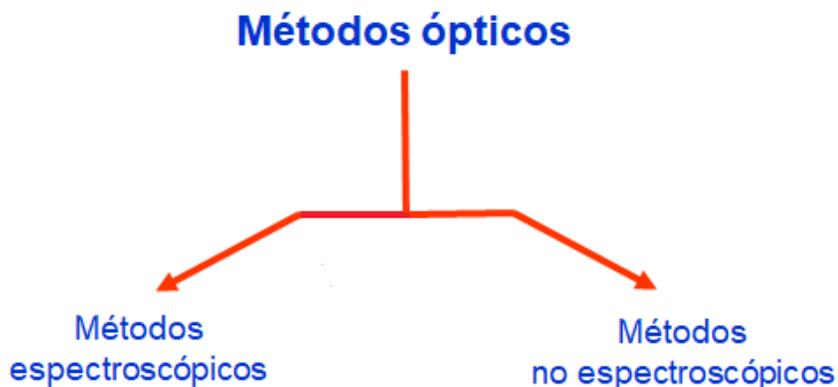


Figura 4.1. Clasificación de los métodos instrumentales

Estos métodos se basan en mediciones de la longitud de onda o de la intensidad de energía radiante y el fundamento de las aplicaciones analíticas de

estas mediciones son los mecanismos a través de los cuales la energía radiante interactúa con la materia.

Cuando incide radiación electromagnética sobre una muestra material, puede ser absorbida por ella (generalmente de forma parcial), transformándose, en muchas ocasiones, en energía térmica. Sin embargo, otras veces, parte de la radiación puede ser dispersada o reemitida, con o sin cambio en la longitud de onda. Incluso es posible que, como consecuencia de la interacción, se origine simplemente un cambio en las propiedades de la radiación, sin necesidad de producirse absorción y emisión. Por otra parte, la muestra puede emitir radiación electromagnética si se la excita bajo determinadas condiciones.

Cuando la materia interacciona con energía térmica o electromagnética los átomos y moléculas pueden pasar a un estado activado en el que permanecen durante un periodo de tiempo muy corto regresando a su estado fundamental, cediendo la energía absorbida en forma de energía calorífica a su entorno, o remitiendo esa energía en forma de fotones de la misma característica que la absorbida o de menor energía.

De acuerdo con el tipo de interacción que tiene lugar entre la energía radiante y la materia, los métodos ópticos se clasifican en métodos espectroscópicos de absorción y de emisión y en métodos no espectroscópicos (de dispersión, de refracción, de difracción y de rotación óptica), figura 4.2.

De la clasificación anterior, los métodos de absorción, y los métodos de emisión considerados como métodos espectroscópicos se basan en medir los espectros, es decir, la variación de la intensidad de la energía radiante en función de la longitud de onda o de la frecuencia [45-49, 54a,54b]. Estos espectros se deben a transiciones entre niveles energéticos cuantizados.

Mientras que los demás métodos son considerados métodos no espectroscópicos debido a que se fundamentan en la interacción entre la materia y

la radiación electromagnética basándose en el cambio de dirección o en el cambio de las propiedades físicas.

En la mayoría de los trabajos de investigación que se llevan a cabo actualmente y en los que participa la química analítica, los métodos de cuantificación utilizados se basan en la energía radiante, es decir en la energía cuya propagación y transporte se efectúa como un movimiento ondulatorio sin transferencia de materia, denominada también radiación electromagnética.

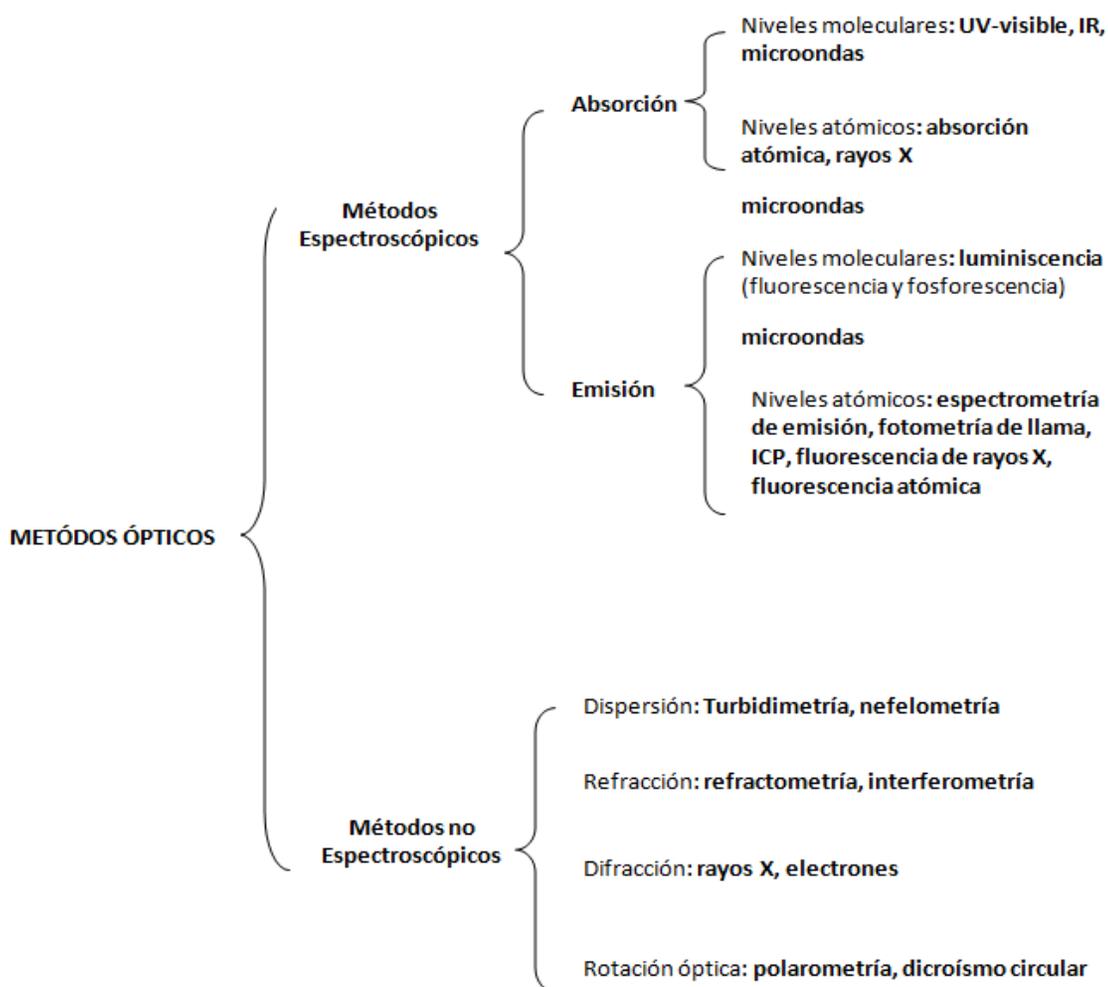


Figura 4.2. Clasificación de los Métodos Ópticos [49]

Dependiendo del intervalo de longitud de onda de la energía radiante empleada, el cual es muy amplio, los métodos ópticos reciben diferentes nombres. La luz visible, que es la única perceptible por el ojo humano, representa solamente una pequeña parte del espectro, (figura 4.3).

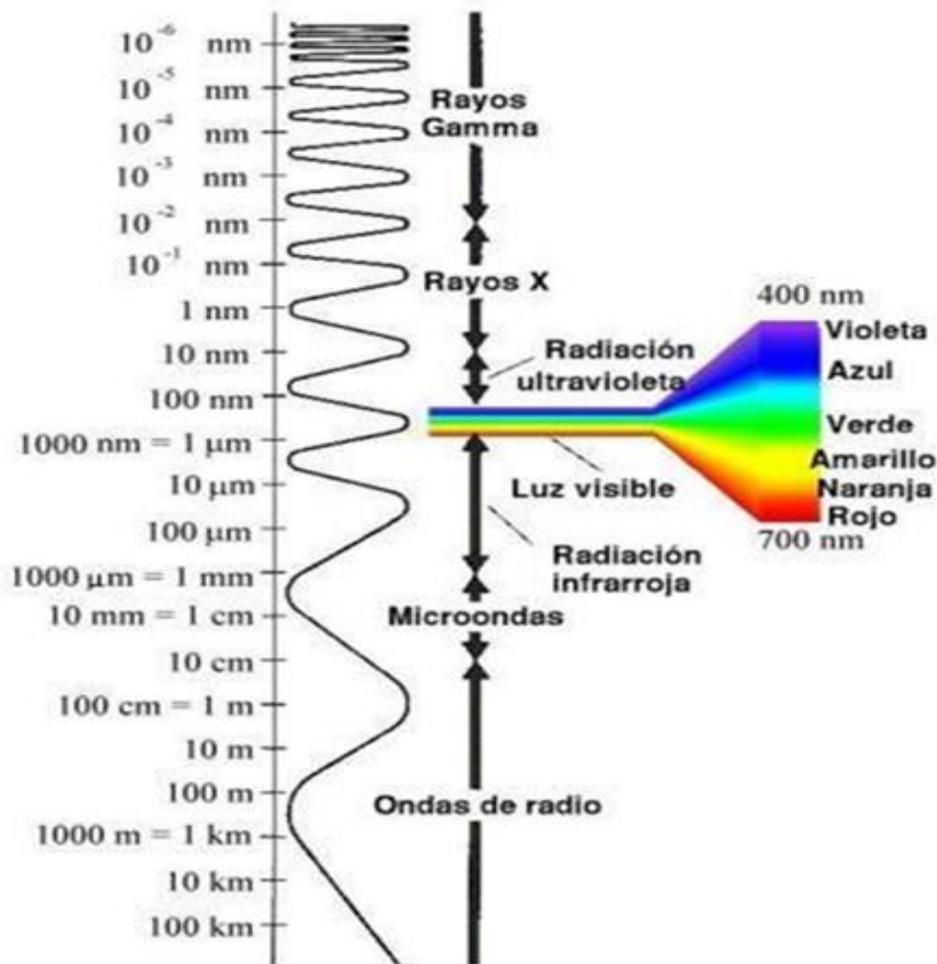


Figura 4.3. Espectro de radiación electromagnética [54a]

Por lo tanto, los métodos ópticos se pueden clasificar en: métodos infrarrojos, métodos visibles, métodos ultravioletas y métodos de rayos X.

Para comprender estos métodos basados en la energía radiante es necesario tener claro algunos conceptos y principios básicos y fundamentales de la física y química [47, 49-51]. Por ejemplo, es necesario tener claro que:

- La longitud de onda se define como la distancia entre los picos de una onda y se simboliza con la letra λ y sus unidades suelen ser centímetros o nanómetros.
- La longitud de onda λ , del movimiento ondulatorio por el cual es transmitida la energía radiante varía en un intervalo extremadamente amplio y continuo, denominado espectro electromagnético.
- La energía radiante es transportada a través de ondas, las cuales consisten en desplazamientos eléctricos y magnéticos pulsantes que ocurren en ángulo recto con la dirección de la propagación y que se encuentra también en ángulo recto entre sí.
- A la radiación electromagnética cuyas ondas son todas de una sola longitud de onda se le llama radiación monocromática y a la que esta constituida por ondas de diferente longitud de onda se le denomina radiación policromática.
- La energía de la radiación electromagnética esta conformada por pequeños paquetes de energía denominados fotones o cuantos de energía.
- Si un átomo, molécula o cualquier otra partícula de materia absorbe un fotón de energía, las mismas se vuelven más energéticas y a la inversa, si emiten un fotón serán menos energéticas.
- La energía total de una partícula de materia se debe a la contribución de varios tipos de energías, dentro de las cuales se encuentran: la energía electrónica, la energía vibracional y la energía rotacional.

- La energía electrónica se basa en que los electrones en un átomo ocupan normalmente los orbitales electrónicos de menor energía denominado estado fundamental y al hacer que el átomo absorba una cantidad de energía determinada, el electrón puede trasladarse a un orbital de energía más alta denominado estado excitado. Como un átomo rara vez permanece largo tiempo en el estado excitado, este regresa a su estado fundamental perdiendo energía en la forma de un fotón de radiación electromagnética emitida.
- Existen una serie de cantidades discretas de energía que pueden ser absorbidas y emitidas por átomos de cualquier elemento dado y fotones que poseen esta cantidad de energía para ser absorbidos de manera preferente a fotones con otros valores de energía.
- La cantidad de energía por fotón varía ampliamente de un tipo de radiación a otro, pero todo fotón de una longitud de onda dada posee exactamente la misma cantidad de energía que cualquier otro fotón de la misma longitud de onda. Así, la radiación monocromática es también radiación monoenergética y la radiación policromática es también polienergética.
- Las moléculas exhiben también movimientos vibratorios que están asociados con una cantidad definida de energía. Así, como hay niveles de energía discretos asociados con los electrones en un átomo, hay también niveles de energía discretos asociados con el movimiento de vibración dentro de la molécula.
- Una molécula puede ser excitada de un nivel de energía vibracional a otro más alto por la absorción de un fotón de la cantidad justa requerida de energía. Por ello, las moléculas absorben preferencialmente fotones cuyas energías corresponden a las diferencias en niveles de energías vibratoriales dentro de ellas.

- Las vibraciones en el interior de moléculas complejas poliatómicas involucran principalmente sólo porciones localizadas de las moléculas. Así, ciertos niveles y transiciones de energía vibracional son característicos de ciertos grupos funcionales presentes en las moléculas, cuyas energías son en gran parte independientes de cuales sean los átomos presentes en el resto de las mismas.
- Las moléculas también se caracterizan por poseer energías asociadas a los movimientos rotacionales que estas poseen. Estas energías rotacionales están cuantizadas, es decir, sólo son posible niveles de energía específicas para una molécula dada. Una molécula que absorba energía puede ser excitada de un nivel de energía rotacional a otro más alto, por absorción de un fotón que proporciones precisamente la cantidad de energía que se requiere para ello.
- Las cantidades de energía asociadas con cambios de niveles de energía rotacional por lo general son pequeñas con respecto a las energías asociadas con las transiciones electrónicas vibracionales.
- La frecuencia de la radiación electromagnética (ν) se define como el número de ondas que pasan por un punto dado durante un segundo. Se relaciona con la longitud de onda a través de la siguiente ecuación:

$$\lambda\nu = c$$

donde c es la velocidad de la luz.

- La velocidad (c) con la cual es transmitida toda radiación electromagnética, por un vacío o espacio libre es constante y es aproximadamente igual a 3×10^{10} cm/s.
- La energía de un fotón asociado con una onda electromagnética es directamente proporcional a su frecuencia y esta relacionada a través de la siguiente ecuación:

$$E_{\alpha\nu} \rightarrow E = h\nu$$

donde h es la constante de Planck cuyo valor es $6,63 \times 10^{-34}$ J.s.

De acuerdo con esta ecuación la energía por fotón aumenta linealmente con su frecuencia. Esto significa que hay una relación inversa entre energía y longitud de onda.

Por ejemplo, un fotón de luz ultravioleta es de longitud de onda más corta y de energía más alta que un fotón de luz infrarroja de acuerdo con el espectro electromagnético.

Tabla 4.1. Región espectral de acuerdo con el intervalo de longitud de onda [51]

Intervalo de longitud de onda λ (cm)	10^{-12} a 10^{-10}	10^{-10} a 10^{-6}	10^{-6} a 10^{-4}	10^{-4} a 10^{-2}	10^{-2} a 10^0	10^0 a 10^2
Región espectral	Rayos γ	Rayos X	← UV lejano → UV visible	Infrarrojo (IR)	Microondas	Ondas de radio

4.1.1. Métodos espectroscópicos

Estos métodos se clasifican en métodos de absorción, y de emisión los cuales se basan en medir los espectros, es decir, la variación de la intensidad de la energía radiante en función de la longitud de onda o de la frecuencia [55-59].

4.1.1.1. De absorción

La ecuación de la Ley de distribución de Boltzman, es la base en la que se fundamentan todas las técnicas espectroscópicas:

$$\frac{N_i}{N_o} = \frac{g_i}{g_o} e^{\frac{E}{RT}}$$

Donde, donde: N_i es el número de átomos o moléculas en el estado excitado, N_o el de átomos o moléculas que permanecen en el estado fundamental, E la energía aplicada, k la constante de Boltzman, T la temperatura y g_o y g_i son constantes relacionadas con la probabilidad de que el átomo o molécula interaccione con la energía aplicada

Basado en esta ley, si se trata de desarrollar un método basado en técnicas de absorción hay que conseguir que el mayor número de moléculas o átomos estén en estado fundamental para que estas sean las que absorban la energía y pasen al estado excitado.

Si se trata de un método basado en la medida de la radiación emitida hay que conseguir que el mayor número de átomos o moléculas pasen al estado activado para que en el proceso de desactivación emita la radiación fotónica correspondiente.

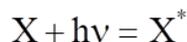
La concentración de las especies a determinar se relaciona con N_i o N_o .

De los métodos espectroscópicos, los más comunes basado en la interacción de materia y energía radiante son los métodos de absorción [55-57b].

La absorción de la radiación es un proceso mediante el cual una especie química situada en un medio transparente disminuye selectivamente la intensidad de la radiación electromagnética, es decir, elimina ciertas frecuencias de la radiación electromagnética.

En otras palabras, la absorción de radiaciones es selectiva por la especie a determinar o por un producto de transformación de dicha especie.

Cuando una especie absorbe radiación electromagnética pasa a un estado excitado de mayor contenido energético:



Para que tenga lugar absorción de radiación electromagnética por la materia es necesario que se cumplan las siguientes condiciones:

- Tiene que existir una interacción entre el campo eléctrico (también se puede utilizar la componente magnética) de la radiación y alguna carga eléctrica de la materia.
- La energía del fotón incidente debe satisfacer exactamente los requerimientos de la energía cuantizada de la sustancia. Esto es, la energía del fotón absorbido debe ser igual a la diferencia de energía entre los estados inicial y final de la sustancia:

$$h\nu = E_f - E_i$$

En los métodos de absorción molecular las transiciones se producen entre niveles electrónicos, vibracionales y rotacionales, por absorción de radiación ultravioleta, visible, infrarroja y de microondas (figura 4.4), [57b, 57c].

Para cada estado electrónico en una molécula existen normalmente varios estados vibracionales, y para cada uno de estos, numerosos niveles rotacionales (cuando se trata de átomos, el número de posibles estados energéticos es mucho menor, por no existir, evidentemente, niveles vibracionales y rotacionales).

En los métodos de absorción atómica cuando una radiación de una determinada longitud de onda se pone en contacto con átomos en fase de vapor,

éstos absorben radiaciones energéticas correspondientes a sus líneas de resonancia, pasando a estados excitados en cantidad proporcional a su concentración.

La atomización se produce con frecuencia en una llama o con métodos electrotérmicos y la radiación incidente se origina en las llamadas lámparas de cátodo hueco, que están construidas utilizando el mismo elemento a determinar.

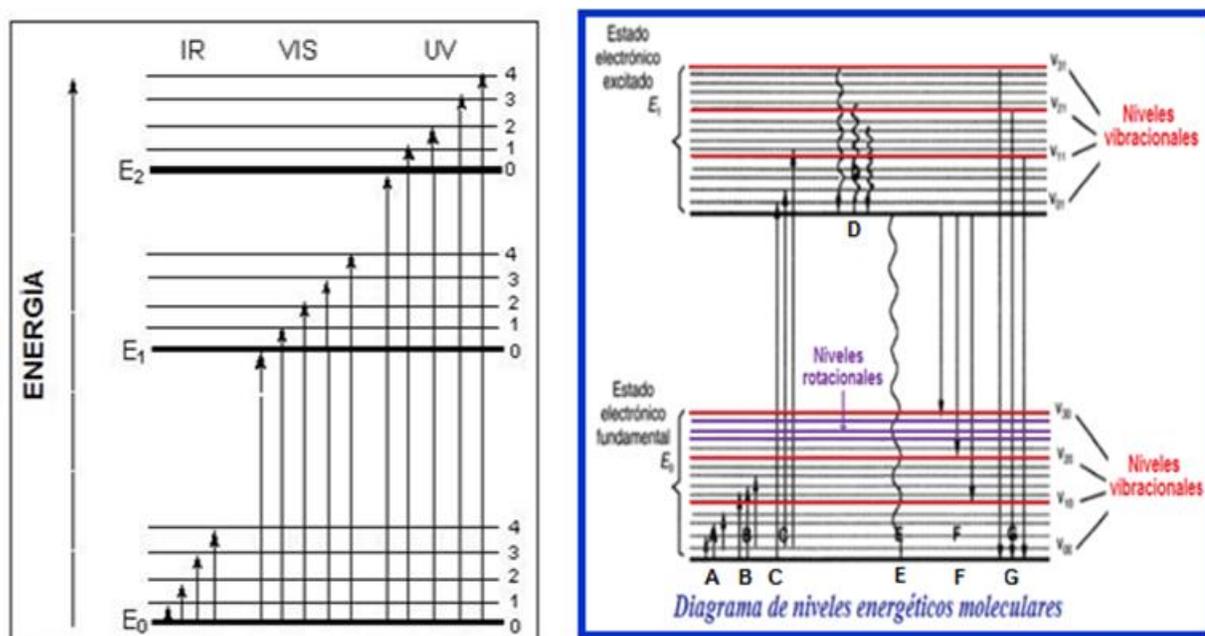


Figura 4.4. Diferentes tipos de transiciones que se producen por la absorción de radiación electromagnética por parte de una molécula [57b]

Aunque todas las transiciones ocurren en etapas cuantizadas correspondientes a determinadas longitudes de onda, estas longitudes de onda individuales son tan numerosas y están tan próximas que no pueden resolverse en líneas o picos, y el resultado es una banda más o menos ancha, (figura 4.5).

A través de estos métodos de absorción se hacen mediciones de la longitud de onda o de las intensidades de radiación electromagnética absorbidas por la muestra y se pueden determinar concentraciones del orden de 10^{-6} lo que permite que estos

métodos sean considerados los más idóneos en el análisis cuantitativo de trazas de elementos presentes en determinadas muestras de interés científico.

A la representación gráfica de la absorbancia de un analito en función de la longitud de onda de radiación (λ) se le conoce como espectro de radiación (figura 4.5):

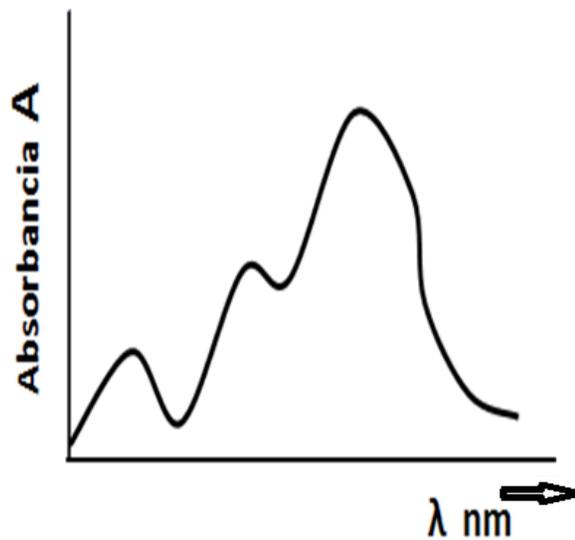


Figura 4.5. Espectro de absorción de un analito [Del autor]

Cuando un rayo de luz se hace incidir sobre una muestra determinada la intensidad de la radiación incidente (I_0) decrece a medida que atraviesa la muestra como consecuencia del proceso de absorción. Por lo tanto, la intensidad de la radiación transmitida (I) es menor.

Existen leyes cuantitativas que permiten determinar la relación entre la intensidad de la radiación incidente y la intensidad de la radiación transmitida por la muestra [50, 51].

Estas leyes son:

1) Ley de Lambert: Esta ley relaciona el grueso de la muestra de análisis (b) con la razón entre las intensidades de la radiación incidente (I_0) sobre la muestra y de la radiación transmitida por la muestra (I). A través de esta ley se establece que “cuando la radiación monocromática atraviesa un medio transparente, la velocidad de disminución de intensidad con el grueso del medio es proporcional a la intensidad de la radiación”. Esta ley se expresa matemáticamente a través de la siguiente ecuación:

$$\log \frac{I_0}{I} = Kb$$

donde K es una constante

2) Ley de Beer: Esta ley se aplica a sustancias que absorben energía radiante y relaciona la concentración de la especie absorbente con la razón de las intensidades de la radiación transmitida por el medio absorbente y la radiación incidente sobre ese medio. La ecuación matemática que expresa dicha ley es:

$$\log \frac{I_0}{I} = K^* c$$

donde: c es la concentración de la solución que está siendo analizada y K^* es una constante cuya magnitud depende de la naturaleza de la sustancia absorbente y de la longitud de onda de la radiación empleada.

Esta ley solo puede ser aplicable a ciertos intervalos de concentración y presenta ciertas desviaciones cuando la sustancia absorbente experimenta cambios en su grado de ionización, hidratación o formación de complejos, por dilución o concentración.

3) Ley de Lambert-Beer: esta ley establece que la absorbancia (A) en una muestra es proporcional tanto a la concentración de dicha muestra (c) como al

recorrido que realiza la radiación a través de la muestra (b). Matemáticamente, esta ley se expresa:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc$$

donde: a es una constante, producto de la combinación de las constantes K y K^* de las dos leyes por separado, la cual se denomina absorptividad. La concentración se suele expresar en gramos de sustancia absorbente por litro de solución y b en centímetros. A la cantidad no logarítmica (I/I_0) se define como transmitancia y el producto (I/I_0) $\times 100$ es el porcentaje de transmitancia. A partir de las mediciones de absorbancia (A) que experimenta una determinada sustancia absorbente patrón en función de su concentración, se pueden construir un gráfico de A vs. C por medio del cual se puede determinar la concentración de dicha sustancia en una muestra problema.

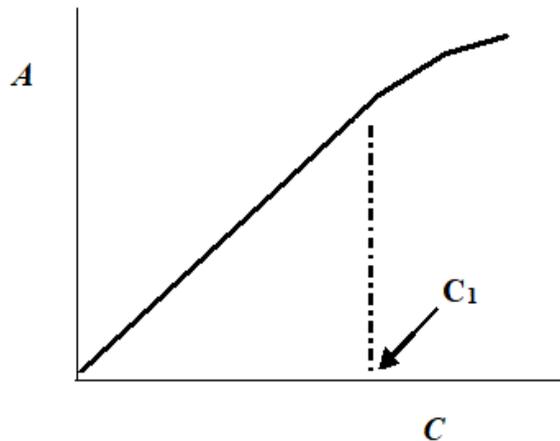


Figura 4.6. Comportamiento de la absorbancia con la concentración.

Ley de Lamber-Beer [Del autor]

La ley de Lamber-Beer presenta ciertas limitaciones cuando se trabaja con disoluciones muy concentradas, más de 10^{-2} M (C_1) la recta tendría una curvatura. Esta ley se cumple para concentraciones entre 10^{-6} M y 10^{-2} M.

También se pueden observar desviaciones con respecto a esta ley debido a diferentes causas tales como:

- Interacciones entre soluto y radiación a través de mecanismos distintos a la absorción como, por ejemplo: dispersión de la luz, fluorescencia y emisión por resonancia.
- Disminución en la intensidad de la luz que se puede confundir en la medición pudiendo considerarse como absorción.
- Falta de monocromatismo, esta limitación no es considerada siempre, si la radiación utilizada no absorbe una región del espectro en la que el absorbente (analito) presente grandes variaciones de absorbancia en función de la longitud de onda.
- Interacciones entre los solutos absorbentes. Si tenemos una concentración más grande de lo habitual (permitida por la ley) de forma que entre los solutos hay choques, hace que cambien las condiciones energéticas, por lo que la longitud de onda característica varía para la absorción.
- En los métodos de absorción la fuente de energía radiante debe satisfacer tres requisitos importantes:
 - Debe proporcionar el intervalo de longitud de onda de energía radiante deseado para la determinación de la sustancia que interesa.
 - La radiación proporcionada ha de tener intensidad suficiente para que, en combinación con la muestra y el detector, las mediciones den resultados analíticos de la precisión y exactitud deseada.

- La fuente de energía ha de proporcionar energía radiante de intensidad constante, porque en su mayoría las determinaciones analíticas requieren más de una medición.

En los métodos de absorción las fuentes de energía radiante que se utilizan son:

1) Fuentes de radiación visible

Una de las fuentes de energía visible más comunes son las lámparas constituidas por una bombilla luminosa de filamento de wolframio encerrado en vidrio. La intensidad de esta radiación depende del voltaje de la lámpara.

Muchas sustancias orgánicas absorben selectivamente luz visible. Estos compuestos se caracterizan por un déficit de electrones en niveles de energía apropiados.

En cambio, existen otras sustancias que, no exhibiendo suficiente absorción de radiación visible para ser usados directamente en una determinación cuantitativa, pueden convertirse a menudo, por una reacción química, en una sustancia adecuada para ello.

La sensibilidad y selectividad máximas de los métodos de absorción visible, dependen de:

- La máxima absorción posible.
- Una banda de absorción extremadamente neta y por consiguiente muy distintiva.
- La energía radiante usada en la medición, ya que la misma debe estar restringida a la banda de longitud de onda particular.

Entre los métodos de absorción, el de absorción atómica es el método que satisface más cercanamente las tres condiciones explicadas anteriormente para obtener una sensibilidad y selectividad máxima. Esto se debe a que la muestra, que puede introducirse en el instrumento completo en forma de solución, se convierte al estado atómico en una llama y las transiciones electrónicas que puede experimentar esta muestra atomizada ocurren a longitudes de onda muy netamente definidas.

Cada especie absorbente es un átomo y así está exenta de las complejidades vibracionales y rotacionales de iones poliatómicos y moléculas. Además, cada átomo está en estado gaseoso, lo cual significa que está libre de interacciones con partículas vecinas, las cuales ensanchan las bandas de absorción de la materia en los estados líquido y sólido.

La energía radiante producida por la fuente en este método analítico de absorción es emitida por los átomos excitados del mismo elemento que va a determinarse, por consiguiente, esta energía radiante es precisamente de las longitudes de onda que son absorbible por la muestra atomizada, obteniéndose de tal forma absorptividades efectivas altas.

De acuerdo con lo antes dicho, se tiene entonces que el método analítico de absorción atómica es virtualmente la técnica más sensible y selectiva de todas las técnicas de absorción en el visible.

En la actualidad se aplican las siguientes técnicas de absorción atómica: espectroscopia de absorción atómica de llama (FAAS) y espectroscopia de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS).

La técnica FAAS es ampliamente utilizada en la determinación en $\mu\text{g/mL}$ de una gran variedad de metales: Fe, Cd, Au, Pb, Zn, Cu, Mn presentes en diferentes muestras de interés químico, médico y farmacológico.

Actualmente las fuentes de radiación electromagnética que se utilizan en absorción atómica son las lámparas de cátodo hueco (ánodo de tungsteno y cátodo cilíndrico cerrado herméticamente en un tubo de vidrio lleno con neón o argón a una presión de 1 a 5 torr) y las lámparas de descarga sin electrodos.

2) Fuentes de radiación infrarroja

Las fuentes de energía infrarroja más utilizadas son el cono incandescente de Nernst (mezcla de óxidos de circonio e itrio calentada eléctricamente a 1500 – 2000°C) y la barra de Globar (barra de carburo de silicio sinterizado que se calienta a 1300 – 1700°C).

La mayoría de los compuestos químicos exhiben absorción selectiva de energía radiante en la región infrarroja del espectro electromagnético.

En la región infrarroja cercana (0,8 a 2,5 micras) las absorciones se deben a transiciones electrónicas dentro de las moléculas absorbentes.

En la región infrarroja lejana (> 50 micras) las absorciones se deben a excitación puramente rotacional dentro de las moléculas absorbentes y en la región intermedia (2,5 a 50 micras) la absorción surge primariamente de elevación de las moléculas de que está compuesta la muestra a niveles de energía vibracional excitados.

Una consecuencia práctica del hecho de que la mayoría de las moléculas están sujetas a tantos estados vibracionales diferentes es que los espectros infrarrojos son complejos. La complejidad de dicho espectro es una ventaja manifiesta en identificaciones cualitativas y en la elucidación de las estructuras de compuestos.

Por lo general se considera que un espectro infrarrojo es la huella digital del compuesto químico que se investiga.

3) Fuentes de radiación ultravioleta

La fuente de radiación ultravioleta de uso más común es lámpara de descarga de hidrógeno. El límite de longitud de onda larga de la radiación continua, policromática, de una lámpara de hidrógeno es de 375 nm.

El límite en el lado de longitud de onda corta está impuesto por los materiales de que están construidas las paredes de la lámpara.

Entre otras fuentes de luz ultravioleta figuran las lámparas de vapor de mercurio, de deuterio y de xenón. Sin embargo, en la radiación de estas fuentes están comprendidas longitudes de onda dentro de la región visible al igual que de la región ultravioleta del espectro electromagnético (160 a 375 nm). Estas lámparas deben emplearse ventanas de cuarzo en los tubos: ya que el vidrio absorbe fuertemente en esta región del espectro electromagnético.

La lámpara de deuterio (o lámpara de descarga de deuterio) es una fuente de luz compuesta por una cápsula de cristal ultravioleta, o de cuarzo, que contiene deuterio a baja presión en su interior. La duración de estas lámparas es de aproximadamente 2000 hrs.

Las lámparas de tungsteno se utilizan, generalmente, para longitudes de onda del espectro visible y el ultravioleta próximo. Estas lámparas producen un espectro radiante entre 360-950 nm. La duración aproximada es de 3000 hrs.

Las lámparas de Xenón (pulso o flash). Proporciona un rendimiento excelente en toda la extensión de la longitud de onda de 190 - 1.100 nm.

Este tipo de lámpara también aporta luz intensa en la zona del UV del espectro, agregando sensibilidad a las aplicaciones de ciencias de la vida, medioambientales y de química orgánica. Tiene garantizado un uso continuo de 3 años.

Los métodos de absorción ultravioleta se diferencian de los métodos de absorción visible en que la cantidad de energía que proporciona cada fotón para la excitación del átomo, ion o molécula absorbente es mayor en la región ultravioleta del espectro electromagnético que en la región visible. Muchas sustancias orgánicas absorben selectivamente en la región ultravioleta.

La mayoría de las determinaciones analíticas cuantitativas dentro de este intervalo de longitud de onda se refieren a grupos de átomos aromáticos o grupos olefinicos conjugados. Las absorciones se caracterizan por ser bastante anchas.

El intervalo de longitud de onda de 220 a 375 nm es el más accesible con espectrofotómetros ultravioletas comerciales.

El límite inferior de longitud de onda en espectrofotometría ultravioleta podría extenderse hasta 180 nm por elección apropiada de los materiales ópticos, incluido el recipiente de la muestra, y por uso de un camino óptico evacuado o purgado en el espectrofotómetro.

La mayor parte de las aplicaciones espectrofotométricas en las regiones UV-vis, utilizan las muestras en solución líquida, por esta razón se requieren recipientes para colocar la muestra (celdas).

La celda debe transmitir el 100% de la energía radiante en la zona espectral de trabajo.

La longitud más común para el trabajo en las regiones UV-VIS es 1 cm (otras son: 2, 5 y 10 cm).

Región U.V.	Celdas de cuarzo	(200–2,000 nm)
Región VIS	Celdas de vidrio	(350–2,000 nm)

Existen una variedad de instrumentos denominados espectrofotómetros dispersivos, de uno o doble haz que usan rejillas de difracción para dispersar y seleccionar la frecuencia de la radiación IR a partir de una fuente blanca, descomponiéndola en radiaciones monocromáticas (monocromáticas: aquellas en las que el intervalo de radiación es tan pequeño, que se puede considerar como una sola longitud de onda).

Una longitud de onda monocromática ideal es aquella que sólo tiene una longitud de onda, pero en la práctica es muy difícil obtenerlas) mediante prismas o redes de difracción.

En la actualidad se tiene una variedad de métodos ópticos de absorción, tal como, se muestra en la tabla 4.2:

Tabla 4.2. Métodos espectroscópicos de absorción [Del autor]

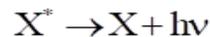
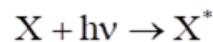
Tipo de transferencia de energía	Región del espectro electromagnético	Técnica espectroscópica	Tipo de transmisión cuántica
Absorción	Rayos γ	Espectroscopía Mossbauer	Nuclear
	Radiografía	Espectroscopía de absorción de rayos X	Electrones internos
	Ultravioleta / visible	Espectroscopía UV / Vis	Electrones
		Espectroscopía de absorción atómica	Electrones
	Infrarrojo	Espectroscopía infrarroja	Rotación / vibración de moléculas
		Espectroscopía Raman	Rotación / vibración de moléculas
	Microonda	Espectroscopía de microondas	Rotación de moléculas
Onda de radio	Espectroscopía de resonancia espín electrónico Resonancia magnética nuclear espectroscópica	Giro de electrones en un campo magnético Giro de núcleos en un campo magnético	

4.1.1. 2. De emisión

Los métodos espectroscópicos de emisión se basan en la medida de la radiación emitida por los átomos o moléculas de una muestra, previamente excitados [58-63].

Son menos utilizados que los de absorción. En ellos se utiliza la radiación electromagnética emitida por la materia, independientemente de las causas que originan dicha emisión.

Cuando una molécula X absorbe radiación electromagnética pasa a un estado excitado X*. En estas condiciones la molécula es inestable, tendiendo a retornar al estado original. El proceso de desactivación puede transcurrir, por ejemplo, como se da en la Fluorecencia y fosforescencia.



La energía utilizada en el proceso de excitación puede proceder de diferentes fuentes, dando lugar a distintas técnicas, tabla 4.3.

De estos métodos es necesario aclarar que la fluorescencia y fosforescencia se basan en la absorción de fotones de una longitud de onda y reemisión de porciones discretas de la energía absorbida como fotones de longitud de onda más largas, o sea de energías más bajas.

Tabla 4.3. Técnicas espectroscópicas de emisión [60]

Tipo de transferencia de energía	Región del espectro electromagnético	Técnica espectroscópica	Tipo de transmisión cuántica
Emisión (excitación térmica)	Ultravioleta / Visible	Espectroscopía de emisión atómica	Electrones
Fotoluminiscencia	Radiografía	Flourescencia de rayos X	Electrones internos
	Ultravioleta / Visible	Espectroscopía de fluorescencia	Electrones
		Espectroscopía de fosforescencia	Electrones
		Espectroscopía de fluorescencia atómica	Electrones
Quimioluminiscencia	Ultravioleta / Visible	Espectroscopía de quimioluminiscencia	Electrones

El resto de la energía absorbida se disipa de alguna otra manera, generalmente como energía térmica o calor.

La fluorescencia y fosforescencia ocurren por emisión, desde el nivel vibracional más bajo de un estado electrónico excitado a un estado vibracionalmente excitado del nivel electrónico fundamental.

La fluorescencia y fosforescencia se diferencian en que la absorción y la reemisión son prácticamente simultáneas en la florescencia mientras que en la fosforescencia la absorción y reemisión ocurren con un retardo entre si de 10^{-3} seg.

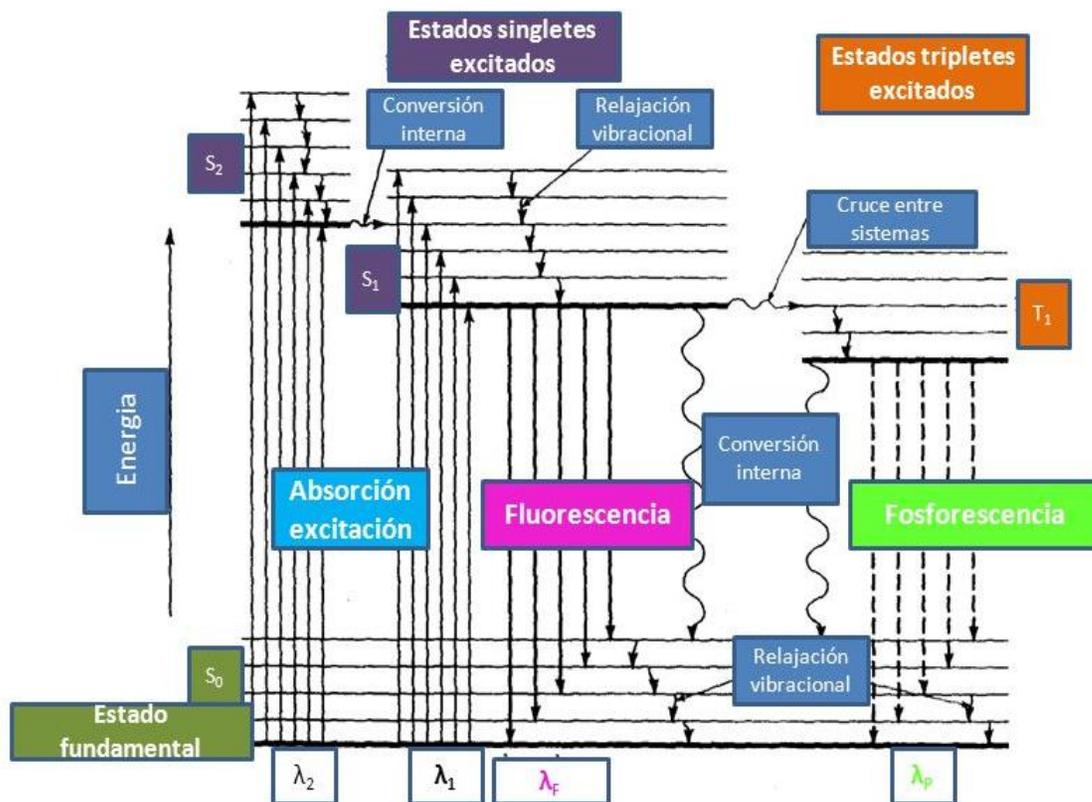


Figura 4.7. Diagrama parcial de energía para un sistema fotoluminiscente [64]

Los equipos utilizados para el desarrollo de los métodos espectroscópicos emplean como detectores de la señal que se origina de la interacción de la energía radiante con la materia unos dispositivos electrónicos llamados transductores que convierten la energía radiante en una señal eléctrica. Los requisitos que estos dispositivos deben cumplir son:

- Responder a la E.R. en un amplio intervalo de λ .
- Respuesta lineal.
- Poseer elevada sensibilidad.
- Tiempo de respuesta rápido, etc...

Entre estos detectores se tienen: a las celdas fotovoltaicas, los tubos fotomultiplicadores y a los diodos de silicio.

4.1.2. Métodos no espectroscópicos

Los métodos no espectroscópicos se diferencian entre si en los cambios en la dirección o en las propiedades físicas de la radiación electromagnética cuando interacciona con la materia:

4.1.2.1. Métodos basados en la dispersión de radiación.

La luz es dispersada por partículas en suspensión en el seno de una disolución, como consecuencia de la interacción entre la radiación y las partículas, el sistema no se eleva a un nivel energéticamente excitado, sino que la radiación incidente induce un dipolo eléctrico oscilante, que actúa como una nueva fuente emisora de radiación. Ejemplos de estos métodos: Turbidimetría; nefelometría [65, 66a, 66b].

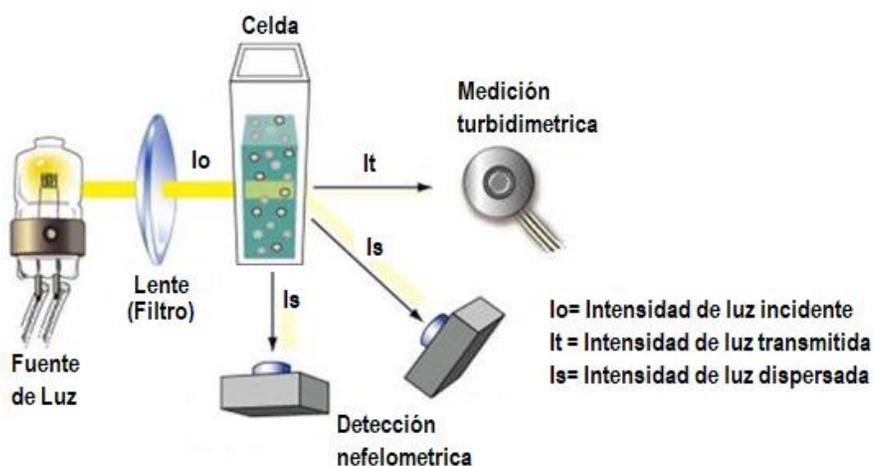


Figura 4.8. Esquema general de un instrumento usado en Turbidimetría y nefelometría [66b]

4.1.2.2. Métodos basados en la refracción de la radiación

Se basan en la medida del índice de refracción de un líquido con objeto de investigar su composición si se trata de una disolución o de su pureza si es un compuesto único [67-70].

Su principio se basa en un rayo de luz que pasa oblicuamente desde un medio hacia otro de diferente densidad, cambia su dirección cuando traspasa la superficie. Técnicamente, el índice de refracción, en un determinado medio, se define como la relación entre la velocidad de la luz en el vacío y la velocidad de la luz en el medio: $n = c / v$, donde c , es la velocidad de la luz en el vacío (3×10^8 m/s) y v , la velocidad de la luz en el medio, por ejemplo, agua.

El índice de refracción de una sustancia se determina, generalmente, midiendo el cambio de dirección (refracción) de una radiación cuando pasa de un medio a otro, el cual viene regido por la expresión:

$$\frac{n_2}{n_1} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\text{sen}\theta_1}{\text{sen}\theta_2}$$

donde v_1 es la velocidad de propagación en el medio menos denso, v_2 es la velocidad de propagación en el medio más denso, n_1 y n_2 son los correspondientes índices de refracción y θ_1 y θ_2 son los ángulos de incidencia y refracción respectivamente.

En la práctica suele medirse el índice de refracción respecto a algún medio distinto del vacío, tomándose, generalmente, el aire como comparación. La medida de n debe hacerse con una precisión del orden de $2 \cdot 10^{-4}$ y para ello se utilizan los instrumentos denominados refractómetros. Al tratarse de una relación, el índice de refracción no tiene unidades y el mínimo valor que puede tomar es 1, porque la luz no se puede mover en ningún medio más rápido que en el vacío.

La medida del índice de refracción permite determinar la concentración de disoluciones acuosas. Este procedimiento analítico se utiliza, además de en análisis

clínicos, en procesos de control de calidad para determinar de forma fácil y rápida, por ejemplo, la concentración de azúcar en zumos.

Ejemplos de estos métodos: Refractometría; interferometría.

4.1.2.3. Método basado en la difracción de la radiación de Rayos X

El análisis cuantitativo por difracción se basa en el hecho de que la intensidad del patrón de difracción de una fase particular en una mezcla de fases depende de la concentración de esa fase en la mezcla. La relación entre la intensidad y la concentración generalmente no es lineal, puesto que la intensidad difractada depende marcadamente del coeficiente de absorción de la mezcla y ésta varía con la concentración [71-75].

El método basado en la difracción de la radiación de Rayos X es el método de más utilidad para estudiar estructuras cristalinas de sólidos. Cuando se hace incidir un haz monocromático de rayos X sobre una muestra cristalina, se obtiene un espectro de rayos X difractados característicos y la disposición de sus líneas o círculos puede usarse con fines analíticos.

La Difracción de Rayos X está basada en las interferencias ópticas que se producen cuando una radiación monocromática atraviesa una rendija de espesor comparable a la longitud de onda de la radiación.

Los Rayos X tienen longitudes de onda de Angstroms, del mismo orden que las distancias interatómicas de los componentes de las redes cristalinas. Al ser irradiados sobre la muestra a analizar, los Rayos X se difractan con ángulos que dependen de las distancias interatómicas. El método analítico del Polvo al Azar o de Debye-Scherrer consiste en irradiar con Rayos X sobre una muestra formada por multitud de cristales colocados al azar en todas las direcciones posibles. Para ello es aplicable la Ley de Bragg: $n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$, en la que “d” es la distancia entre los planos interatómicos que producen la difracción.

4.1.2.4. Métodos basados en la rotación de la radiación.

A) Polarimetría: Es una técnica que se basa en la medición de la rotación óptica producida sobre un haz de luz polarizada al pasar por una sustancia ópticamente activa. La actividad óptica rotatoria de una sustancia tiene su origen en la asimetría estructural de las moléculas [76, 77a, 77b].

A principios de la década de 1960, los polarímetros eran instrumentos operados manualmente con analizadores rotados a mano y oculares telescópicos que se basaban en el juicio humano para determinar el ángulo de rotación. La automatización electromecánica de intrincados procedimientos físicos y químicos, el desarrollo de fuentes de luz más brillantes y estables, la proliferación de sensores de bajo ruido, mejoras en la tecnología de amplificadores y la disponibilidad de mejores técnicas de procesamiento de señales y análisis de datos todos han contribuido positivamente al desempeño analítico.

Hoy, los polarímetros, son instrumentos motorizados con fotodetectores integrados que miden automáticamente los ángulos de rotación óptica con solo presionar un botón, gracias a los enormes avances en hardware electrónico que sean desarrollado en las últimas décadas mejorando sustancialmente la velocidad, precisión, precisión y funcionalidad de la instrumentación científica.

A través de la polarimetría se pueden analizar sustancias particulares, como los compuestos enantiómeros cuyos parámetros físicos son idénticos, por ejemplo: puntos de fusión y ebullición, solubilidad en disolventes comunes densidades, índices de refracción, así como sus espectros de absorción. Pero, sin embargo, difieren en la interacción que experimenta la luz polarizada con estas sustancias ópticamente activas.

A causa de la interacción de la radiación electromagnética con la molécula ópticamente activa, el vector campo eléctrico de la radiación de la radiación

electromagnética polarizada experimenta modificaciones que se traducen en un giro de su plano de vibración.

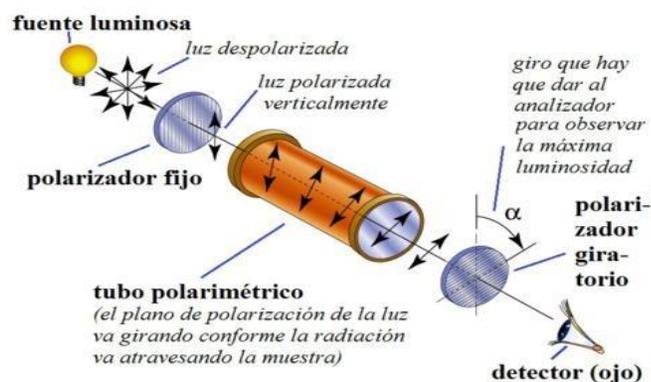


Figura 4.9. Esquema básico de funcionamiento del polarímetro [77b]

Utilizando la ley de Biot para soluciones, se puede calcular el poder rotatorio específico de una muestra, a una determinada longitud de onda y temperatura [77a].

$$\alpha = [\alpha]_{\lambda}^T \cdot l \cdot c$$

donde: α = ángulo de giro que imprime al plano de polarización de solución problema; $[\alpha]_{\lambda}^T$ = es la rotación óptica específica o poder rotatorio óptico específico a una temperatura T y una longitud de onda λ , generalmente la raya D del sodio; l = Longitud del tubo portamuestras en decímetros y c = concentración en gramos por mililitro de la sustancia ópticamente.

La rotación óptica específica es una constante de proporcionalidad y es característica de cada sustancia, para un determinado solvente, con una radiación (λ) y temperatura determinada.

Si el solvente en el que se realiza la solución fuese ópticamente activo, del valor final de α encontrado deberá ser restado de aquel correspondiente al solvente; de esta manera obtendremos el ángulo debido exclusivamente al compuesto ópticamente activo presente en la solución.

La polarimetría puede emplearse para el análisis cuantitativo de una variedad de sustancias particulares [76-80]. La medida de la desviación del plano de polarización de sustancias ópticamente activas y con actividad farmacológica específica puede servir de criterio de identidad y pureza para la realización de un control de calidad de estas.

Diversas farmacopeas señalan los límites permitidos, dentro de los que debe oscilar el valor de la rotación óptica específica, para sustancias con aplicaciones terapéuticas y ópticamente activas. En muchos casos se observa una correlación entre la actividad biológica del medicamento y su rotación óptica específica.

En los medicamentos de origen natural, suele predominar la forma levógira sobre la dextrógira; por esto, la determinación de la rotación específica de un fármaco puede ser una buena indicación de su pureza. Los fármacos de origen sintético van a ser racémicos, es decir no van a ser capaces, una vez disueltos, de desviar el plano de la luz polarizada.

Para poder comparar los valores de las rotaciones ópticas específicas debe indicarse al mismo tiempo, la temperatura, el disolvente y la longitud de onda de la radiación empleada, y en algunos casos la concentración a la que se realizó la medida.

En la Tabla 4.4 se muestran las rotaciones específicas de algunas sustancias medicamentosas. Se observa que el valor de la rotación específica va a depender también de la naturaleza del disolvente empleado (ver cloranfenicol).

Debido a que α es función directa de la concentración, a concentraciones bajas se pueden realizar análisis cuantitativos de fármacos ópticamente activos por polarimetría.

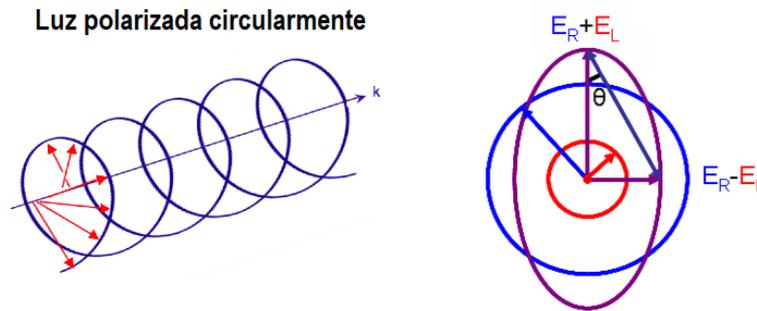
Tabla 4.4. Rotaciones específicas de algunos medicamentos [80]

COMPUESTO	$[\alpha]^{t\lambda}$	C(g.mL ⁻¹)	DISOLVENTE
alcanfor	+20	7.5	etanol
ácido fólico	+25	0.5	metanol
cloranfenicol	+27	4.9	etanol
cloranfenicol	-25	-	acetato de estilo
morfina	+25	1.0	metanol
eritromicina	-25	2.0	etanol
lactosa	+52	1.0	aguadest.
sacarosa	+66	1.0	agua dest

B) Dicroísmo circular: Un rayo de luz polarizado en un plano puede considerarse formado por dos componentes polarizados circularmente, uno a la derecha y el otro a la izquierda [81a].

Estos componentes están en fase y son de la misma amplitud. Al pasar por un medio ópticamente activo, cada componente interactúa de manera diferente con los centros quirales de las moléculas presentes.

La interacción de la radiación con la muestra induce un desfaseamiento y un cambio de magnitud diferenciales en ambos componentes circularmente polarizados de la luz, y estos fenómenos provocan una rotación del plano de polarización en un ángulo α y la distorsión de este plano genera una elipse (figura 4.10).



La luz polarizada elíptica (violeta) se compone de contribuciones desiguales de luz polarizada circular derecha (azul) e izquierda (roja)

Figura 4.10. Componentes de la luz polarizada elíptica [81b]

El método de dicroísmo circular se basa en la absorción diferencial de la luz, que es polarizada de forma circular en direcciones opuestas, y con la que puede conseguirse información complementaria sobre estructuras de las sustancias.

La rotación del plano y la diferente absorción de los componentes circularmente polarizados (dicroísmo circular) varían de acuerdo con la longitud de onda, pudiéndose obtener espectros de estos fenómenos, esto es, gráficas de la rotación o elipticidad contra la longitud de onda.

Los espectros de dicroísmo circular se obtienen generalmente en las regiones del ultravioleta cercano (250 a 350 nm) y lejano (180 a 250 nm) de la radiación electromagnética. En la región del ultravioleta cercano, los cromóforos más importantes son los grupos aromáticos de las cadenas laterales de triptofano, tirosina, y fenilalanina. Ya que la asimetría en estos grupos químicos se debe exclusivamente a su entorno y como los residuos aromáticos se encuentran distribuidos en toda la macromolécula, los espectros en esta región son un reflejo de la conformación global de la proteína. Además, las señales en esta región son extremadamente sensibles a los cambios en la conformación.

El dicroísmo circular (CD) es una herramienta excelente para la determinación rápida de la estructura secundaria y las propiedades de plegamiento de las proteínas que se han obtenido utilizando técnicas recombinantes o purificadas de los tejidos. Las aplicaciones más utilizadas de la proteína CD son determinar si una proteína purificada expresada está plegada o si una mutación afecta su conformación o estabilidad [82-85]. Además, se puede usar para estudiar las interacciones proteicas.

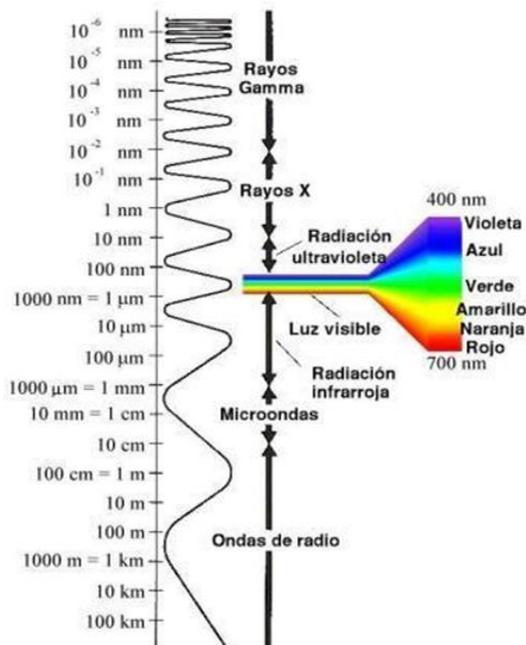
4.2. Ejercicios relacionados con los métodos analíticos instrumentales

1. ¿Qué es la radiación electromagnética?

R: La radiación electromagnética es una manifestación de la energía del Universo que viaja por el espacio a la velocidad de la luz, y que puede adoptar diversas formas, diferenciándose unas de otras por su frecuencia o longitud de onda.

2. De acuerdo con el espectro electromagnético, ¿cómo se divide la radiación de energía?

R: La ordenación de los diversos tipos de radiación electromagnética por frecuencia recibe el nombre de espectro electromagnético. Este espectro se ha dividido en diferentes regiones, pero que no tienen fronteras rígidas entre regiones adyacentes. Se utilizan dos parámetros comunes para referirse al espectro electromagnético: frecuencia y longitud de onda.



3. ¿Cuál es la diferencia entre un espectrómetro y un espectrofotómetro?

R: Un espectrómetro es una herramienta que los científicos utilizan para recopilar información sobre una sustancia basada en la luz visible, ultravioleta o infrarroja que proyecta, y se puede usar en diferentes campos de la ciencia. Mientras que un espectrofotómetro es un dispositivo que se utiliza para medir la intensidad de la radiación electromagnética en varias longitudes de onda. Los espectrofotómetros se utilizan para medir la absorbencia de una cierta longitud de onda de una solución, la reflectancia de las soluciones, la transmitancia o la transparencia de los sólidos. Además, también miden la difusividad de los rangos de luz en el espectro de radiación electromagnética que cubre aproximadamente 200 nm a 2500 nm con diferentes calibraciones y controles.

Se puede decir entonces que, un espectrómetro es una parte de un espectrofotómetro que es el más responsable de la medición de varios elementos. un espectrofotómetro es un sistema completo que incluye una

fuentes de luz, un medio para recolectar la luz que ha interactuado con los elementos probados y un espectrómetro para mediciones.

4. ¿Cómo se clasifican los métodos instrumentales?

R:



5. ¿Qué es un análisis químico cualitativo?

R: El análisis químico cualitativo se basa en la detección e identificación de los constituyentes de una muestra a partir de sus propiedades. Los resultados de un análisis cualitativo se expresan generalmente en palabras, nombres o símbolos de las clases, radicales, grupos funcionales de átomos, iones o moléculas.

6. ¿Qué es un análisis químico cuantitativo?

R: El análisis químico cuantitativo se basa en determinar la cantidad relativa expresada generalmente como porcentaje, de un constituyente en una muestra dada. Conociendo esta cantidad relativa se puede saber en cualquier momento la cantidad que tenemos de ese constituyente partiendo del conocimiento de la muestra inicial.

7. ¿Cuándo se requiere un análisis de una muestra compleja, específicamente que resuelva un problema analítico que preguntas debe hacerse para escoger un tipo de análisis que sea apropiado?

R: Para escoger un tipo de análisis que sea apropiado para resolver un problema analítico relacionado con una muestra compleja se deben hacer las siguientes preguntas:

- ¿Qué métodos cuya calidad y confianza se han establecido y desarrollado previamente en estudios colaborativos, o similares en varios laboratorios para el análisis de ese tipo de muestra?
- ¿Qué método de análisis se podría aplicar que reúna las características básicas de confiabilidad, aplicabilidad, especificidad, exactitud, precisión, detectabilidad y sensibilidad?

8. ¿Cuáles son las etapas de un proceso químico analítico?

R: Las etapas de un proceso químico analítico son tres:

- operaciones previas (muestreo, acondicionamiento, disolución, separaciones, reacciones analíticas y otras);
- Medición y traducción de la señal analítica mediante el uso de instrumentos
- Toma y tratamiento de datos.

La calidad de los resultados depende de la calidad de las diferentes etapas del proceso analítico.

9. Define los siguientes términos brevemente:

- a) Absorción
- b) Emisión
- c) Luminiscencia
- d) Fluorescencia resonante.
- e) Fluorescencia normal.
- f) Fosforescencia.
- g) Dispersión de la luz

R: a) Absorción: Es el fenómeno a través del cual los átomos, moléculas o iones pasan de una fase, bien sea, líquida o gaseosa a otra líquida o gaseosa. Es decir, se transfiere la materia de una fase A (absorbato) a otra fase B (absorbente) en la que queda disuelto o disperso.

b) Emisión: En física, la emisión es el proceso por el cual un estado mecánico cuántico de mayor energía de una partícula se convierte en uno más bajo a través de la emisión de un fotón, lo que resulta en la producción de luz. La frecuencia de la luz emitida es una función de la energía de la transición. Dado que la energía debe conservarse, la diferencia de energía entre los dos estados es igual a la energía que se lleva el fotón. El espectro de emisión de un elemento o compuesto químicos es el espectro de frecuencias de radiación electromagnética emitida debido a un átomo o molécula que realiza una transición de un estado de alta energía a un estado de menor energía. La emisión de radiación se describe típicamente usando mecánica cuántica semiclásica: los niveles de energía de las partículas y los espaciamientos se determinan a partir de la mecánica cuántica, y la luz se trata como un campo eléctrico oscilante que puede conducir una transición si está en resonancia con la frecuencia natural del sistema.

c) Luminiscencia: Es todo proceso de emisión de luz cuyo origen no radica exclusivamente en las altas temperaturas, sino que, por el contrario, es una forma de "luz fría" en la que la emisión de radiación lumínica es provocada en condiciones de temperatura ambiente o baja.

d) Fluorescencia resonante: Es un tipo de luminiscencia que se da en sustancias gaseosas, líquidas o sólidas que son capaces de absorber radiaciones electromagnéticas (por ejemplo, luz), y emitir parte de esa energía como radiación de una longitud de onda igual a la absorbida.

e) Fluorescencia normal: Emisión de luz de una sustancia que ha absorbido luz u otra radiación electromagnética. Es una forma de luminiscencia. En la mayoría de los casos, la luz emitida tiene menor longitud de onda, y por ende menor energía, que la radiación absorbida.

f) Fosforescencia: es el fenómeno en el cual ciertas sustancias tienen la propiedad de absorber energía y almacenarla, para emitirla posteriormente en forma de radiación. A aquellos elementos que ofrecen fosforescencia se les conoce como foto-reactivos, es decir que requieren luz para obtener la propiedad, es un elemento de la foto-sensibilidad que por medio de la radiación adquieren la energía necesaria para almacenarla y exponerla posteriormente.

e) Dispersión de luz: es el fenómeno por el cual distintas longitudes de onda se refractan con ángulos distintos al atravesar medios materiales. Es decir, consiste en la separación de la luz en sus colores componentes por efecto de la refracción.

10. En que consiste la Ley de Lamber-Beer

R: ley establece que la absorbancia (A) en una muestra es proporcional tanto a la concentración de dicha muestra (c) como al recorrido que realiza la radiación a través de la muestra (b). Matemáticamente, esta ley se expresa:

$$A = \log \frac{I_o}{I} = abc$$

donde: a es una constante, la cual se denomina absortividad. La concentración se suele expresar en gramos de sustancia absorbente por litro de solución y b en centímetros. A la cantidad no logarítmica (I/I_o) se define como transmitancia y el producto (I/I_o) x100 es el porcentaje de transmitancia.

11. ¿Cuáles son las fuentes de energía radiante que se utilizan en los métodos de absorción?

R: Fuentes de radiación visible, fuentes de radiación infrarroja y fuentes de radiación ultravioleta.

12. ¿Cuáles son algunas causas de las desviaciones de origen físico y químico de la ley de Beer?

R: La ley de Lamber-Beer presenta ciertas limitaciones cuando se trabaja con disoluciones muy concentradas» 10^{-2} M. Se pueden observar desviaciones con respecto a esta ley debido a diferentes causas tales como:

- Interacciones entre soluto y radiación a través de mecanismos distintos a la absorción como, por ejemplo: dispersión de la luz, fluorescencia y emisión por resonancia.

- Disminución en la intensidad de la luz que se puede confundir en la medición pudiendo considerarse como absorción.
- Falta de monocromatismo, esta limitación no es considerada siempre, si la radiación utilizada no absorbe una región del espectro en la que el absorbente (analito) presente grandes variaciones de absorbancia en función de la longitud de onda.
- Interacciones entre los solutos absorbentes. Si tenemos una concentración más grande de lo habitual (permitida por la ley) de forma que entre los solutos hay choques, hace que cambien las condiciones energéticas, por lo que la longitud de onda característica varía para la absorción.

13. Una disolución de KMnO_4 es $1,28 \cdot 10^{-4}$ M y presenta una transmitancia del 50% a 525 nm utilizando una celda de 1 cm de paso óptico.

a) ¿Cuál es la absorbancia de la disolución?

b) ¿Qué concentración daría lugar a una transmitancia del 75% en esa celda?

R: a) $A = \varepsilon \cdot b \cdot C$; $A = -\log T = -\log 0,5 = 0,30103$

b) A partir de los datos iniciales podemos calcular el valor de la absorptividad molar:

$$\varepsilon = \frac{A}{b \cdot C} = \frac{0,30103}{1\text{cm} \cdot 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}} = 2351,79 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

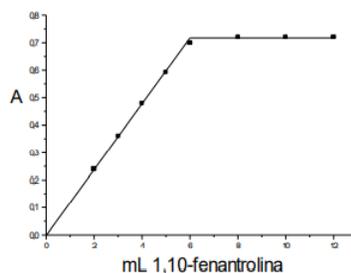
Aplicando la ley de Lamber-Beer, se tiene que:

$$C = \frac{A}{b \cdot \varepsilon} = \frac{-\log(0,75)}{1\text{cm} \cdot 2351,79 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 5,31 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

14. Se han preparado una serie de disoluciones añadiendo en todas ellas 2,00 mL de Fe(II) $7,12 \cdot 10^{-4}$ M, mientras que el volumen de una disolución de 1,10-fenantrolina ($7,12 \cdot 10^{-4}$ M) se varió de forma continua. Una vez enrasadas las disoluciones a un volumen final de 25 mL, se hicieron medidas de absorbancia a 510 nm en celdillas de 1 cm de paso óptico, con los resultados que se indican a continuación, evaluar la composición del complejo.

1,10-fenantrolina (mL)	Absorbancia
2.00	0.240
3.00	0.360
4.00	0.480
5.00	0.593
6.00	0.700
8.00	0.720
10.00	0.720
12.00	0.720

R: La representación gráfica de la absorbancia (A) vs volumen añadido de 1,10- fenantrolina:



muestra dos rectas que se cruzan para 6 mL de ligando, como las disoluciones de metal y ligando son isomolares, el complejo se forma en proporción 1:3, FeL_3^{2+} .

15. Una muestra de acero normal contiene 1,67% de Cr. Se toman 0,5000 g de

ese acero y se disuelven en ácido, con lo que el Cr se oxida a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, y se enrasa a un volumen de 250 mL. Una alícuota de 10 mL de esta disolución se diluye con agua y ácido a un volumen final de 100 mL. La disolución resultante muestra una transmitancia de 40,7% en una celdilla de 1 cm de paso óptico. Cuando una muestra de 0,7500 g de acero desconocido se disuelve en ácido, se oxida y se diluye a 250 mL, la disolución resultante presenta una transmitancia de 61,3% en idénticas condiciones experimentales. ¿Cuál es el porcentaje de Cr en el acero?

R: En primer lugar, convendrá conocer la concentración de dicromato de la disolución conocida:

$$\frac{0,5 \text{ g acero}}{250 \text{ mL}} \cdot \frac{1,67 \text{ g Cr}}{100 \text{ g acero}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}}{51,99 \text{ g Cr}} \cdot \frac{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{2 \text{ mol Cr}} \cdot \frac{10 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1.000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 3,21 \cdot 10^{-5} \text{ M Cr}_2\text{O}_7^{2-}$$

Despejando de la Ley de Lamber-Beer, la absorptividad molar:

$$\varepsilon = \frac{A}{b \cdot C} = \frac{-\log(0,407)}{1 \text{ cm} \cdot 3,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}} = 12.162,17 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Aplicando de nuevo la Ley de Lamber-Beer para la muestra de acero desconocida, despejando la concentración (C), se tiene que:

$$C = \frac{A}{b \cdot \varepsilon} = \frac{-\log(0,613)}{1 \text{ cm} \cdot 12.162,17 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{1,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}}{1.000 \text{ mL}} \cdot \frac{2 \cdot 51,98 \text{ g Cr}}{1 \text{ mol Cr}_2\text{O}_7^{2-}} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{0,75 \text{ g muestra}} \cdot 100 = 0,06\% \text{ Cr}$$

16. Una disolución de KMnO_4 que contiene 1,00 mg de Mn por 100 mL, presenta una transmitancia de 12,9% cuando se mide con celdillas de 2 cm de paso óptico a una determinada longitud de onda. Calcúlese:

a) La absorbancia de la disolución

b) El %Mn en un acero que se ha sometido al siguiente procedimiento experimental: una muestra de 0,2000 g del mismo se oxida a MnO_4^- y se diluye y enrasa a 500,0 mL con agua destilada. La absorbancia de la disolución resultante medida con celdillas de 1,0 cm de paso óptico es de 0,600.

R: a) $A = -\log T = -\log 0,129 = 0,889$

b) Calculamos la concentración de la especie absorbente:

$$\frac{1,00 \text{ mg Mn}}{100 \text{ mL dis.}} \cdot \frac{\text{mmol MnO}_4^-}{54,94 \text{ mg Mn}} = 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

c) A partir de la ley de Lamber-Beer se determina la absortividad:

$$\varepsilon = \frac{A}{b \cdot C} = \frac{-\log(0,129)}{2 \text{ cm} \cdot 1,82 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}} = 2.443,43 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Por lo tanto, para la muestra problema, la concentración (C) se determina:

$$C = \frac{A}{b \cdot \varepsilon} = \frac{-\log(0,600)}{2 \text{ cm} \cdot 2443,43 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\frac{2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol MnO}_4^-}{1.000 \text{ mL}} \cdot \frac{54,94 \text{ g Mn}}{\text{mol MnO}_4^-} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{0,2 \text{ g acero}} \cdot 100 = 3,36 \% \text{ Mn}$$

17. La cafeína ($\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $212,1 \text{ g mol}^{-1}$) tiene una absorbancia promedio de 0,510 para una concentración de 1,00 mg/100 mL a 272 nm. Una muestra de café soluble se mezcló con agua y se enrasó a 500 mL; una alícuota de 25,00 mL se transfirió a un matraz que contenía 25 mL de H_2SO_4 0,1 M. Se filtró y se enrasó a 500 mL. Una porción de esta disolución mostró una absorbancia de 0,415 a 272 nm.

a) ¿Cuál es el valor de la absorptividad molar?

b) ¿Cuál es el contenido de cafeína expresado en g L⁻¹? DATO: b = 1 cm.

R: a) Se calcula en primer lugar la concentración de cafeína ensayada y luego se aplica la ecuación de Lamber-Beer, para determinar la absorptividad molar:

$$\frac{1,00 \text{ mg}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol}}{212,1 \text{ mg}} = 4,71 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\epsilon_{\text{cafeína}}^{272} = \frac{A}{b \cdot C} = \frac{0,510}{1 \text{ cm} \cdot 4,71 \cdot 10^{-5} \text{ M}} = 10.828,00 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

b) El contenido de cafeína expresado en g L⁻¹, se determina a partir de la siguiente relación:

$$C = \frac{A}{b \cdot \epsilon_{\text{cafeína}}^{272}} = \frac{0,415}{1 \text{ cm} \cdot 10.828,00 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 3,83 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\frac{3,83 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{\text{L}} \cdot \frac{212,1 \text{ g}}{\text{mol}} \cdot \frac{500 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} = 0,16 \text{ g/L}$$

18. La determinación simultánea de Ti y V en un acero es posible gracias a la formación de los respectivos peroxicomplejos coloreados. El procedimiento consiste en pesar 1,000 g de acero, disolverlo y enrasarlo a un volumen final de 50,00 mL. En estas condiciones, la presencia de 1,0 mg de Ti da una absorbancia de 0,269 a una longitud de onda de 400 nm, y de 0,134 a 460 nm. Igualmente, 1,0 mg de V da una absorbancia de 0,057 a 400 nm, y de 0,091 a 460 nm. Calcular el porcentaje en peso de Ti y de V en la siguiente muestra sabiendo que se ha tomado 1,000 g de muestra y se ha llevado a un volumen final de 50,0 mL.

	A (400 nm)	A (460 nm)	
Muestra	0,370	0,298	Ti: 47,88 g/mol V: 50,94 g/mol

R: Para la resolución de este problema, se calcula en primer lugar las concentraciones para las cuales nos dan los valores de absorptividades del Ti y V:

$$\frac{1 \text{ mg Ti}}{50 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol Ti}}{47,88 \text{ mg Ti}} = 4,18 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ mg V}}{50 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mmol V}}{50,94 \text{ mg V}} = 3,93 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Luego a partir de estos valores de concentración y la Ley de Lamber-Beer se hallan las respectivas absorptividades molares.

$$0,269 = \epsilon_{400}^{\text{Ti}} \cdot 4,18 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \epsilon_{400}^{\text{Ti}} = 643,5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$0,134 = \epsilon_{460}^{\text{Ti}} \cdot 4,18 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \epsilon_{460}^{\text{Ti}} = 320,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$0,057 = \epsilon_{400}^{\text{V}} \cdot 3,93 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \epsilon_{400}^{\text{V}} = 145,0 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$0,091 = \epsilon_{460}^{\text{V}} \cdot 3,93 \cdot 10^{-4} \text{ M} \Rightarrow \epsilon_{460}^{\text{V}} = 231,6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Por lo tanto, los sistemas de ecuaciones correspondientes a la muestra son:

$$\begin{aligned} 0,370 &= \epsilon_{400}^{\text{Ti}} \cdot [\text{Ti}] + \epsilon_{400}^{\text{V}} \cdot [\text{V}] & \Rightarrow & \quad 0,370 = 643,5 \cdot [\text{Ti}] + 145 \cdot [\text{V}] \\ 0,298 &= \epsilon_{460}^{\text{Ti}} \cdot [\text{Ti}] + \epsilon_{460}^{\text{V}} \cdot [\text{V}] & \Rightarrow & \quad 0,298 = 320,6 \cdot [\text{Ti}] + 231,6 \cdot [\text{V}] \end{aligned}$$

Resolviendo estas ecuaciones, se tiene que:

$$[\text{V}] = 7,19 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \text{y} \quad [\text{Ti}] = 4,13 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

Como se pide el resultado en tanto por ciento en peso, se tiene entonces:

$$50 \text{ mL} \cdot \frac{7,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol V}}{1.000 \text{ mL}} \cdot \frac{50,94 \text{ g V}}{\text{mol V}} \cdot \frac{1}{1 \text{ g}} \cdot 100 \text{ g} = 0,18\% \text{ V}$$

$$50 \text{ mL} \cdot \frac{4,13 \cdot 10^{-4} \text{ mol Ti}}{1.000 \text{ mL}} \cdot \frac{47,88 \text{ g Ti}}{\text{mol Ti}} \cdot \frac{1}{1 \text{ g}} \cdot 100 \text{ g} = 0,099\% \text{ Ti}$$

19. ¿A qué se le conoce como “dispersión de Rayleigh”?

R: A la dispersión de la luz visible o cualquier otra radiación electromagnética por partículas cuyo tamaño es mucho menor que la longitud de onda de los fotones dispersados. Es el resultado de la polarización eléctrica de las partículas. El campo eléctrico oscilatorio de una onda luminosa actúa sobre las cargas de las partículas provocando que oscilen en la misma frecuencia. La partícula se convierte en un pequeño dipolo radiante cuya radiación visible es la luz dispersada.

20. El complejo del Cu(I) con la 1,10-fenantrolina tiene una absorptividad molar de $7.000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ a 435 nm , que es la longitud de onda para la máxima absorción. Calcule:

a) La absorbancia de una disolución $8,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ del complejo cuando se mide en una celda de $1,00 \text{ cm}$ a 435 nm .

b) El porcentaje de transmitancia de la disolución en a).

c) La concentración de una disolución que proporcione la misma absorbancia que a) cuando se usa una celda de $5,00 \text{ cm}$ de longitud.

d) La longitud de la trayectoria de la radiación a través de una disolución $3,40 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ del complejo que se necesita para que la absorbancia sea igual a la de la disolución de a).

R:

a) $A = \varepsilon \cdot b \cdot C$ $A = (7.000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}) \cdot (1\text{cm}) \cdot (8,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}) = 0,595$

b) $A = -\log T$; $T = 10^{-A} = 0,254$; $\%T = 25,4$

c) La concentración de una disolución que proporcione la misma absorbancia que a):

$$C = A/\varepsilon \cdot b \quad C = 0,595/[(7000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}) \cdot 5\text{cm}] = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{d) } b = A/\varepsilon \cdot C \quad b = 0,595/[(7000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}) \cdot 3,40 \cdot 10^{-5} \text{ M}] = 2,5\text{cm}$$

21. Una tableta del fármaco tolbutamina (270 g mol^{-1}) fue disuelta en agua y diluida a un volumen de 2,00 L. La disolución resultante mostró una absorbancia de 0,687 a una longitud de onda de 262 nm en una celdilla de 1,00 cm de paso óptico. ¿Cuántos gramos de tolbutamina contiene cada tableta? DATOS: ε^{262} tolbutamina = $703 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

R: Aplicando la Ley de Lamber-Beer, se tiene:

$$A = \varepsilon \cdot b \cdot C$$

$$0,687 = 703 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1 \text{ cm} \cdot C \Rightarrow C = 9,77 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$9,77 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{L}} \frac{2\text{L}}{1 \text{ tableta}} \frac{270 \text{ g}}{\text{mol}} \cong 0,53 \text{ g/ tableta}$$

22. La absortividad molar de las disoluciones acuosas de fenol a 211 nm es de $6,17 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Si la transmitancia debe mantenerse entre un 8% y un 75%, determine el intervalo de concentraciones molares que pueden determinarse cuando las celdillas empleadas son de 1,5 cm.

R:

$$\text{Abs} = -\log T = -\log 0,08 = 1,097; C = \frac{1,097}{6,17 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1,5 \text{ cm}} = 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$\text{Abs} = -\log T = -\log 0,75 = 0,125; C = \frac{0,125}{6,17 \cdot 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot 1,5 \text{ cm}} = 1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

El intervalo de concentraciones es: $1,35 \cdot 10^{-5} \text{ M} \leq C \leq 1,19 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

23. Con la recta de calibrado obtenida para la acetona a partir de los datos que se tabulan:

C_{acetona} (mg/100 mL)	0,50	1,00	2,00	4,00	6,00	8,00
A	0,057	0,068	0,091	0,137	0,183	0,229

se ha podido medir la cantidad de acetona en sangre y en orina de pacientes tanto sanos (control) como enfermos. Las medidas se hicieron usando un mismo tipo de celda y a la misma longitud de onda, a la que sólo absorbe la acetona. Calcular los niveles de acetona en mg/100 mL para las cuatro muestras, sabiendo que:

Asangre, normal = 0,068

Aorina, normal = 0,097

Asangre, enfermo = 0,189

Aorina, enfermo (dilución 1:25) = 0,198

R: A partir de estos datos se obtiene la expresión de la recta de calibrado:

$A = 0,045 + 0,023 C_{\text{acetona}}$, donde la C es expresada en mg/100 mL

A partir de esta ecuación se tiene entonces que para el paciente normal:

$$A_{\text{sangre}} = 0,068 \Rightarrow C = 1 \text{ mg/100 mL}$$

$$A_{\text{orina}} = 0,097 \Rightarrow C = 2,26 \text{ mg/100 mL}$$

Y para el paciente enfermo:

$$A_{\text{sangre}} = 0,189 \Rightarrow C = 6,26 \text{ mg/100 mL}$$

$$A_{\text{orina}} = 0,198 \Rightarrow C = 6,65 \text{ mg/100 mL} \times 25/1 = 166 \text{ mg/100 mL}$$

24. Una determinación simultánea de cobalto y níquel se puede basar en la absorción simultánea de sus respectivos complejos de 8-hidroxiquinollinol. Las absorptividades molares correspondientes a sus máximos de absorción son:

	<u>Absortividad molar, ϵ</u>	
	365 nm	700 nm
Co	3529	428,9
Ni	3228	10,2

Calcular la concentración molar de níquel y cobalto en cada una de las siguientes disoluciones basándose en los datos siguientes:

Disolución	<u>Absorbancia, A (cubetas de 1 cm)</u>	
	365 nm	700 nm
a	0,598	0,039
b	0,902	0,072

R: se procede a plantear y a resolver el sistema de ecuaciones para el Co y Ni:

a)

$$\left. \begin{array}{l} 0,598 = 3.529 \cdot [\text{Co}] + 3.228 \cdot [\text{Ni}] \\ 0,039 = 428,9 \cdot [\text{Co}] + 10,2 \cdot [\text{Ni}] \end{array} \right\} \begin{array}{l} [\text{Co}] = 8,89 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{Ni}] = 8,81 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{array}$$

b)

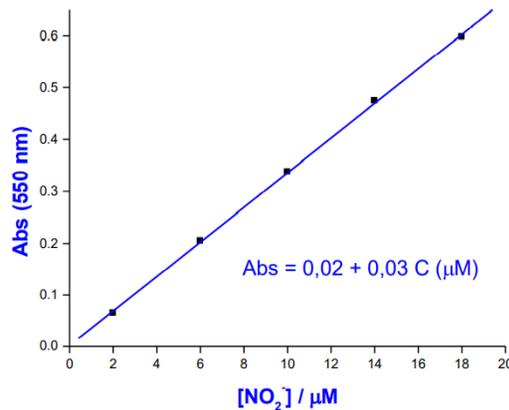
$$\left. \begin{array}{l} 0,902 = 3.529 \cdot [\text{Co}] + 3.228 \cdot [\text{Ni}] \\ 0,072 = 428,9 \cdot [\text{Co}] + 10,2 \cdot [\text{Ni}] \end{array} \right\} \begin{array}{l} [\text{Co}] = 1,65 \cdot 10^{-4} \text{ M} \\ [\text{Ni}] = 9,94 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{array}$$

25. El nitrito se determina mediante la reacción de Griess, que proporciona un producto coloreado que absorbe a 550 nm. Los resultados obtenidos para disoluciones patrón de nitrito y para una muestra desconocida se presentan en la tabla adjunta.

$[\text{NO}_2^-] / \mu\text{M}$	2,00	6,00	10,00	14,00	18,00	Muestra
Abs (550 nm)	0,065	0,205	0,338	0,474	0,598	0,402

Calcule la concentración de nitrito en la muestra.

R: Se procede a construir el gráfico de Abs vs $[\text{NO}_2^-]$. Como tanto los estándares como la muestra fueron sometidos al mismo tratamiento (y a las mismas diluciones), del calibrado lineal se puede interpolar directamente el resultado.



Para una absorbancia de 0,402 le corresponde una concentración de 12 μM .

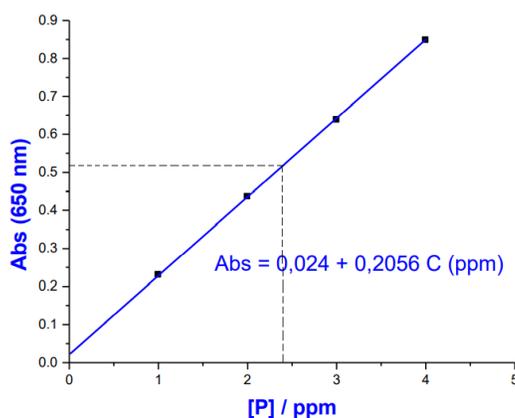
26. El método establecido para determinar fósforo en orina consiste en tratar la muestra con Mo(VI) tras eliminar las proteínas, y posterior reducción del complejo 12-molibdenofosfato con ácido ascórbico. Las especies reducidas imparten una coloración azul intensa a la disolución (azul de molibdeno), cuya absorbancia puede medirse a 650 nm.

Una muestra de orina de 24 horas de un paciente dio un volumen de 1.122 mL. Una alícuota de 1,00 mL de la muestra se trató con Mo(VI) y ácido ascórbico y se diluyó hasta un volumen de 50,00 mL. Se preparó una curva de

calibrado con alícuotas de 1,00 mL de disoluciones patrón de fosfato tratadas de igual modo que la muestra de orina. A partir de los datos obtenidos y que se muestran a continuación, calcule los miligramos de fósforo que eliminó el paciente en un día y la concentración mM de P en orina.

[P] / ppm	1,000	2,000	3,000	4,000	Muestra
Abs (650 nm)	0,230	0,436	0,638	0,848	0,518

R: Al graficar Abs vs. [P], se obtiene:



De la representación gráfica y del ajuste lineal de los puntos experimentales del calibrado, se deduce que para una absorbancia de 0,518 la concentración es de 2,40 ppm. Téngase en cuenta que la orina y las disoluciones estándar (cuyas concentraciones figuran en la tabla) fueron tratadas de igual modo. Por lo tanto:

$$1.122 \text{ mL orina} \frac{2,40 \mu\text{g P}}{\text{mL}} \frac{1\text{gP}}{10^3 \mu\text{g P}} = 2,69 \cdot 10^{-3} \text{ gP} = 2,69 \text{ mgP/día}$$

$$\frac{2,4 \mu\text{g P}}{\text{mL}} \frac{\text{mgP}}{10^3 \mu\text{g P}} \frac{\text{mmol P}}{30,97 \text{ mgP}} = 7,75 \cdot 10^{-5} \text{ M} = 7,75 \cdot 10^{-2} \text{ mM}$$

27. La siguiente tabla recoge las absorbancias medidas a una longitud de onda de 220 nm de distintas disoluciones que contienen disoluciones estándar de NO_3^- en celdillas de 1 cm de paso óptico:

NO_3^- (mg/mL)	0	0,0040	0,015	0,025	0,035	0,040	0,050	0,060	0,070
A	0	0,097	0,208	0,347	0,450	0,553	0,620	0,668	0,688

Se tomaron 8 muestras de un río aguas abajo de una planta química y arrojaron un valor promedio de absorbancia de 0,642 cuando las medidas se realizaron en las mismas condiciones experimentales. ¿Cuál es el contenido de NO_3^- en el agua de río, expresado en mg/mL?

R: A partir de los datos de la tabla, se obtiene la recta de calibrado:

$A = 0,063 + 10,229 [\text{NO}_3^-]$, donde la $[\text{NO}_3^-]$ esta expresada en mg/mL.

Interpolando en esa recta, se tiene:

$$[\text{NO}_3^-] = \frac{0,642 - 0,063}{10,229} = 0,056 \text{ mg/mL}$$

28. La determinación de Fe en una muestra patrón y en una muestra de suero se realizó de acuerdo al procedimiento siguiente:
- I) A 1,00 mL de muestra se le añaden 2,00 mL de agente reductor y otros 2,00 mL de ácido para liberar el hierro de la transferrina.
 - II) Las proteínas séricas se precipitan gracias a la adición de 1,00 mL de ácido tricloroacético al 30%. La mezcla resultante se centrifuga para eliminar la proteína precipitada, cuyo volumen se considera despreciable.
 - III) Una alícuota de 4,00 mL de esta disolución final se trasfiere a un tubo limpio y se trata con 1,00 mL de solución tamponada que contiene el ligando ferrocina. Después de un tiempo de equilibración de 10 minutos, se procede a

medir la absorbancia de la disolución final empleando celdas de 1,00 cm de paso óptico. Los datos obtenidos son los siguientes:

Muestra	A (562 nm)
Patrón con 3,00 μg Fe(II)	0,239
Suero	0,129

Calcular:

a) la concentración molar de Fe en la muestra de suero; b) la absorptividad molar del complejo Fe (II)(ferrocina)₃.

R: El procedimiento implica las siguientes diluciones:

1 mL de muestra \longrightarrow 6 mL

4 mL \longrightarrow 5 mL

a) En primer lugar, se debe calcular a qué concentración final se ha medido la disolución estándar de hierro:

$$\frac{3 \cdot 10^{-6} \text{ g}}{6 \text{ mL}} \cdot \frac{4 \text{ mL}}{5 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol Fe}}{55,85 \text{ g Fe}} \cdot \frac{1.000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 7,16 \cdot 10^{-6} \text{ M Fe}^{2+}$$

b) A partir de la ley de Lamber-Beer se determina la absorptividad:

$$\varepsilon = \frac{A}{b \cdot C} = \frac{0,239}{1 \text{ cm} \cdot 7,16 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}} = 33.370 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Como el protocolo aplicado al estándar y la muestra son idénticos, aplicando nuevamente la Ley de Lamber-Beer, se tiene que la concentración de Fe²⁺ es:

$$C = \frac{A}{b \cdot \varepsilon} = \frac{0,129}{1 \text{ cm} \cdot 33370 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 3,87 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$$

teniendo en cuenta las diluciones realizadas a la muestra, se tiene entonces que el contenido en Fe es:

$$3,87 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot \frac{5}{4} \cdot \frac{6}{1} = 2,90 \cdot 10^{-5} \text{ M Fe en el suero.}$$

29. Se desea determinar el contenido de ácido acetilsalicílico y de cafeína en una tableta de analgésico mediante un método espectrofotométrico, aprovechando que ambos compuestos absorben en la porción UV del espectro electromagnético. Previamente, se realizaron medidas experimentales de los componentes individuales. Se pesó una porción de 0,0090 g de ácido acetilsalicílico, se disolvió y se enrasó a 1 L con metanol. Posteriormente, se tomaron 25,0 mL de esta disolución, se trasvasaron a un matraz de 100,00 mL y se llevó a volumen con el mismo disolvente. Cuando se transfirió un pequeño volumen de esta última disolución a una celda de 2,00 cm de paso óptico se midieron absorbancias de 0,409 y 0,054 a 225 y 270 nm, respectivamente.

Por otra parte, se pesaron 0,0175 g de cafeína, se disolvieron y enrasaron con metanol a 250,00 mL. A continuación, 100 μL de la disolución de cafeína se llevaron a un matraz de 25,00 mL. Esta última disolución dio absorbancias de 0,040 y 0,025 a 225 y 270 nm, respectivamente, cuando se empleó una celdilla de 2,00 cm de paso óptico.

Una tableta de analgésico de 0,4791 g de peso fue disuelta en metanol y diluida a 250,00 mL en un matraz aforado. Se tomó una alícuota de 1,00 mL y se transfirió a otro matraz de 100,00 mL que fue, a su vez enrasado hasta el menisco con metanol. La absorbancia de esta disolución en celdas de 1,00 cm de paso óptico fue de 0,766 a 225 nm y de 0,155 a 270 nm.

A partir de estos datos, calcular el % (p/p) de ambos componentes en la pastilla de analgésico. DATOS: ácido acetilsalicílico: 180,15 g/mol; cafeína: 194,19 g/mol.

R: Se procede a calcular, primeramente, las concentraciones de las dos especies (acetilsalicílico (as) y cafeína (cf) y sus respectivas absortividades molares a las dos longitudes de onda correspondiente, aplicando para ello la Ley de Lamber-Beer.

Ácido acetilsalicílico:

$$\frac{0,090 \text{ as}}{10^3 \text{ mL}} \cdot \frac{25 \text{ mL}}{100 \text{ mL}} \cdot \frac{1 \text{ mol as}}{180,15 \text{ as}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{\text{L}} = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$0,409 = \epsilon_{\text{as}}^{225} \cdot 2 \text{ cm} \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \epsilon_{\text{as}}^{225} = 16.360 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$0,054 = \epsilon_{\text{as}}^{270} \cdot 2 \text{ cm} \cdot 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow \epsilon_{\text{as}}^{270} = 2.160 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Cafeína (cf):

$$\frac{0,0175 \text{ g cf}}{250 \text{ mL}} \cdot \frac{0,1 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \cdot \frac{\text{mol cf}}{194,19 \text{ g cf}} \cdot \frac{10^3 \text{ mL}}{\text{L}} = 1,44 \cdot 10^{-6} \text{ M}$$

$$0,040 = \epsilon_{\text{cf}}^{225} \cdot 2 \text{ cm} \cdot 1,44 \cdot 10^{-6} \text{ M} \rightarrow \epsilon_{\text{cf}}^{225} = 13.889 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

$$0,054 = \epsilon_{\text{cf}}^{270} \cdot 2 \text{ cm} \cdot 1,44 \cdot 10^{-6} \text{ M} \rightarrow \epsilon_{\text{cf}}^{270} = 8.681 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Por lo tanto, para la muestra problema se tiene que:

$$\left. \begin{array}{l} 0,766 = 16.360 [\text{as}] + 13.889 [\text{cf}] \\ 0,155 = 2.160 [\text{as}] + 8.681 [\text{cf}] \end{array} \right\} \begin{array}{l} [\text{cf}] = 7,83 \cdot 10^{-6} \text{ M} \\ [\text{as}] = 4,02 \cdot 10^{-5} \text{ M} \end{array}$$

$$\frac{7,83 \cdot 10^{-6} \text{ mol}}{10^3 \text{ mL}} \cdot \frac{100 \text{ mL}}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{0,4791 \text{ g tableta}} \cdot \frac{194,19 \text{ g cf}}{\text{mL cf}} \cdot 100 = 7,93 \%$$

$$\frac{4,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}}{10^3 \text{ mL}} \cdot \frac{100 \text{ mL}}{1 \text{ mL}} \cdot \frac{250 \text{ mL}}{0,4791 \text{ g tableta}} \cdot \frac{180,15 \text{ as}}{\text{mol as}} \cdot 100 = 37,79 \%$$

30. La transferrina es la proteína portadora de hierro que se encuentra en la sangre, siendo capaz de complejar 2 átomos de Fe(III). La desferrioxamina B es un quelante potente del Fe que se utiliza para tratar a pacientes con exceso de Fe, y puede complejar a 1 átomo de Fe(III). La desferrioxamina B puede tomar Fe de muchas partes del cuerpo y se excreta (junto con el Fe) a través de los riñones. Ambos compuestos son incoloros en ausencia de hierro, pero cuando están saturados de Fe presentan sendos máximos de absorción a las longitudes de onda que se indican y con las absorptividades molares que se dan a continuación:

λ max, transferrina = 470 nm; λ max, dexferrioxamina = 428 nm

ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹)		
λ (nm)	Transferrina	Desferrioxamina B
428	3.540	2.730
470	4.170	2.290

- a) Calcular la concentración de transferrina en mg/mL y la concentración de Fe en $\mu\text{g/mL}$ de una disolución de transferrina que presenta una absorbancia de 0,463 a 470 nm en una celda de 1,00 cm de paso óptico.
- b) Transcurrido un breve período de tiempo después de haber adicionado algo de desferrioxamina B, la absorbancia a 470 nm fue de 0,424, y la absorbancia a 428 nm fue de 0,401. Calcular la fracción de Fe en la transferrina y la fracción de Fe en la desferrioxamina B. Recuerde que la transferrina se enlaza con 2 átomos de Fe, y la desferrioxamina enlaza solamente 1 átomo de Fe. DATO: supóngase que el peso molecular de la transferrina es de 752 g / mol.

R: a) A partir de la Ley de Lamber-Beer, se

$$C = \frac{A}{b \cdot \varepsilon} = \frac{0,463}{1\text{cm} \cdot 4.170 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}} = 1,11 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L}$$

$$1,11 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mmol T-Fe}_2}{\text{mL}} \frac{\text{mmol T}}{\text{mmol T-Fe}_2} \frac{752\text{mg T}}{\text{mmol T}} = 0,$$

$$1,11 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mmol T-Fe}_2}{\text{mL}} \frac{2\text{mmol Fe}}{\text{mmol T-Fe}_2} \frac{55,85\text{mg Fe}}{\text{mmol Fe}} =$$

b) A partir de los datos obtenidos se plantean el siguiente conjunto de ecuaciones:

$$\left. \begin{array}{l} 0,424 = 4.170 \cdot [\text{T-Fe}_2] + 2.290 \cdot [\text{D-Fe}] \\ 0,401 = 3.540 \cdot [\text{T-Fe}_2] + 2.730 \cdot [\text{D-Fe}] \end{array} \right\} \begin{array}{l} [\text{D-Fe}] = 5,34 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow [\text{Fe}] = 5,34 \cdot 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{T-Fe}_2] = 7,24 \cdot 10^{-5} \text{ M} \rightarrow [\text{Fe}] = 1,45 \cdot 10^{-4} \text{ M} \end{array}$$

$$[\text{Fe}]_{\text{T-Fe}_2} = 2,72 \cdot [\text{Fe}]_{\text{D-Fe}}$$

CAPÍTULO 5

Métodos electroquímicos

Sabino José Menolasina Monrreal

5.1. Introducción

A pesar de que existe en el mercado una variedad de técnicas analíticas, basadas en métodos ópticos, las cuales han sido utilizadas para el análisis de sustancias a niveles de trazas de gran interés, en diferentes áreas de Ciencias de la Salud, existen factores como el alto costo de la instrumentación utilizada en la aplicación de dichas técnicas, preparación rigurosa de las muestras a ser analizadas y limitaciones en la selectividad en los análisis, los cuales hacen que dichas técnicas no sean las más efectivas en el análisis de multicomponentes trazas en muestras cuyas matrices son bastante complejas.

Los métodos electroquímicos se basan en la medición de una magnitud eléctrica básica como, intensidad de corriente, potencial, resistencia (o conductancia) o carga para determinar la concentración de un analito o para caracterizar la reactividad química de un analito [47, 86-89].

Estos métodos, son bastante específicos, pueden proporcionar información sobre la actividad química de una determinada especie en lugar de su concentración y por lo general la instrumentación que utilizan es relativamente económica.

En los últimos 30 años, gracias al desarrollo tecnológico, los métodos electroquímicos se han incrementado y presentan una serie de ventajas con respecto a los métodos ópticos, entre las que cabe citar [87-89]:

- Mayor especificidad para un determinado estado de oxidación. Por ejemplo, por métodos electroquímicos puede determinarse la cantidad de Fe^{2+} y la de Fe^{3+} presentes en una mezcla de ambas especies, mientras que muchos métodos espectro químicos proporcionan únicamente la cantidad total de hierro.
- Muchos métodos electroquímicos proporcionan información sobre la actividad de una determinada especie, en lugar de hacerlo sobre la concentración, lo cual puede ser interesante en ciertas ocasiones.
- La instrumentación es, en general, relativamente económica.

Sin embargo, estos métodos electroquímicos, son en general, menos utilizados que los métodos ópticos, ¿por qué?

El conocimiento que se tiene de esta rama de la Ciencia es deficiente. Aunque la teoría de la Electroquímica no es más compleja ni abstracta que la de la Espectroscopia, sin embargo, es mucho menos conocida.

Los estudiantes toman contacto con los procesos y mecanismos de interacción entre la radiación electromagnética y la materia desde las primeras etapas de su formación, mientras que la Electroquímica, o no se incluye en los programas académicos, o no se trata con la suficiente extensión y profundidad.

En el siguiente capítulo se describirán de una manera más concisa y completa los métodos electroquímicos y sus respectivas aplicaciones.

En los últimos 40 años, gracias a los enormes avances en hardware electrónico e investigaciones en el campo de la electroquímica, ciencia que se encarga de estudiar los fenómenos físicos y químicos de transferencia de carga que

conducen a la transformación de la energía eléctrica en energía química y viceversa en la interfase: electrodo – solución, así como del estudio fisicoquímico del transporte de iones en el seno de las disoluciones; se han podido desarrollar una variedad de métodos electroquímicos.

5.2. Clasificación de los métodos electroquímicos

Los métodos electroquímicos se clasifican en métodos la interfase electrodo-solución y métodos en el seno de la solución (figura 11.1).

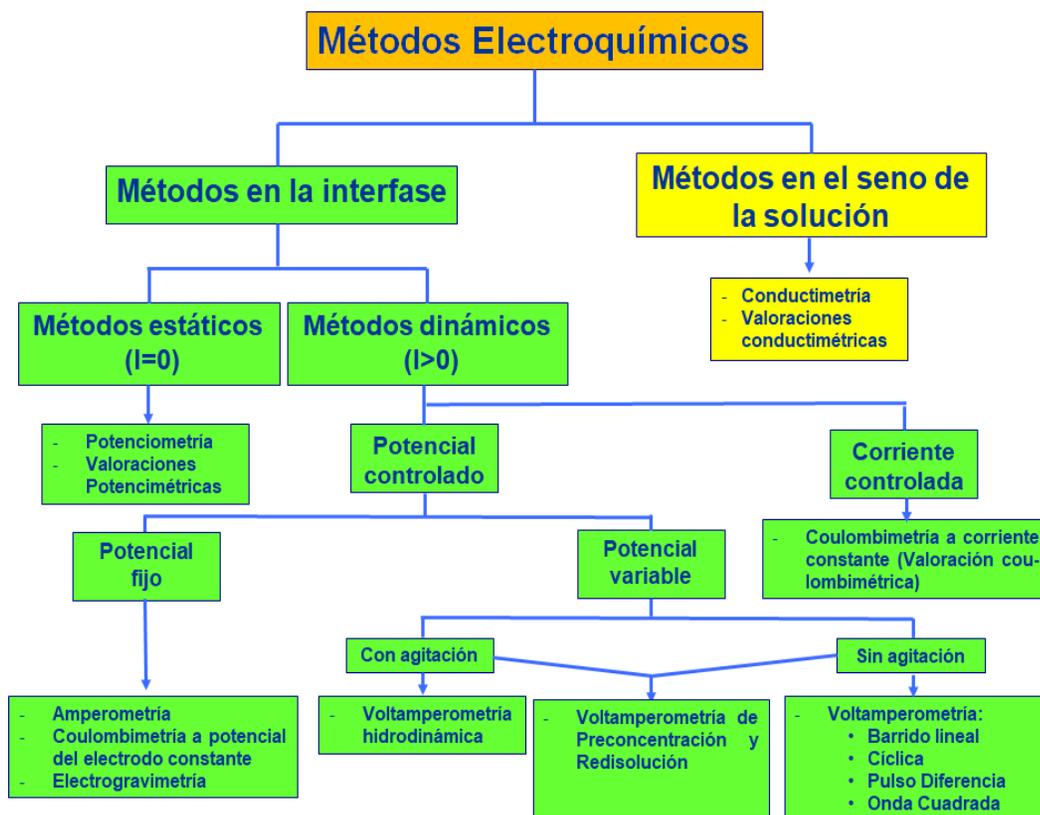


Figura 5.2. Clasificación de los métodos electroquímicos [Del autor]

5.4. Métodos en la interfase

Son métodos que se basan en las mediciones de una magnitud eléctrica en la interfase electrodo-solución. La magnitud eléctrica (carga, corriente, voltaje, etc), dependerá de las especies presentes en dicha interfase [88].

En el capítulo 1, se definió en que consiste una interfaz y una interfase y sus diferencias.

La mayoría de los procesos fisicoquímicos ocurren en sistemas heterogéneos, en donde las diferentes fases que las componen están separadas por una interfase, definida como la región del sistema material cuyas propiedades fisicoquímicas se modifican.

La comprensión de los métodos electroquímicos, en particular los métodos en la interfase y sus aplicaciones en determinaciones analíticas se fundamentan en apreciar y correlacionar cinco hechos importantes [87,88]:

- El potencial del electrodo determina en qué forma se encuentra el analito en la superficie del electrodo.
- La concentración de analito en la superficie del electrodo puede no ser la misma que su concentración en el seno de la solución.
- El analito puede participar en otras reacciones químicas diferentes a la reacción de oxidación-reducción.
- La corriente es una medida de la velocidad con que se oxida o reduce el analito.
- La corriente y el potencial no pueden ser controlados simultáneamente.

Si se considera un sistema electroquímico (sistema heterogéneo), constituido por dos electrodos sumergidos en una disolución electrolítica, como el de la figura 5.5, se tiene que: las reacciones de oxidación-reducción, solo pueden tener lugar en la

interfaz entre el electrodo y la solución de electrolito y que el electrodo solo puede afectar o sentir la parte de la solución en contacto inmediato consigo mismo. Ninguna especie electroactiva se oxida o se reduce si no está en la interfaz, incluso si se encuentra en el seno de la solución (solución en masa).

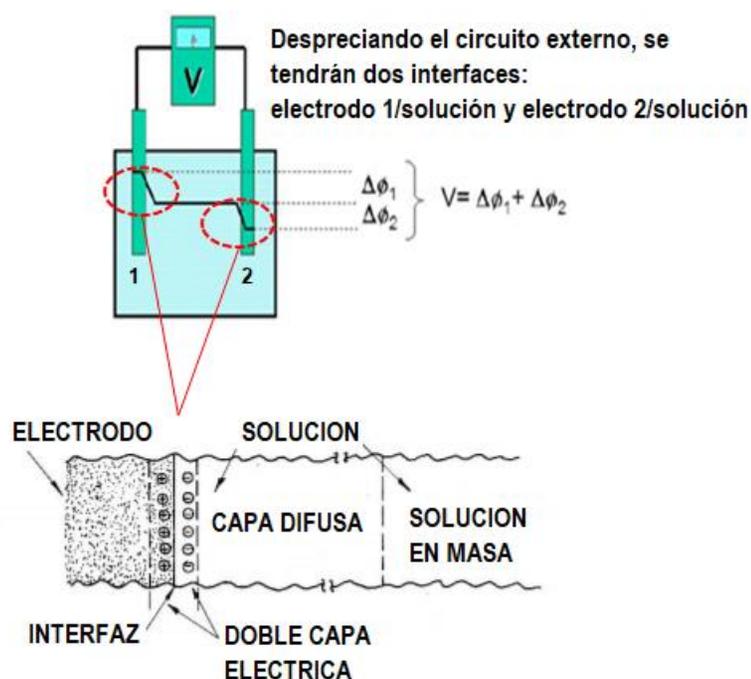


Figura 5.5. Sistema electroquímico y la estructura espacial en la interfaz electrodo-solución [87]

Cuando se aplica un potencial al electrodo, la reacción electroquímica que se llevan a cabo en la interfaz electrodo-solución, tiende a hacer que la composición de la solución en la cercanía del electrodo sea diferente a la que se tiene en el seno de la solución. Este comportamiento se puede observar en las figuras 5.6A y 5.6B, para el sistema electroquímico mostrado en figura 5.5.

Cuando se aplica un potencial adecuado, las especies electroactivas que están sobre la superficie del electrodo se transforman y, si el potencial aplicado y la

velocidad de transferencia de cargas son suficientemente grandes, la concentración de las especies electroactivas sobre la superficie del electrodo se hace cero (figura 5.6A).

El gradiente de concentración es pronunciado al principio y la capa de disolución en la que tiene lugar ese gradiente es estrecha (capa de difusión). A medida que transcurre el tiempo, se incrementa el espesor de la capa de difusión, el gradiente de concentración se hace menos pronunciado y la velocidad de difusión disminuye. En consecuencia, la intensidad de la corriente disminuye con el tiempo, como se muestra en la figura 5.6B.

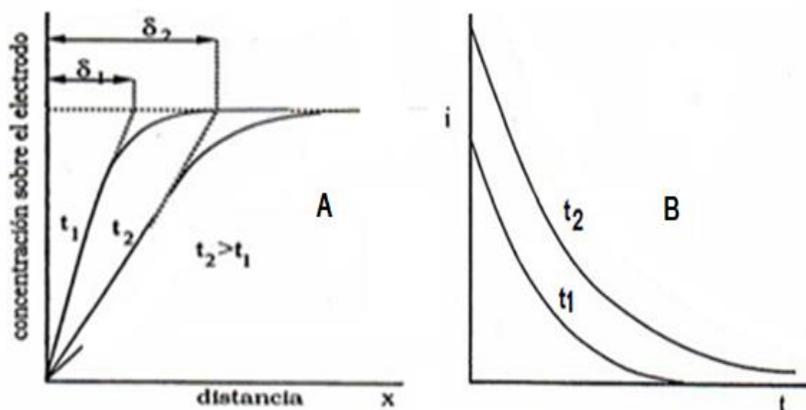


Figura 5.6. A) Gradientes de concentración entre la superficie electrodoica y el seno de la solución por la aplicación de un potencial y B) Comportamiento de la intensidad de corriente en función del tiempo [86]

Por lo tanto, las concentraciones de las formas oxidadas y reducidas de un analito en la interfase electrodo-solución pueden no ser iguales a sus concentraciones en el seno de la solución.

Los factores que afectan la dinámica de las reacciones electroquímicas que se producen en la interfase electrodo-solución son [47,87]:

- Estructura de la interfase electrodo-solución
- Potencial del electrodo
- Transporte de material hacia la superficie del electrodo
- Reactividad de las especies electroactivas
- Naturaleza del electrodo

En la interfase electrodo-solución el analito puede participar en otras reacciones químicas diferentes a la reacción de oxido reducción. Puede experimentar reacciones químicas, precedidas o seguidas de la propia reacción electroquímica.

Estas reacciones pueden ser procesos homogéneos, como protonaciones o dimerizaciones, o procesos heterogéneos, tales como descomposición catalítica sobre la superficie del electrodo.

Además, pueden tener lugar también procesos físicos, tales como adsorción, desorción, cristalización, etc. antes o después de la reacción redox.

En una celda electroquímica, la electricidad es transportada por conductores metálicos y electrolíticos, quienes poseen la capacidad de transportarla mediante unidades llamadas portadores de carga [86]. En el caso de los metales, estos transportan la corriente mediante electrones y en el caso de los conductores electrolíticos mediante iones.

Los electrones en cualquiera de los electrodos (metálicos) pueden fluir dentro o fuera de ellos a través del circuito externo. Es decir, la corriente puede ser reductora u oxidante, es decir, catódica o anódica. La corriente anódica en el electrodo de trabajo implica corriente catódica en el contraelectrodo, y viceversa [87].

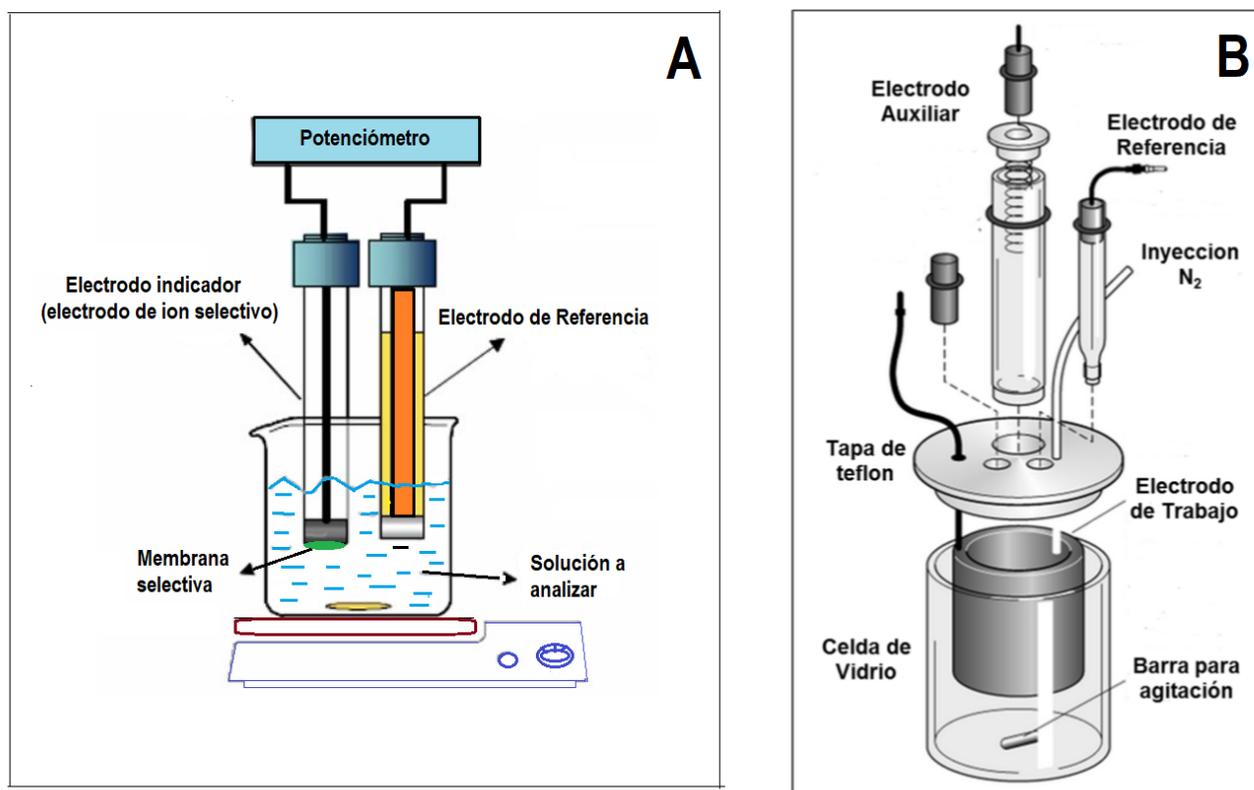
Por otro lado, se conoce que el potencial de un electrodo depende del exceso de carga que exista sobre él. También está claro que la energía requerida para sumar o restar un electrón del electrodo puede expresarse en términos de este potencial. El vínculo entre el potencial, la energía electrónica y la carga en exceso o no en el electrodo es la clave para la comprensión del potencial como una variable química [87].

Las mediciones electroquímicas se realizan en una celda electroquímica que consta de dos o más electrodos sumergidos en una solución electrolítica y los circuitos electrónicos necesarios para controlar y medir la corriente y el potencial (Figura 5.7) [86].

En una celda electroquímica constituida por dos electrodos (configuración más simple, figura 5.7A), al electrodo, donde el potencial es sensible a la concentración del analito se llama electrodo de trabajo o electrodo indicador y al segundo electrodo, se le denomina contraelectrodo y se utiliza para completar el circuito eléctrico y proporciona un potencial de referencia contra el cual medimos el potencial del electrodo de trabajo.

Idealmente, el potencial del contraelectrodo debe permanecer constante para que se pueda asignar al electrodo de trabajo cualquier cambio en el potencial que se desarrolla en la celda [86]. Si el potencial del contraelectrodo no es constante, se reemplaza con dos electrodos: un electrodo de referencia cuyo potencial permanece constante y un electrodo auxiliar que permita completar el circuito eléctrico (figura 5.7B).

Si elegimos controlar el potencial, entonces debemos aceptar la corriente resultante, y si elegimos controlar la corriente, entonces debemos aceptar el potencial resultante [87].



**Figura 5.7. A) Celda electroquímica de dos electrodos.
B) Celda electroquímica de tres electrodos [Del autor]**

Es decir, la corriente y el potencial no pueden ser controlados simultáneamente.

Por lo tanto, solo hay tres diseños experimentales básicos: (1) podemos medir el potencial cuando la corriente es cero, (2) podemos medir el potencial mientras controlamos la corriente, y (3) podemos medir la corriente mientras controlamos el potencial. Cada uno de estos diseños experimentales se basa en la ley de Ohm, que

establece que la corriente, i , pasando a través de un circuito eléctrico cuya resistencia es R , genera un potencial (E), (Ley de Ohm):

$$V = iR$$

5.4.1. Métodos estáticos

Los métodos estáticos son métodos electroquímicos de la interfase electrodo-solución en los cuales no fluye corriente, o solo una corriente insignificante, a través de la celda electroquímica de tal forma que las concentraciones de todas las especies electroactivas permanecen constantes [87]. Estos métodos son:

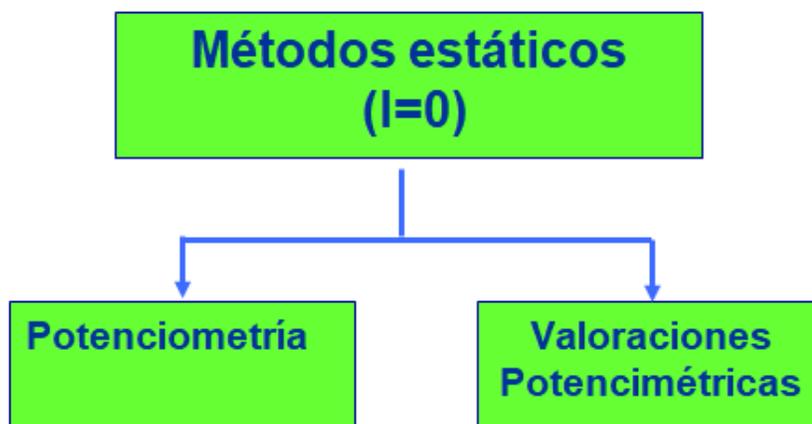


Figura 5.7. Métodos electroquímicos en la interfase: Métodos estáticos [Del autor]

5.4.1.1. Potenciometría

Es un método electroanalítico con el que se puede determinar la concentración de una especie electroactiva en una disolución empleando un electrodo de referencia (un electrodo con un potencial conocido y constante con el tiempo) y un electrodo de trabajo (un electrodo sensible a la especie electroactiva) y un potenciómetro [87]. Se basan en la medición del potencial en una celda electroquímica sin el paso de corriente apreciable.

Inicialmente este método electroanalítico estuvo restringido a equilibrios redox en electrodos metálicos, limitando su aplicación a unos pocos iones.

Posteriormente el desarrollo de membranas delgadas de vidrio permitió su aplicación en el desarrollo de electrodos de vidrios sensibles al pH [89-92].

La diferencia de potencial a través de una membrana de vidrio delgada es una función del pH cuando los lados opuestos de la membrana están en contacto con soluciones que tienen diferentes concentraciones de H_3O^+ [89].

Otros estudios posteriores mostraron que otros tipos de membranas también producen diferencias de potenciales entre sus lados opuestos en contacto con soluciones de pH distintos [93].

Hoy en día, la puesta en uso de una variedad de electrodos basados en potenciales de membrana denominados, electrodos selectivos de iones, ha permitido que la potenciometría se extienda a una amplia gama de analitos [94-101].

Los analistas posiblemente hacen más mediciones potenciométricas que cualquier otro tipo de medición instrumental química. El número de mediciones potenciométricas que se realizan en un solo día es asombroso.

Las empresas manufactureras miden el pH de muchos productos de consumo, los laboratorios clínicos determinan gases en sangre como indicadores importantes de muchas enfermedades, los efluentes municipales e industriales son monitoreados continuamente para determinar su pH y las concentraciones de contaminantes en ellos, y los oceanógrafos determinan el dióxido de carbono y otras variables relacionadas en el agua de mar [99-101].

Las mediciones potenciométricas también se utilizan en estudios fundamentales para determinar constantes de equilibrio termodinámicas, como K_a , K_b y K_{ps} . Estos son solo unos cuantos ejemplos de los miles de aplicaciones de las mediciones potenciométricas.

La manera más básica de realizar una medición potenciométrica consiste en utilizar un potenciómetro, como el que se muestra en la figura 5.8. A través del potenciómetro se mide la diferencia de potencia que se desarrolla entre el electrodo de trabajo (electrodo indicador) y el electrodo de referencia [102-104].

Usando la ley de Ohm, la corriente en la mitad superior (plano A) del circuito (figura 5.8) es i_A :

$$i_A = \frac{E_{FE}}{R_{ab}}$$

donde E_{FE} es el potencial de la fuente de energía, R_{ab} , la resistencia entre los puntos a y b de la resistencia variable.

De igual forma, la corriente en la mitad inferior (plano B) del circuito [figura 5.8] es i_B :

$$i_B = \frac{E_{celda}}{R_{cb}}$$

donde E_{celda} es el potencial de la celda electroquímica, R_{cb} es la resistencia entre los puntos c y b de la resistencia variable. Cuando $i_A = i_B = 0$, no fluye corriente a través del amperímetro y el potencial de la celda electroquímica es:

$$E_{celda} = \frac{R_{cb}}{R_{ab}} E_{FE}$$

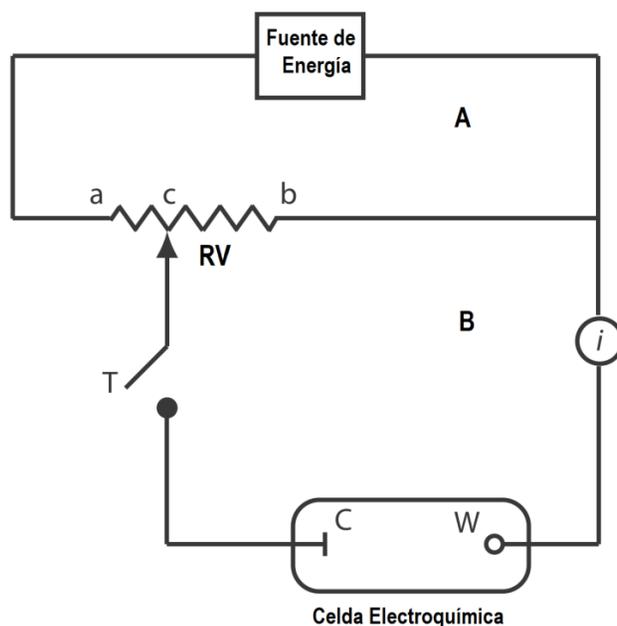
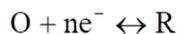


Figura 11.8. Representación esquemática de un potenciómetro manual: C es el contraelectrodo; W es el electrodo de trabajo; RV es una resistencia variable; T es un contactor e i es un amperímetro para medir corriente [Del autor]

Para determinar el potencial de la celda electroquímica (E_{celda}), se procede entonces a cerrar el circuito a través del interruptor T y se observa la corriente que se registra en el amperímetro. Si la corriente no es cero, se ajusta la resistencia variable, hasta que la corriente sea igual a cero y se procede a través de la ecuación de Nernst a calcular dicho potencial.

Para una reacción redox:

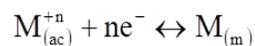


La ecuación de Nernst es:

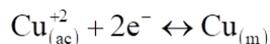
$$E = E^\circ + 2,203 \frac{RT}{nF} \log \frac{[\text{O}]}{[\text{R}]}$$

En el caso ideal o bajo condiciones estándar para el uso de la Ecuación de Nerst, teóricamente se establece una actividad uno molar para cada soluto presente. Si la actividad de las especies, tanto oxidadas como reducidas, difieren de la unidad, entonces el potencial electródico de la semicelda electroquímica cambiará de aquella correspondiente al valor estándar. De allí que la Ecuación de Nerst puede emplearse para compensar los cambios en la actividad de las especies en solución, lo que la hace una de las ecuaciones más importantes en la Electroquímica [87, 104].

En forma general, cuando se tiene una reacción redox del tipo:



Como, por ejemplo:



la ecuación de Nerst correspondiente deberá escribirse como:

$$E = E^{\circ} + 2,203 \frac{RT}{nF} \log \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Cu}}$$

como la actividad de cualquier metal se elige como igual a la unidad (como si se tratara de su estado estándar), entonces la ecuación anterior se convierte en:

$$E = E^{\circ} + 2,203 \frac{RT}{nF} \log a_{Cu^{+2}}$$

por lo que si asumimos que se realiza un experimento en el cual la actividad de iones Cu^{+2} es de 1×10^{-1} M a 25° C (298,15 K), y conociendo que el potencial estándar (E°) de reducción de la semirreacción de este ión es de +0,337 V, tendremos que el potencial electródico de este sistema será de +0,307 V.

El cambio observado entre estos dos potenciales (E° y E) muestra cómo el cambio en la actividad de las especies en la solución produce un cambio en el potencial electródico de la semirreacción y, consecuentemente, en el potencial medido de la celda electroquímica (fem).

Esta es la base de la técnica analítica potenciométrica, la cual posibilita o puede ser empleada para medir la actividad (o concentración) de una dada especie en solución.

Si se tratase de una reacción redox donde se emplean más de una especie en su forma oxidada o reducida, en estos casos la Ecuación de Nerst se toma como:

$$E = E^{\circ} + 2,203 \frac{RT}{nF} \log K$$

donde K es el producto de todas las especies oxidadas entre todas las especies reducidas.

Para el análisis químico potenciométrico generalmente se desea medir la actividad o concentración de una sola sustancia, por lo que generalmente lo que se realiza es emplear un electrodo de referencia de manera tal que el potencial de la celda vendrá definido como:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^{\circ} + 2,203 \frac{RT}{nF} \log a_{\text{Cu}^{+2}} - E_{\text{referencia}}$$

de allí que, al ser el potencial del electrodo de referencia constante, éste puede combinarse con el potencial estándar, dando origen a una constante intrínseca (E') de dicho sensor, quedando la ecuación:

$$E_{\text{celda}} = E' + 2,203 \frac{RT}{nF} \log a_{\text{Cu}^{+2}}$$

de donde se aprecia que la medición del potencial de la celda es claramente proporcional al logaritmo decimal de la actividad de la especie en solución, lo cual es la manera en que funciona un electrodo selectivo a iones.

En la actualidad, los potenciómetros modernos usan amplificadores operacionales para crear un voltímetro de alta impedancia que mide el potencial mientras dibuja una corriente de menos de 10^{-9} A.

En la figura 5.9, se muestra la representación esquemática de dos celdas electroquímicas potenciométrica. La celda de la figura 5.9B, consta de un electrodo de trabajo (un electrodo sensible a un ion) y un electrodo de referencia (un electrodo con un potencial conocido y constante con el tiempo). Son muy pocos los electrodos que funcionan selectivamente a una sola especie, aunque existe una gran cantidad de ellos que responden principalmente a una sustancia, pero a su vez responden en alguna medida a otras sustancias en menor extensión, tales electrodos se conocen como electrodos selectivos a iones (ISEs, siglas en inglés).

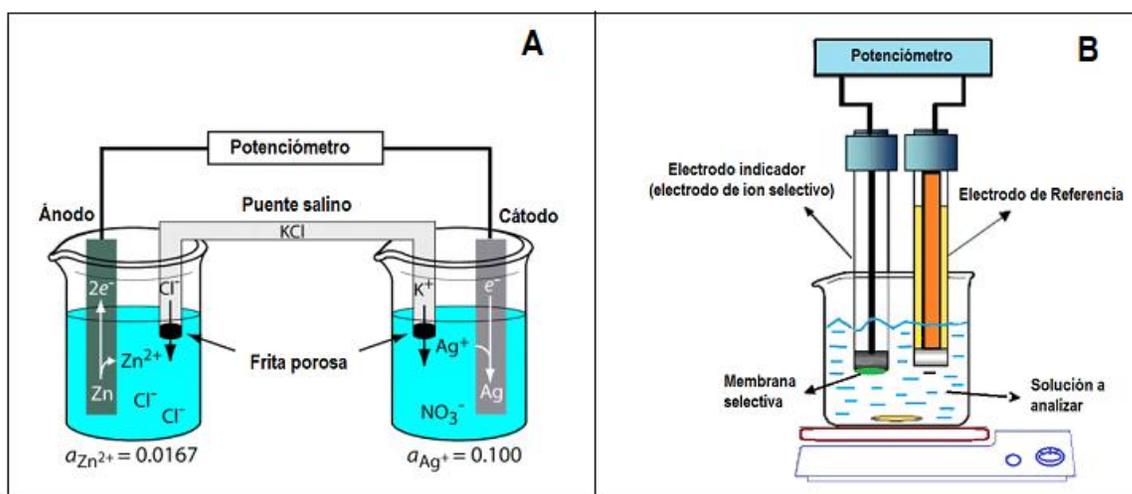


Figura 5.9. Representación esquemática de celdas electroquímicas potenciométricas [Del autor]

Estos electrodos selectivos a iones (ISEs), pertenecen al grupo de los sensores químicos potenciométricos y a menudo se basan en las medidas del potencial interfacial en una superficie electródica causada por una reacción de intercambio iónico selectivo. El más conocido de este tipo de ISE, es el electrodo de pH.

En la Figura 11.10 se muestra electrodos selectivos a iones (ISEs):

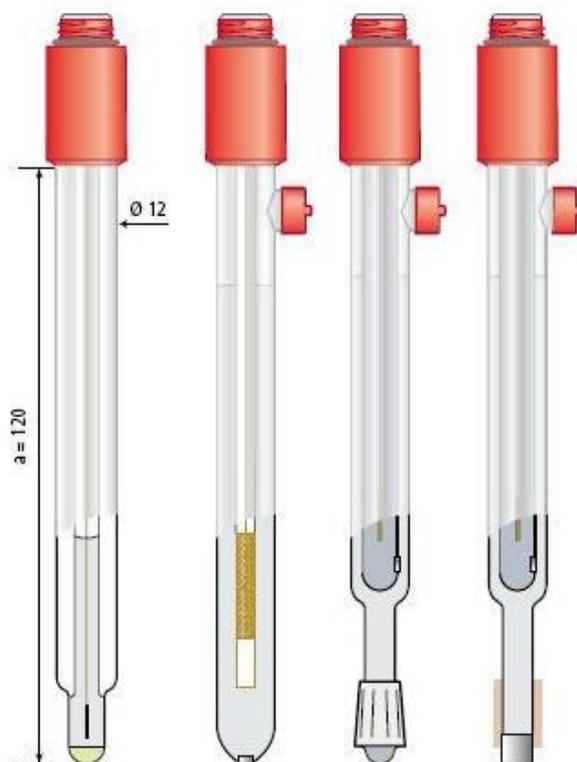


Figura 5.10. Electrodo de trabajo: electrodos selectivos a iones (ISEs) [105a]

La clave en el desarrollo de este tipo de sensores radica en el diseño de la membrana selectiva a iones [105a]. Estos sensores emplean el voltaje a una corriente igual a cero, lo cual corresponde a un proceso de equilibrio electroquímico, voltajes que surgen, tal como se explicó anteriormente, debido a la reacción electroquímica que ocurre en las diferentes fases en las cuales se lleva a cabo esta reacción. Como la respuesta de voltaje proviene de un sistema en equilibrio, la señal no se ve influenciada por las características del transporte de masa o por las dimensiones del sensor.

Estos electrodos deben cumplir ciertas condiciones, tales como [101]:

- Debe mostrar una respuesta nerstiana a la actividad de esa especie.
- No debe responder de ninguna manera a la actividad de cualquier otra especie presente en la solución, es decir, debe ser específica.
- No debe reaccionar químicamente con ninguna especie presente, es decir, debe ser inerte.
- La superficie electródica debe permanecer sin cambios, aun cuando pasen pequeñas corrientes a través de la celda.

Actualmente, las concentraciones de un ion se miden de manera directa a partir del potencial de electrodos de membrana ion-selectivos.

Estos electrodos están relativamente libres de interferencias y son un medio rápido, conveniente y no destructivo para determinar cuantitativamente numerosos aniones y cationes de importancia en diferentes campos de la ciencia y tecnología.

En términos generales, los ISEs se presentan como: electrodos de vidrio, de membranas de estado sólido, de intercambio iónico, puntas de prueba para gases, enzimáticos y FET.

Las ventajas de la aplicación analítica de la potenciometría directa son:

- Manejo de volúmenes de solución muy pequeños.
- No se requiere la destrucción de la muestra investigada.
- No implica cambios en la composición de la muestra.
- Permite el análisis continuo de sistemas líquidos en movimiento por medio de una sonda con dos electrodos, aceptable para el registro y control automático de soluciones de muchos tipos de procesos industriales.
- El empleo de microsondas permite el estudio de ciertos procesos bioquímicos que ocurren en tejidos vivos.

5.4.1.2. Valoraciones Potenciométricas

La valoración potenciométrica: Se basa en registrar el cambio de la fuerza electromotriz (potencial eléctrico) de una celda galvánica durante la valoración, en función del valorante agregado, lo que permite la localización precisa del punto de equivalencia sin la presencia de un indicador [102-104].

Este método en comparación con otros ofrece ciertas ventajas para la localización de puntos de equivalencia ya que es aplicable a sistemas químicos que tienen tan vivos colores que con ellos serían inútiles los métodos visuales ordinarios para la detección del punto final, este tipo de valoración es especialmente útil cuando no se dispone de un indicador interno, es valioso para valoraciones en medios no acuosos.

En una valoración (o titulación) potenciométrica se mide el potencial de un electrodo indicador adecuado en función del volumen de titulante.

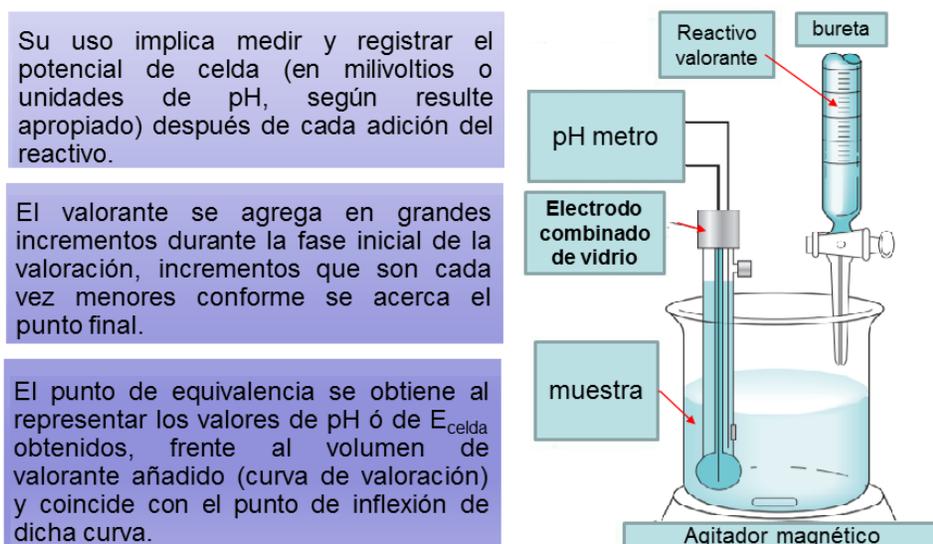


Figura 5.11. Representación esquemática de un aparato para una valoración potenciométrica [Del autor]

En las titulaciones potenciométrica se observa una variación relativamente grande del potencial de electrodo y no hace falta conocer con precisión el potencial del electrodo indicador. No es necesario registrar el valor de E_{celda} , sólo se requiere la lectura del valor de E del cuadrante del potenciómetro, porque sólo son importantes los cambios relativos en el valor de E conforme avanza la titulación.

El electrodo indicador debe responder frente al potencial cambiante de al menos, uno de los sistemas reaccionantes involucrados en la titulación.

En la mayoría de los casos el electrodo indicador responde a cualquiera de los sistemas. La determinación del punto de equivalencia en una titulación potenciométrica se puede realizar de manera manual o con graficador automático.

De manera manual, se utilizan aparatos de lectura directa y aparatos para medición de pH. Es aconsejable para muchas titulaciones un galvanómetro con una gran resistencia en serie, lo cual, constituye un voltímetro sencillo, excepto aquellas en que se utilice el electrodo de vidrio. Puede utilizarse un potenciómetro, pero es bastante tedioso pues se deben determinar muchos puntos de la curva de titulación debido a la necesidad de equilibrar el potenciómetro en cada punto.

El procedimiento se puede simplificar cuando el potencial del electrodo indicador sea reproducible en el punto de equivalencia. Se ajusta el potenciómetro a la f.e.m. de la pila en el punto de equivalencia y se va añadiendo reactivo hasta que se establezca el equilibrio. Para alcanzar el equilibrio del reactivo se debe añadir lentamente en la proximidad del punto de equivalencia. Si se añade muy rápidamente puede cometerse un error importante por exceso.

De manera manual, la técnica de titulación involucra el trazo de una gráfica de E (potencial) o pH en función de V_T o una de $\Delta E / \Delta V_T$ o $\Delta \text{pH} / \Delta V_T$ en función de V_T para puntos cercanos al punto de equivalencia y se aplica el enfoque habitual de análisis de curvas para la determinación del volumen del punto de equivalencia.

Alternativamente, pueden acumularse datos de $\Delta^2E / \Delta V_T^2$ o $\Delta^2pH / \Delta V_T^2$ en función de V_T , para los puntos circundantes al punto de equivalencia y determinar el volumen del punto de equivalencia por el método de tabulación.

Por ejemplo, a partir de los datos de la tabla I, la figura 5.12, muestra los resultados de la aplicación de estos métodos:

Tabla I. Datos obtenidos de la valoración potenciométrica de una solución $2,433 \times 10^{-3}$ M con nitrato de plata 0,1 M [1a]

Volumen AgNO ₃ , mL	E vs. SCE, V	$\Delta E / \Delta V$, V/mL	$\Delta E^2 / \Delta V^2$, V ² /mL ²
5,00	0,062		
15,00	0,085	0,002	
20,00	0,107	0,004	
22,00	0,123	0,008	
23,00	0,138	0,015	
23,50	0,146	0,016	
23,80	0,161	0,050	
24,00	0,174	0,065	
24,10	0,183	0,09	
24,20	0,194	0,11	2,8
24,30	0,233	0,39	4,4
24,40	0,316	0,83	-5,9
24,50	0,340	0,24	-1,3
24,60	0,351	0,11	-0,4
24,70	0,358	0,07	
25,00	0,373	0,050	
25,50	0,385	0,024	
26,00	0,396	0,022	
28,00	0,426	0,015	

De la figura 5.12, se tiene el método A, es el más directo, se grafica directamente el potencial de la celda como función del volumen de reactivo y se estima visualmente el punto de inflexión en la porción más inclinada de la curva y se toma este punto como el punto final de la valoración.

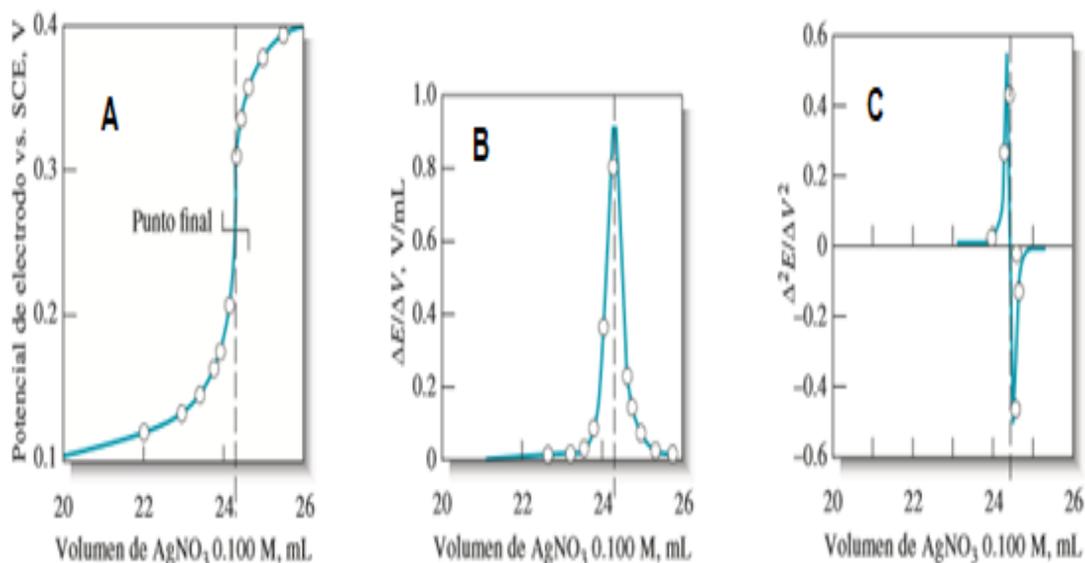


Figura 5.12. Métodos gráficos para la determinación del punto final de una titulación potenciométrica [1a]

A través del método B, se calcula el cambio en el potencial por unidad de volumen de titulante ($\Delta E/\Delta V$); en otras palabras, se estima la primera derivada numérica de la curva de valoración. Al graficar los datos de la primera derivada numérica (véase la tabla I, columna 3) en función del volumen promedio V se obtiene una curva con un máximo que corresponde al punto de inflexión. Si la curva de valoración es simétrica, el punto de pendiente máxima coincide con el punto de equivalencia.

Para las curvas de valoración asimétricas que se observan cuando las semirreacciones entre el titulante y el analito involucran diferente número de electrones, se produce un pequeño error de valoración si se utiliza el punto de pendiente máxima.

El método C, implica la representación gráfica de la segunda derivada, observándose que los datos cambian el signo del punto de inflexión. Este cambio es utilizado como señal analítica por algunos titulantes automáticos. El punto en el que la segunda derivada cruza el cero es el punto de inflexión, el cual se toma como el punto final de la valoración y se puede localizar con bastante precisión.

Las titulaciones potenciométricas pueden apreciarse por tres criterios importantísimos, como cualquier método analítico: exactitud, sensibilidad y selectividad.

La exactitud de este tipo de titulaciones se determina previamente por el procedimiento volumétrico y no es difícil obtener errores que no excedan del 0,1 al 0,3 por 100 en un intervalo de concentración de 1 a 0,1M.

La sensibilidad del método está limitada primariamente por la dificultad inherente de preparación y conservación de soluciones diluidas de reactivo (< de 10^{-2} a 10^{-3} M).

La selectividad es relativamente buena, ya que pueden obtenerse curvas de titulación escalonada. En los análisis de muestras es necesario hacer separaciones previas.

Además, el coste de los instrumentos utilizados en forma manual o automática no es tan elevado.

Las valoraciones potenciométricas pueden aplicarse a procesos de neutralización, precipitación, formación de complejos, oxidorreducción y sistemas en disolventes no acuosos. Además, proveen datos que son más confiables que los datos provenientes de valoraciones que utilizan indicadores químicos y son

particularmente útiles en disoluciones coloridas o turbias y para detectar la presencia de especies insospechadas.

Las valoraciones potenciométricas se han automatizado en una variedad de formas distintas, y en la actualidad hay titulantes comerciales disponibles de diversos fabricantes [105-108].

Las valoraciones potenciométricas ofrecen ventajas adicionales sobre la potenciometría directa. Debido a que la medición se basa en el volumen de titulante que provoca un cambio rápido en el potencial cerca del punto de equivalencia, las valoraciones potenciométricas no dependen de la medición de los valores absolutos de E_{celda} .

Esta característica hace que la valoración esté relativamente libre de incertidumbres debidas al potencial de unión, ya que el potencial de unión permanece más o menos constante durante la valoración.

Sin embargo, los resultados de la valoración dependen en gran medida de la disponibilidad de un titulante cuya concentración se conozca con exactitud. El potenciómetro simplemente indica el punto final y, por lo tanto, se comporta de manera idéntica a un indicador químico.

Los problemas debidos a fallas en los electrodos o al uso de electrodos que no muestren una respuesta Nernstiana no son tan graves cuando se utiliza un sistema de electrodos para monitorear una valoración. Asimismo, tampoco es necesario conocer con exactitud el potencial del electrodo de referencia en una valoración potenciométrica.

Otra ventaja de una valoración potenciométrica es que el resultado es la concentración del analito incluso cuando el electrodo responde a su actividad. Por esta razón, los efectos de la fuerza iónica no son importantes durante el procedimiento de valoración.

5.4.2. Métodos dinámicos

Los métodos dinámicos, son métodos electroquímicos de la interfase electrodo-solución en los cuales fluye corriente a través de la celda electroquímica. Estos métodos son:

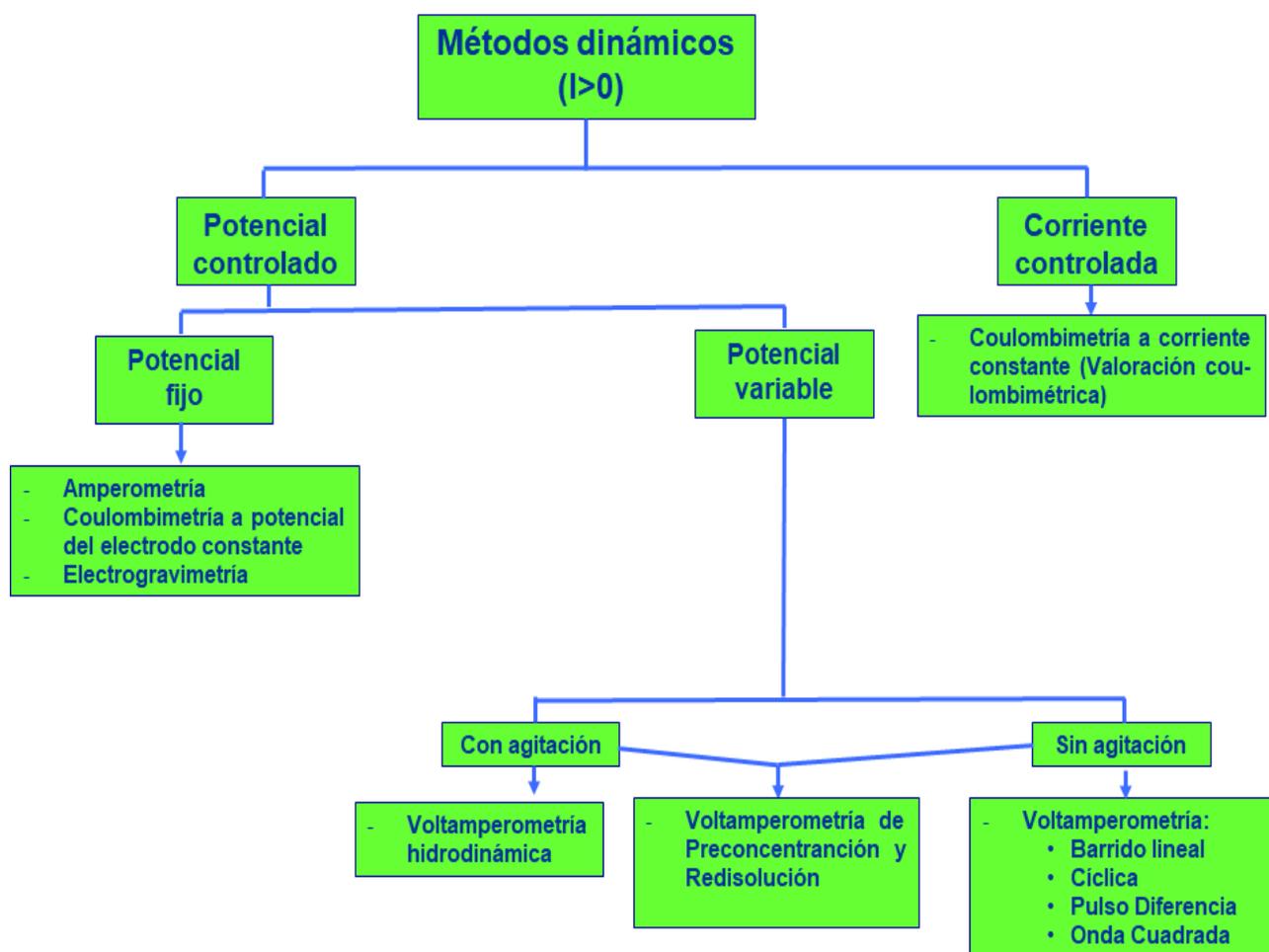


Figura 5.13. Métodos electroquímicos en la interfase: Métodos dinámicos

5.4.2.1. Métodos dinámicos a potencial controlado. Potencial fijo

A) Amperometría.

La amperometría es un método electroquímico que consiste en la aplicación de un potencial reductor u oxidante constante a un electrodo indicador (de trabajo) y la medición posterior de la corriente de estado estacionario resultante [109-113].

Por lo general, la magnitud de la corriente medida depende de la concentración de la sustancia reducida u oxidada y, por lo tanto, este método puede usarse para diversas aplicaciones analíticas.

En amperometría, la corriente generada a partir de una reacción faradaica es directamente proporcional a la concentración del analito.

Al potencial constante que se lleva a cabo el experimento, la velocidad de transferencia de carga es muy grande, por lo que el proceso en la interfase electrodo-solución es controlado por la transferencia de masa.

La ecuación que relaciona a la corriente de difusión (i_d) con la concentración en un proceso amperométrico es la siguiente:

$$i_d = \frac{nFAD(C_{\text{masa}} - C_{x=0})}{\delta}$$

donde: n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday ($96.480 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), A es el área superficial del electrodo, D es el coeficiente de difusión, C la concentración del analito (C_{masa} es la concentración en el seno de la solución y $C_{x=0}$ es la concentración en la superficie del electrodo) y δ es el grosor de la capa de difusión.

El potencial aplicado debe estar dentro de la ventana potencial del electrodo. En medios acuosos, el intervalo de potencial disponible está limitado en la región de potencial positivo (anódico) por la oxidación del electrolito o agua a oxígeno y en la región potencial negativo (catódica) mediante la reducción del electrolito o la liberación de hidrógeno. Esta ventana potencial depende del material del electrodo.

Este método electroanalítico (Amperometría), permite distinguir selectivamente entre varias especies electroactivas en soluciones mediante una selección juiciosa del potencial aplicado y/o la elección del material del electrodo [109,110].

La aplicación de un potencial inespecífico puede conducir a una medida de corriente que corresponde a la contribución de varias especies electroactivas.

La elección cuidadosa de la composición del electrolito de soporte también puede ser útil para mejorar la selectividad de los métodos amperométricos.

En la actualidad existen métodos analíticos que emplean mediciones amperométricas como parte de sus procedimientos. En particular, las valoraciones amperométricas se han utilizado ampliamente para el análisis de diversas sustancias en muestras que van desde agua hasta materiales radiactivos [111-113].

Además, los sensores amperométricos, como la sonda de oxígeno disuelto y varios biosensores amperométricos, se utilizan ampliamente para el monitoreo clínico, ambiental e industrial [109-114].

Los detectores amperométricos han ganado un uso considerable desde la década de 1970 en la determinación cromatográfica líquida de alto rendimiento de diversas sustancias. La amperometría es una técnica simple de detección electroquímica que se adapta perfectamente a los sistemas de inyección de flujo [115-117].

B) Coulombimetría a potencial constante

Es una técnica de análisis electroquímico que consiste en llevar a cabo una electrólisis exhaustiva, de tal modo que pueda cuantificarse el analito; es decir, determinar la concentración del analito en las muestras problema mediante su completa oxidación o reducción.

Es una técnica comúnmente conocida como "electrólisis en masa". El electrodo de trabajo se mantiene a un potencial constante y se mide la corriente que fluye a través del circuito [116, 117a, 117b].

El potencial del electrodo de trabajo es mantenido a un nivel constante, de tal manera que solo el analito es responsable de conducir la carga eléctrica a través de la interfase electrodo/disolución. Este potencial constante se aplica el tiempo suficiente para reducir u oxidar por completo todas las especies electroactivas en una solución dada.

Se puede decir que la coulombimetría, es una electrólisis exhaustiva de la especie electroactiva.

A medida que se consumen las moléculas electroactivas, la corriente también disminuye, acercándose a cero cuando se completa la conversión.

Durante la electrólisis, la carga total, Q , en coulombs, es proporcional a la cantidad absoluta de analito electrolizado (N), según la ley de Faraday:

$$Q = nFN$$

Se conoce que un coulomb es equivalente a un A·sec; así, cuando pasa una corriente constante i , la carga total es:

$$Q = i \cdot t_e$$

donde t_e es el tiempo de electrolisis. Si la corriente varía con el tiempo, como lo hace en la coulombimetría a potencial constante, entonces la carga total es:

$$Q = \int_0^{t_e} i(t) dt$$

En coulombimetría, se registra la corriente en función del tiempo y el uso, de las ecuaciones anteriores permite calcular la carga total Q , que paso por la celda electroquímica. Una vez conocido el valor de Q , se puede determinar los moles del analito electrolizado [117].

Para obtener un valor exacto de N , toda la corriente debe usarse para oxidar o reducir el analito.

En otras palabras, la coulombimetría requiere una eficiencia de corriente del 100%. es decir, cada faraday de electricidad debe causar el cambio químico en el analito equivalente a un mol de electrones.

La forma más fácil de garantizar una eficiencia de corriente del 100% es mantener el electrodo de trabajo a un potencial constante, elegido de modo que el analito reaccione completamente sin oxidar o reducir simultáneamente una especie que interfiere. A medida que avanza la electrólisis, la concentración del analito disminuye, al igual que la corriente.

El perfil de corriente versus tiempo resultante para la coulombimetría de potencial controlado se muestra en la figura 5.14.

La integración del área bajo la curva, aplicando la ecuación anterior de $t = 0$ a $t = t_e$ da la carga total.

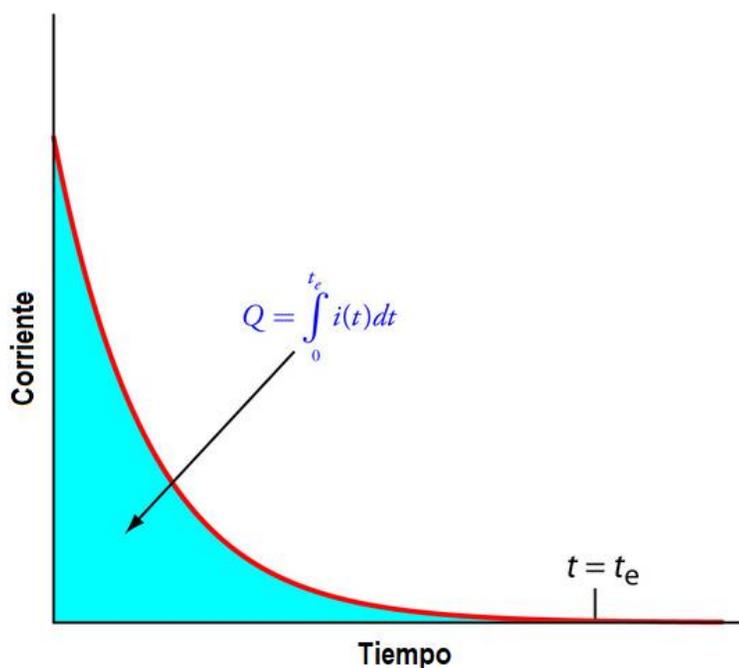


Figura 5.14. Corriente versus tiempo para un análisis coulombimétrico de potencial controlado. La corriente medida se muestra mediante la curva roja. El área integrada debajo de la curva, que se muestra en azul, es la carga total [117b]

En la coulombimetría de potencial controlado, como se muestra en la figura 5.14, la corriente disminuye con el tiempo. Como resultado, la velocidad de electrólisis a medida que pasa el tiempo se vuelve más lenta, debido a que la corriente disminuye con el tiempo (al inicio del capítulo se dijo que la corriente es una medida de la velocidad del proceso electroquímico que se lleve a cabo). Por lo que una electrólisis exhaustiva del analito puede requerir mucho tiempo.

Debido a que el tiempo es una consideración importante al elegir y diseñar el método coulombimétrico, se deben considerar los factores que afectan el tiempo de análisis [117b].

El cambio en la corriente en función del tiempo observado en la figura 5.14 se puede aproximar por una disminución exponencial; así, la corriente en el tiempo t es:

$$i = i_0 e^{-kt}$$

donde i_0 es la corriente en $t = 0$ y k es una constante de velocidad que es directamente proporcional al área del electrodo de trabajo y a la velocidad de agitación, y que es inversamente proporcional al volumen de solución [117b].

Para una electrólisis exhaustiva en la que oxida o reduce el 99.99% del analito, la corriente al final del análisis, t_e , es $i \leq 0,0001i_0$. Si se sustituye esta relación en la ecuación anterior, se tiene que:

$$t_e = -\frac{1}{k} \cdot \ln(0,0001) = \frac{9,21}{k}$$

A partir de esta ecuación, vemos que un valor mayor para k reduce el tiempo de análisis [117b]. Por esta razón, generalmente al realizar un análisis coulombimétrico de potencial controlado se emplea una celda electroquímica de tres electrodos, como la indicada en la figura 5.7B, de pequeño volumen, utilizando un electrodo con una gran área de superficie y el análisis se lleva a cabo con una alta velocidad de agitación [117b].

Una electrólisis cuantitativa generalmente requiere aproximadamente 30-60 min, aunque son posibles tiempos más cortos o largos.

C) Electrogravimetría

Desde finales del siglo XIX se ha utilizado la precipitación electrolítica para la determinación gravimétrica de metales. En la mayoría de los análisis, el metal se deposita sobre un cátodo de Pt de peso conocido y se determina el aumento en la

masa. Una excepción importante a este procedimiento es la deposición anódica de Pb, en forma de dióxido de Pb sobre Pt y la de cloruro, en forma de cloruro de Ag, sobre Ag.

Si el producto de la coulombimetría de potencial controlado forma un depósito en el electrodo de trabajo, entonces podemos usar el cambio en la masa del electrodo como señal analítica.

Por ejemplo, al aplicar un potencial que reduzca Cu^{+2} a Cu (metálico) en un electrodo de trabajo de Pt, la diferencia en la masa del electrodo antes y después de la electrólisis es una medición directa de la cantidad de cobre en la muestra.

Generalmente se suele llamar a una técnica analítica que utiliza la masa como señal una técnica gravimétrica. Por lo tanto, al método de potencial controlado por medio del cual se forma un depósito sobre la superficie del electrodo de trabajo, se le llama electrogravimetría.

Como vimos en el capítulo sobre métodos clásicos o químicos, en la actualidad la electrogravimetría tiene una variedad de aplicaciones [118-121]. Este método es una herramienta muy útil para separar y determinar especies metálicas que tengan potenciales estándar que difieran en sólo unas décimas de voltio. Por ejemplo, se puede aplicar para determinar: Cu, Bi, Pb, Zn y Sn en mezclas, en donde los metales se van depositando en un cátodo de Pt de peso conocido [120, 121].

Para separar especies químicas con potenciales de electrodo que difieren en solo unas décimas de volt, se emplea un sistema de tres electrodos como el que se muestra en la figura 5.15.

El instrumento de potencial controlado que se muestra en dicha figura está conformado por dos circuitos eléctricos que comparten un electrodo común: el electrodo de trabajo donde el analito es depositado.

El circuito de electrólisis consiste en una fuente de cd, un potenciómetro (ACB, en el diagrama) que permite que el voltaje aplicado entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo sea variado continuamente, y un amperímetro o medidor de corriente [1a, 121].

El circuito de control está conformado por un electrodo de referencia (normalmente un ecs), un voltímetro digital de alta resistencia y el electrodo de trabajo.

La resistencia eléctrica del circuito de control es tan grande que el circuito de electrólisis suministra en esencia toda la corriente necesaria para la electrólisis.

El circuito de control monitorea continuamente el voltaje entre el electrodo de trabajo y el de referencia, y los mantiene a un valor controlado.

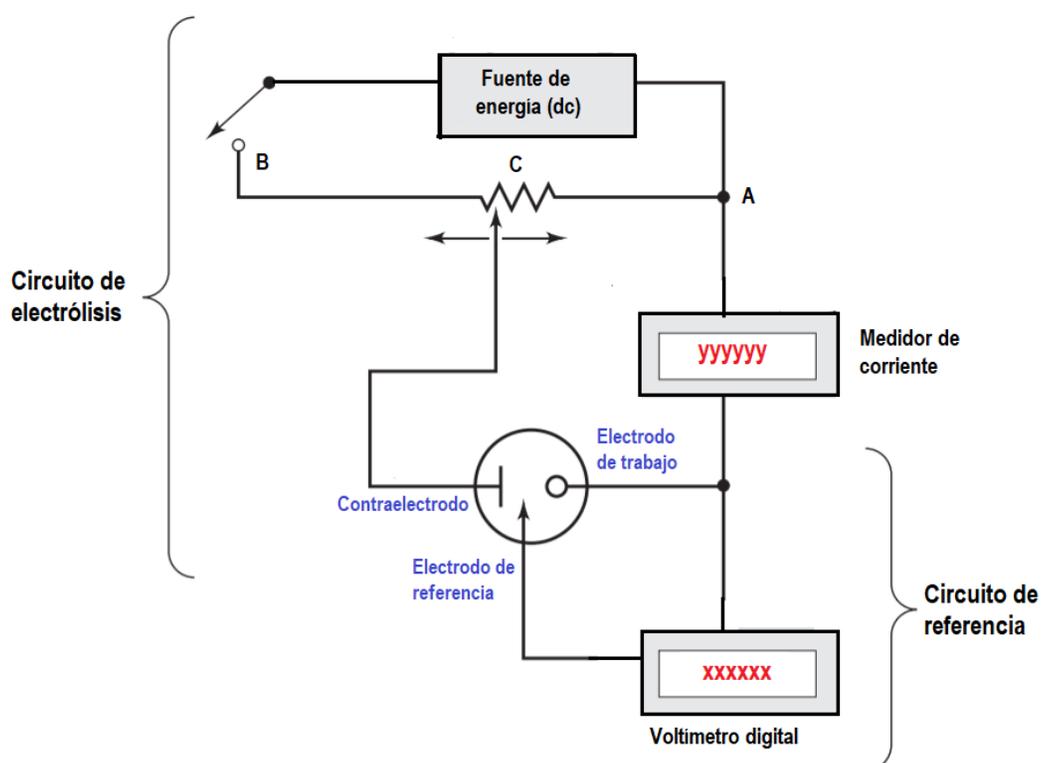


Figura 5.15. Aparato para electrólisis de potencial controlado [Del autor]

Las electrólisis de potencial controlado modernas se realizan con instrumentos llamados potenciostatos, los cuales mantienen, de modo automático, el potencial del electrodo de trabajo a un valor controlado con respecto al electrodo de referencia.

Las celdas de electrólisis son similares a aquella mostrada en la figura 5.7B. Normalmente, se utilizan vasos de precipitados altos y disoluciones que son agitadas de modo mecánico para minimizar la polarización por concentración. El ánodo suele ponerse en rotación para que haga la función de un agitador mecánico.

El electrodo de trabajo es por lo general una rejilla metálica cilíndrica, como se muestra en la figura 5.7B. Los electrodos suelen ser fabricados de platino, aunque también se utiliza en ocasiones cobre, latón y otros metales.

Algunos metales, como el bismuto, zinc y galio, no pueden ser depositados directamente sobre el platino sin causar daño permanente al electrodo. Debido a esta incompatibilidad, se deposita un recubrimiento protector de cobre sobre el electrodo de platino antes de electrolizar estos metales.

5.4.2.2. Métodos electroquímicos dinámicos a potencial variable

Los métodos electroquímicos dinámicos a potencial variable se denominan métodos polarográficos o voltamperométricos [122-132].

Históricamente, el campo de la voltamperometría se desarrolló a partir de la polarografía, un tipo particular de voltamperometría que fue desarrollado por el químico checoslovaco Jaroslav Heyrovsky [122] a principios de la década de 1920, haciendo uso un electrodo de trabajo de mercurio goteante.

El término voltamperometría se refiere a un grupo de métodos electroanalíticos a través de los cuales se adquiere información del analito al medir

la corriente en una celda electroquímica en función del potencial aplicado, empleando un electrodo de trabajo sólido. Esta información se obtiene en condiciones que promueven la polarización del electrodo de trabajo en contraste, con las mediciones potenciométricas que se hacen a corrientes que se aproximan a cero, en las cuales la polarización es nula [126].

La voltamperometría difiere de la coulombimetría en que en esta última las mediciones se toman de tal manera que se minimizan o se compensan los efectos de la polarización por concentración. Más aún, en voltamperometría hay un consumo mínimo de analito, mientras que en la coulombimetría todo el analito se convierte a otro estado [127].

Al grafico que obtiene de corriente versus potencial una vez que el electrodo de trabajo es excitado a través de un potencial variable se le denomina voltamperograma. Las formas del voltamperograma obtenido dependerá de una serie de factores, tales como: la velocidad de transferencia electrónica de la reacción, la reactividad química de las especies electroactivas y la velocidad de barrido de potencial aplicada (figura 5.16):

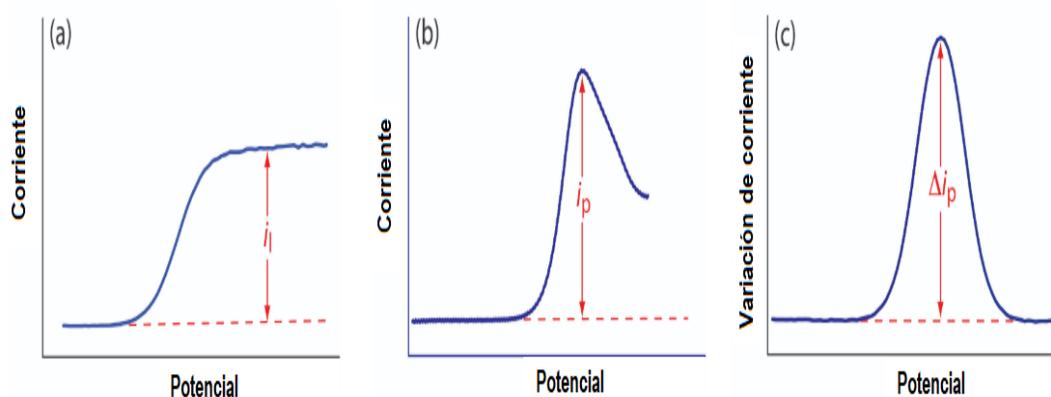


Figura 11.15. Las tres formas comunes para voltamperogramas.

La línea discontinua muestra la corriente residual [128]

La polarografía es un método electroquímico que proporciona información cualitativa y cuantitativa de sustancias electro-reducibles y electro-oxidables, basado en la medición del flujo de corriente resultante de la electrólisis de una solución en un electrodo de gota de mercurio, en función del voltaje aplicado. El intervalo de concentraciones para las sustancias que se analizan es de 10^{-2} a 10^{-5} . Esta medición puede realizarse por polarografía de corriente directa o de pulsos

Desde hace 50 años, la voltamperometría es ampliamente utilizada por químicos inorgánicos, fisicoquímicos y bioquímicos para llevar a cabo estudios fundamentales sobre procesos de oxidación y reducción en varios medios, procesos de adsorción en superficies y mecanismos de transferencia de electrones en las superficies de electrodos modificados químicamente [124-134].

Los distintos métodos polarográficos y voltamperométricos que existen se diferencian básicamente entre sí en la naturaleza del electrodo (polarográficos si el electrodo de trabajo es una gota de mercurio y voltamperométricos si es un electrodo sólido) y en la función potencial que se aplica al electrodo.

Cuando se emplean electrodos sólidos, estos métodos son:

- A) Voltamperometría de Barrido Lineal
- B) Voltamperometría hidrodinámica
- C) Voltamperometría Cíclica
- D) Voltamperometría de Pulso Normal
- E) Voltamperometría de Pulso Diferencial
- F) Voltamperometría de Onda Cuadrada
- G) Voltamperometría de Preconcentración y Redisolución

La elección de qué método voltamperométrico usar depende de las características de la muestra, incluida la concentración esperada del analito y la ubicación de la muestra.

La figura 5.17, muestra los componentes de un aparato para llevar a cabo mediciones voltamperométricas:

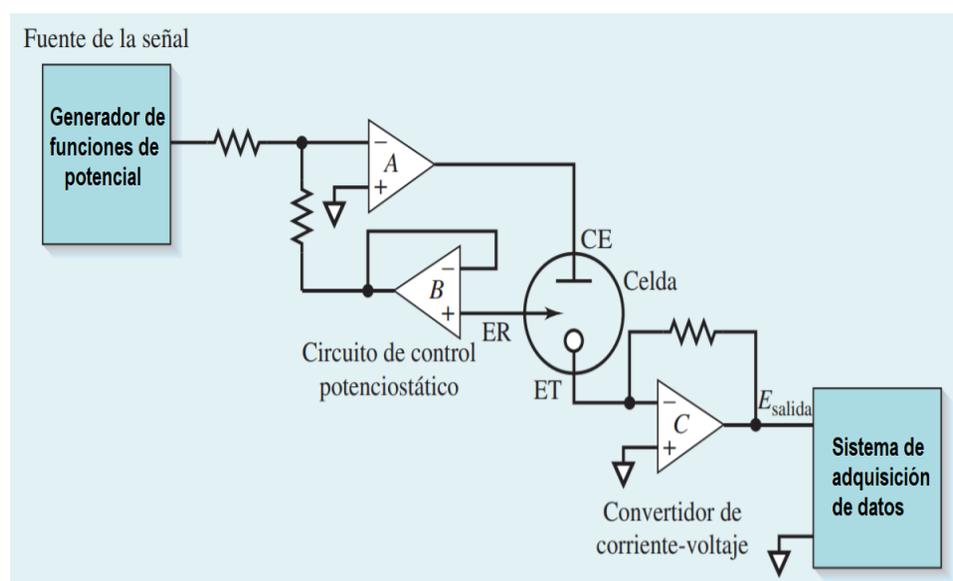


Figura 5.17. Componentes de un aparato para llevar a cabo mediciones voltamperométricas: Potenciostato con amplificador operacional; Celda de tres electrodos: un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) y un contraelectrodo (CE)

A) Voltamperometría de Barrido Lineal

Esta técnica consiste en la aplicación al electrodo de trabajo de una señal de excitación de potencial que varía linealmente en función de un tiempo determinado a partir de un potencial E_1 hasta un potencial E_2 [135-144]. En cada momento, el potencial aplicado responde a la siguiente ecuación:

$$E = E_1 + vt$$

donde v es la velocidad de barrido del potencial con el tiempo, dE/dt . La figura 5.18, muestra la señal de excitación que se le aplica al electrodo de trabajo y la respuesta que se obtiene (voltamperograma) cuando se aplica el método de Voltamperometría de barrido lineal:

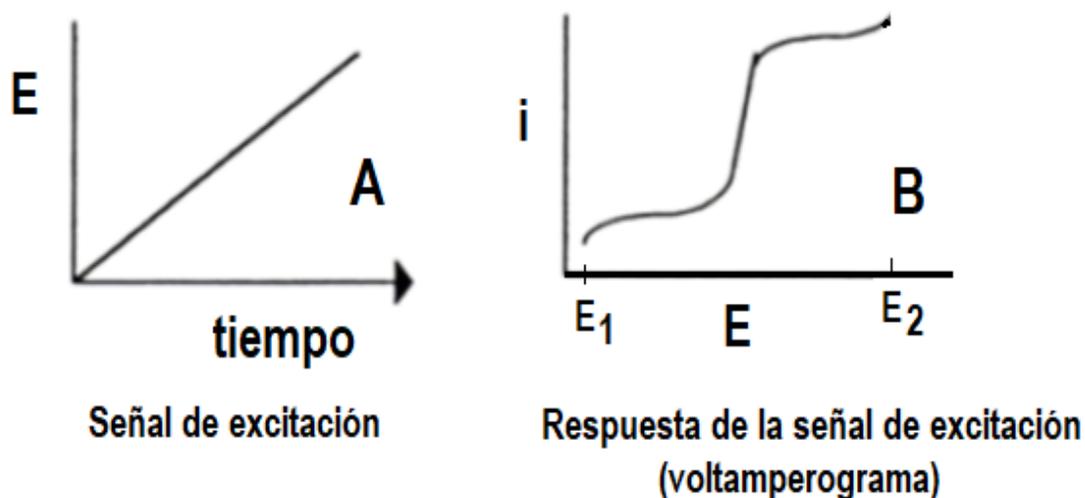


Figura 5.18. Método de Voltamperometría de Barrido Lineal: A) Señal de excitación al electrodo de trabajo y B) Respuesta del electrodo de trabajo al aplicar la señal en A en una solución electrolítica donde está presente el analito (especie electroactiva) [Del autor]

Cuando se aplica esta técnica, un incremento en la velocidad de barrido produce un incremento en la corriente faradaica que se registra, lo que permite un incremento de la relación de la señal analítica con respecto a la señal proveniente del ruido electroquímico (figura 5.19). Este comportamiento se explica considerando que el tamaño de la capa difusa cambia al variar el tiempo en que transcurre un barrido de potencial.

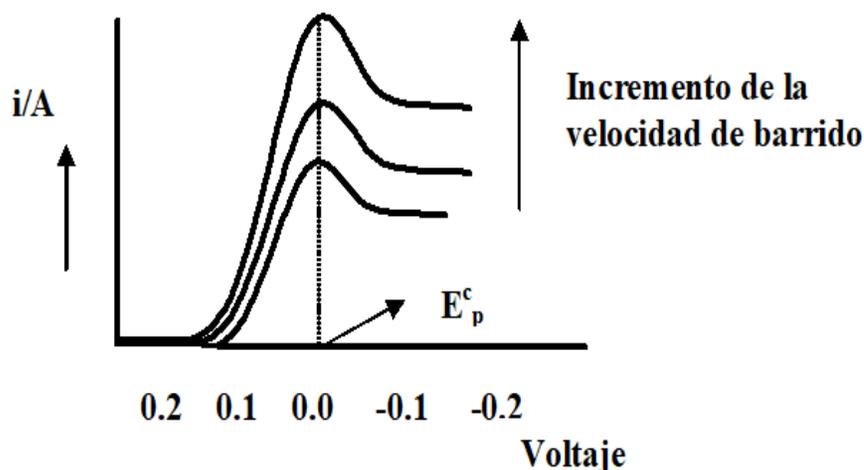


Figura 5.19. Familia de voltamperogramas obtenidos al aumentar la velocidad de barrido empleando el método de Voltamperometría de barrido lineal [Del autor]

Mientras más lento sea el barrido de potencial, mayor será la capa difusa y, por consiguiente, el flujo hacia la superficie del electrodo será considerablemente más pequeño que el que se produce cuando la velocidad de barrido de potencial es mucho más rápida. Como la corriente es proporcional al flujo hacia el electrodo, la magnitud de la corriente será más baja, a bajas velocidades de barrido de potencial y más alta, a altas velocidades de barrido de potencial.

Por otro lado, si el potencial de pico (E_p) no se desplaza al variar la velocidad de barrido de potencial, esto es indicativo de que el proceso es controlado por una transferencia electrónica reversible en el cual la cinética de transferencia electrónica es muy rápida.

Si, por el contrario, al variar la velocidad de barrido se desplaza E_p , esto es indicativo de que el proceso de transferencia electrónica es lento y el proceso en sí no es reversible.

A velocidades de barrido lentas, los voltamogramas de barrido lineal generalmente tienen una forma sigmoïdal (figura 5.20). La corriente constante detrás del pronunciado aumento se llama corriente limitante, i_l , debido a que la velocidad a la que el reactivo puede ser llevado a la superficie del electrodo por medio de procesos de transporte de masa limita la corriente.

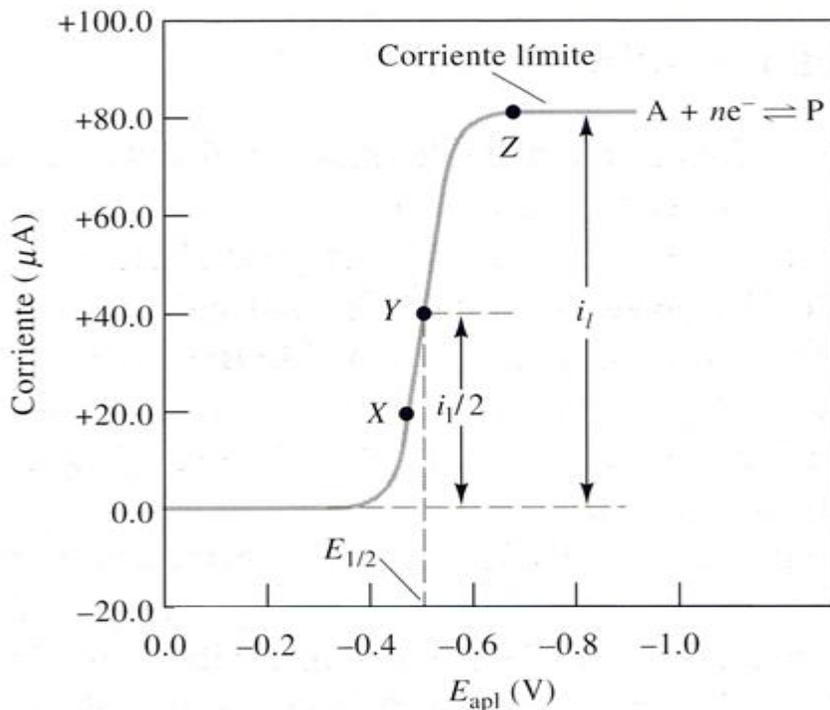


Figura 5.20. Voltamperograma obtenido por Voltamperometría de barrido lineal. Reducción de una especie A (analito) para obtener un producto P a bajas velocidades de barrido [144]

Las corrientes limitantes suelen ser directamente proporcionales a la concentración de reactivo y, por lo tanto, se puede escribir:

$$i_l = KC_A$$

donde C_A es la concentración del analito y K es una constante. La voltamperometría de barrido lineal cuantitativa depende de esta relación.

El potencial al cual la corriente es igual a un medio de la corriente limitante se llama potencial de onda media y está dado por el símbolo $E_{1/2}$.

Después de hacer correcciones para el potencial del electrodo de referencia (0.242 V con un electrodo saturado de calomelanos), el potencial de onda media se relaciona de manera cercana con el potencial estándar para la semirreacción, aunque usualmente no son idénticos.

Los potenciales de onda media pueden ser útiles para la identificación de los componentes de una disolución.

El método de Voltamperometría de barrido lineal se emplea para el estudio de una gran variedad de reacciones electroquímicas irreversibles.

B) Voltamperometría hidrodinámica

Se conoce que en la polarografía se obtiene una corriente limitante porque a medida que cada gota de mercurio cae al fondo de la celda electroquímica, la solución se agita.

Si se reemplaza la gota de mercurio con un electrodo sólido, la forma de seguir obteniendo una corriente limitante reproducible consiste en agitar mecánicamente la solución durante el análisis, ya sea:

- Usando una barra para agitar la solución manteniendo el electrodo de trabajo fijo (figura 5.21A).
- Rotando el electrodo de trabajo a una velocidad alta y constante en la disolución para producir la agitación (figura 5.21B)
- Pasando la disolución del analito a través de un tubo acoplado que contenga al electrodo de trabajo, (figura 5.21C).

A este proceso de medición de la corriente en función del potencial en un electrodo sólido mientras se agita la solución se denomina voltamperometría hidrodinámica [145-149].

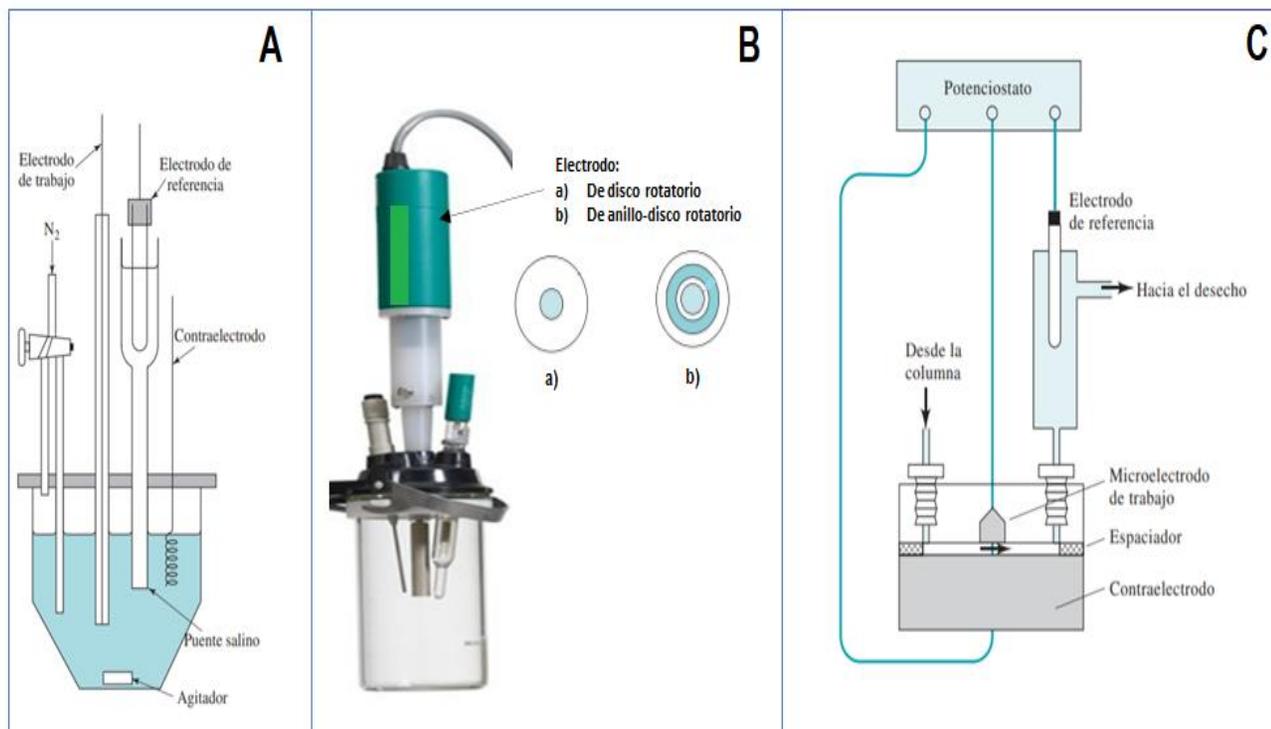


Figura 5.21. Formas de aplicación de la voltamperometría hidrodinámica [145a, 145b, 145c]

Debido a que la voltamperometría hidrodinámica no se limita a los electrodos de Hg, es útil para analitos que sufren oxidación o reducción a potenciales más positivos.

La voltamperometría hidrodinámica es ampliamente utilizada para la detección y determinación de compuestos oxidables o reducibles, o de iones que se han separado por cromatografía líquida o que han sido producidos por métodos de inyección de flujo [146, 147].

La aplicación de la voltamperometría hidrodinámica haciendo uso de electrodos de disco rotatorio ha provocado un creciente interés en los últimos años debido a su utilidad para llevar a cabo estudios analíticos fundamentales y cuantitativos [148, 149].

C) Voltamperometría Cíclica

Este método consiste en la aplicación al electrodo de trabajo en una disolución no agitada, de un potencial que varía linealmente en función de un tiempo determinado a partir de un potencial E_1 hasta un potencial E_2 donde el barrido de potencial se revierte hasta alcanzar nuevamente el valor de E_1 [150-165].

La Figura 5.22, muestra la función de potencial (diente de sierra o triangular) en función del tiempo que se le aplica al electrodo de trabajo en la celda electroquímica y la respuesta que se obtiene de dicho electrodo cuando se usa la técnica de Voltamperometría Cíclica (VC).

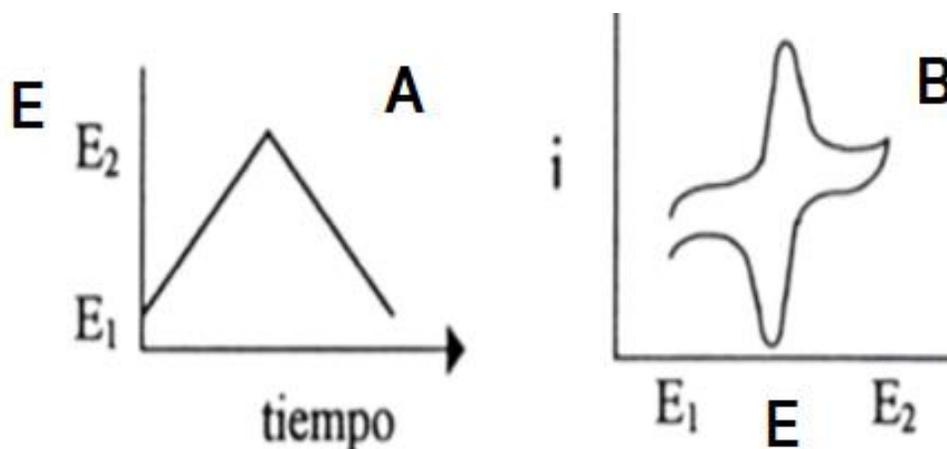


Figura 5.22. Método de Voltamperometría Cíclica: A) Señal de excitación al electrodo de trabajo y B) Respuesta del electrodo de trabajo al aplicar la señal en A en una solución electrolítica donde está presente el analito (especie electroactiva) [Del autor]

La forma exacta de estas curvas depende del tipo de proceso que tiene lugar en el electrodo de trabajo. Al aplicar esta técnica, por ejemplo, las especies formadas por oxidación en el primer barrido de potencial entre E_1 y E_2 pueden ser reducidas en el segundo barrido de potencial entre E_2 y E_1 .

Esta técnica suele utilizarse como previa en cualquier estudio electroquímico, ya que ofrece una primera información acerca del proceso que se desea investigar en la superficie del electrodo de trabajo [150-154].

En química orgánica e inorgánica, suele utilizarse como primera técnica seleccionada para explorar sistemas que posiblemente contienen especies electroactivas. Por ejemplo, la VC se utiliza comúnmente para estudiar el comportamiento de electrodos modificados y de nuevos materiales sospechosos de ser electroactivos.

Es una herramienta para estudios fundamentales y de diagnóstico que proporcionan información cualitativa sobre procesos electroquímicos bajo diversas condiciones [155-170].

Permite conocer sobre el estado de limpieza o no del electrodo, así como de la superficie real que ofrece el electrodo al proceso electroquímico que se desarrolla en él.

La figura 5.24 muestra las respuestas características que se deben obtener con electrodos de platino, oro y carbón vitreo en soluciones electrolíticas en donde está ausente el analito:

Cada uno de estos voltamperogramas es indicativo de que el electrodo respectivo está completamente limpio y funcionando bien para su uso en experimentos posteriores.

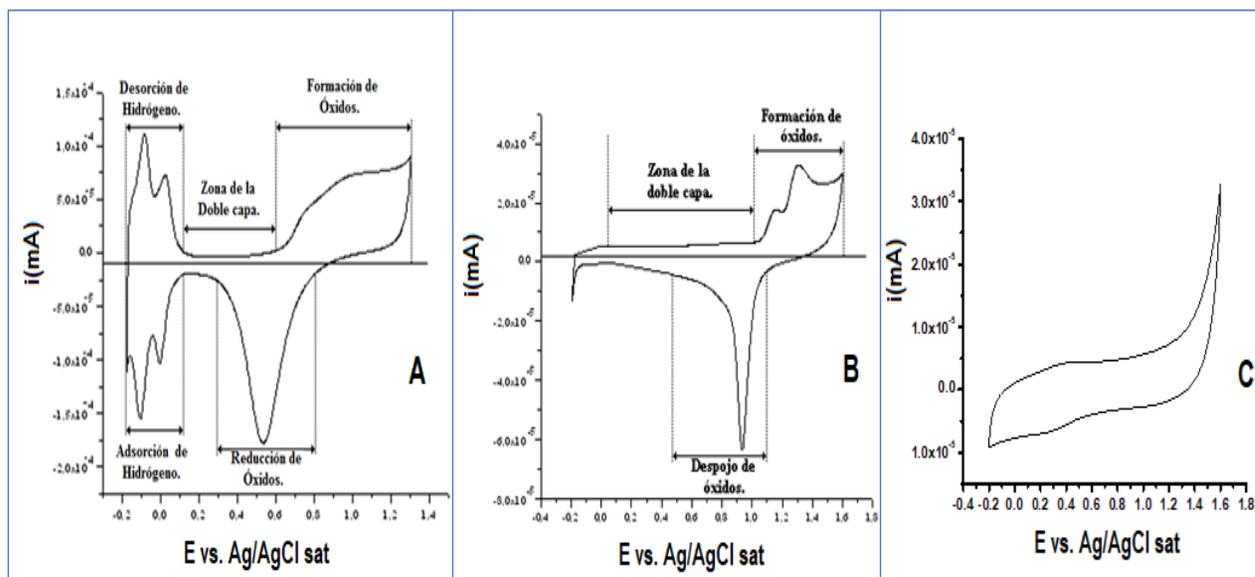


Figura 5.24. A) VC con un electrodo de Pt policristalino; B) VC con un electrodo de Au policristalino; C) VC con un electrodo de carbón vitreo (CV). En 0,5M H₂SO₄ saturado con N₂; 100 mVs⁻¹ a 25°C [Del autor]

Los electrodos de platino se utilizan comúnmente en VC. Para potenciales negativos, se pueden utilizar electrodos de película de mercurio. Otros materiales muy populares para la fabricación de electrodos de trabajo incluyen carbono vidriado, pasta de carbono, grafito, oro, diamante y recientemente nanotubos de carbono.

El método de VC, permite conocer sobre la reversibilidad del proceso electroquímico, Figura 5.25, es decir, si la cinética de la transferencia electrónica en la reacción que se lleva en la superficie del electrodo es tan rápida que el potencial del electrodo de trabajo cumple con la Ecuación de Nerst y sobre la estabilidad del analito en los diferentes estados de oxidación en que se puede presentar en el proceso electroquímico. Es por lo que esta técnica es utilizada ampliamente en la

caracterización de sistemas redox y en estudios mecanísticos de procesos electroquímicos.

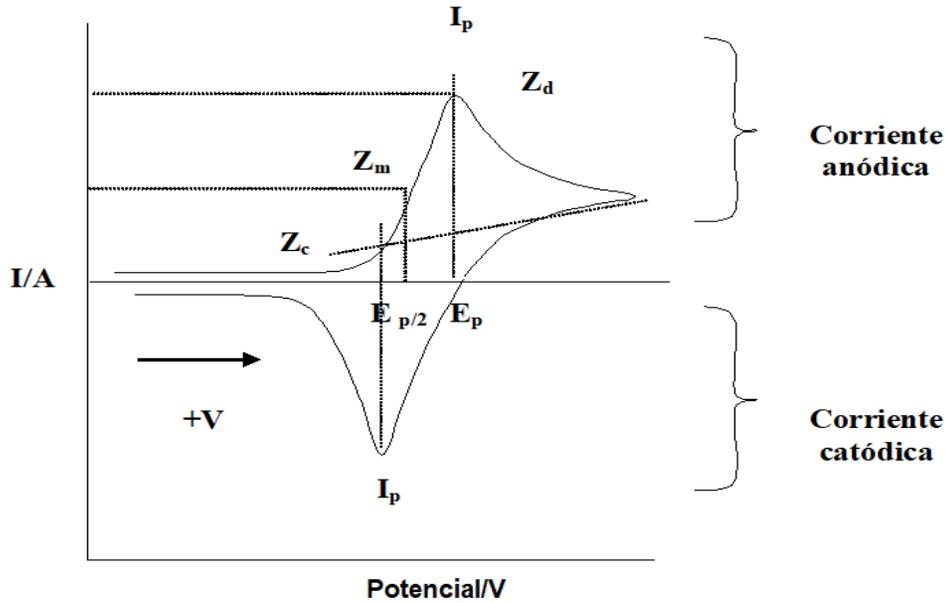


Figura 5.25. Voltamperograma cíclico para una reacción reversible [Del autor]

En la figura 5.25, se puede apreciar un voltamograma cíclico para una reacción reversible, donde se identifica una corriente de pico anódico y una corriente de pico catódico (I_{pa} y I_{pc}) y los potenciales a los cuales se observan esos máximos de corriente.

Se puede identificar además el potencial al cual la corriente es la mitad de la corriente de pico ($E_{p/2}$) y la diferencia de potencial entre el pico de corriente anódico y el pico de corriente catódico, así como las zonas de control cinético (Z_c), control mixto (Z_m) y control difusional (Z_d).

En un proceso electroquímico reversible I_p es igual a:

$$I_p = 2,69 \times 10^5 n^{3/2} A D_o^{1/2} C_o \nu^{1/2}$$

El cociente entre las corrientes de pico anódico y una corriente de pico catódico (I_{pa}/I_{pc}) tiende a hacer igual a 1 y la diferencia de potencial entre E_p y de $E_{p/2}$ es igual a 59 mV para un número de electrones transferidos igual a 1. Además, el valor absoluto de la corriente de pico aumenta con $D^{1/2}$ pero de manera proporcional y el potencial de pico es independiente de la velocidad de barrido y el ancho de banda de un pico es aproximadamente $2(57/n)$ mV.

Mientras que en un proceso electroquímico cuasi-reversible el cociente entre las corrientes de pico anódico y una corriente de pico catódico (I_{pa}/I_{pc}) tiende a hacer igual a 1 cuando $\alpha_A = \alpha_C = 0,5$ y la diferencia de potencial entre E_p y de $E_{p/2}$ es mayor a 59 mV para un número de electrones transferidos igual a 1 y tiende a aumentar al incrementarse la velocidad de barrido. Además, E_p^c se desplaza hacia valores más negativos cuando incrementa la velocidad de barrido.

En cambio, en proceso electroquímico irreversible I_p es igual a:

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n (\alpha_c n_\alpha)^{1/2} A D_o^{1/2} C_o \nu^{1/2}$$

y:

$$\Delta E = E_p - E_{p/2} = \frac{48}{\alpha_c n_\alpha} \text{ mV}$$

Los voltamogramas cíclicos revelan la presencia de intermediarios en reacciones de oxidación/reducción: por ejemplo, la figura 5.26, muestra el voltamperograma de la reducción del paratión [150], obtenido al aplicar inicialmente un potencial de 0.0 V y no a +0.3 V [150].

Se pueden observar tres picos. El primero es el pico catódico (A), atribuido a la reducción del paratión a 1 V a un derivado de la hidroxilamina, el cual se oxida

luego a 0,15 V (pico B), dando origen a derivado nitroso, el cual luego se reduce a hidroxilamina a 0,1V (pico C). Los voltamogramas cíclicos para muestras auténticas de los dos intermediarios confirmaron la identidad de los compuestos responsables de los picos B y C [151].

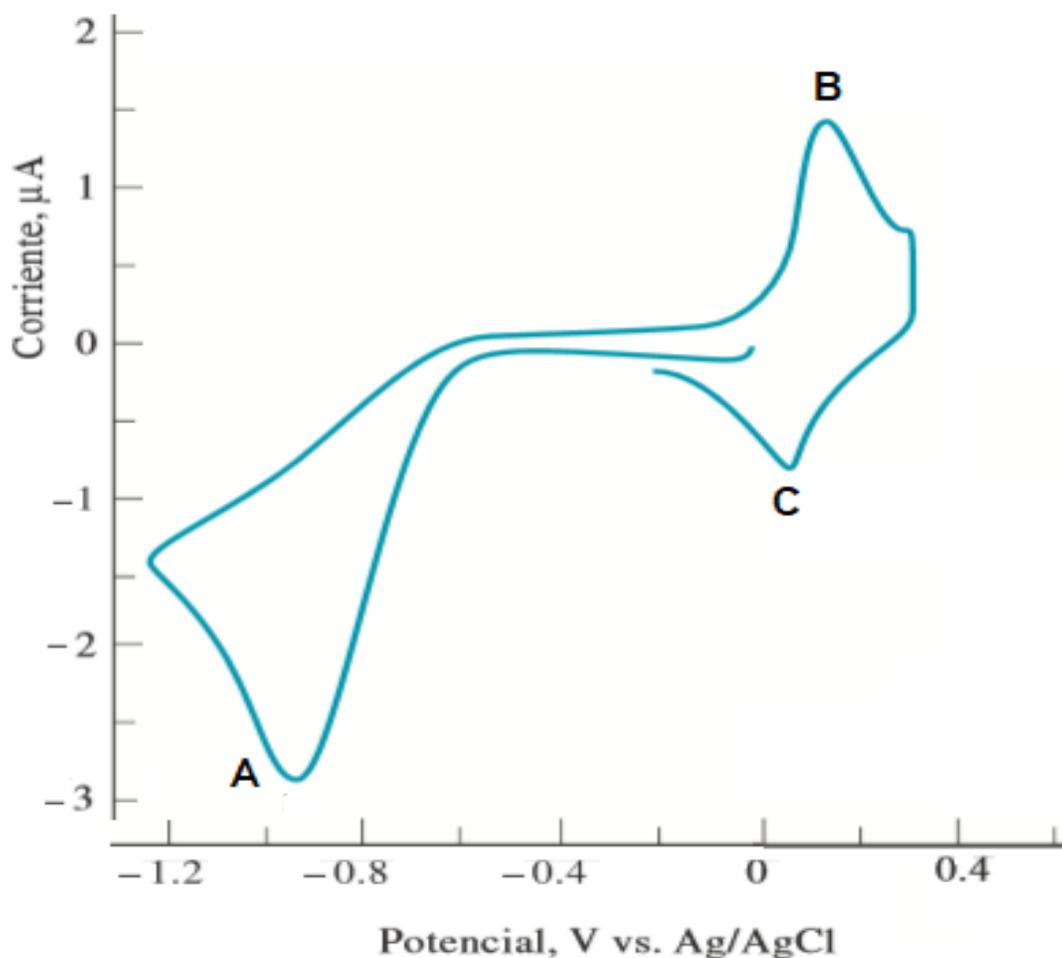


Figura 5.26. Voltamograma cíclico del insecticida paratión en una disolución amortiguadora a pH 5 de acetato de sodio 0,5 M en etanol al 50%. Electrodo de gota colgante de mercurio. Velocidad de barrido: 200 mV/s [150].

Cuando se lleva a cabo un proceso de deposición de metales sobre otras fases electródicas diferentes al metal que se está depositando a partir de soluciones diluidas del mismo, el voltamograma que se registra presenta ciertas características típicas de dicho proceso de deposición (Figura 5.27). Se observa en el barrido de regreso un cruzamiento de la curva con la obtenida en el barrido directo y un pico reverso bastante pronunciado y simétrico, el cual es atribuido a que el material que está reaccionando está depositado sobre la superficie del electrodo y, por tanto, no necesita difundir hacia la superficie del electrodo para reaccionar.

Por otro lado, el cruzamiento de las curvas que se obtienen durante el barrido directo y el barrido inverso se debe a que la formación estable de núcleos del metal que se está depositando sobre una superficie electródica distinta a éste requiere de un potencial más negativo (sobrepotencial de nucleación) que el requerido para reducir los cationes M^{+n} .

Esto quiere decir que el potencial es más negativo para depositar un metal sobre una superficie distinta que el potencial que se requiere para depositar dicho metal sobre su superficie.

Por supuesto, cuando se produce el barrido inverso, el cruzamiento de las curvas, tanto catódica como anódica, se produce porque ocurre redisolución del metal al potencial de equilibrio M/M^{n+} .

Al pico reverso se le suele llamar pico de redisolución, y el área bajo dicho pico, corresponde a la cantidad de material depositado sobre la superficie del electrodo durante el barrido directo de potencial.

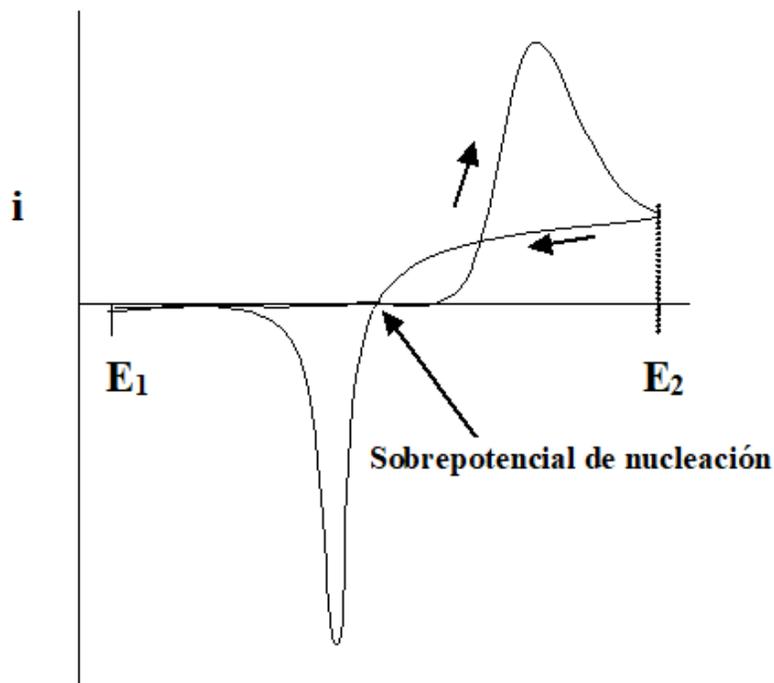


Figura 5.27. Voltamograma cíclico característico de la deposición de un metal donde se exhibe un sobrepotencial de nucleación [86]

El análisis de las curvas voltamperométricas obtenidas bajo determinadas condiciones experimentales permiten suministrar información valiosa acerca:

I) Del proceso electroquímico que se desarrolla en la interfase electrodo-solución:

Ejemplo 1: De una familia de voltamogramas a diferentes velocidades de barrido (v) para un proceso simple de transferencia electrónica con control difusional, no acoplado a ninguna etapa química la relación entre $I_p/v^{1/2}$, debe ser independiente de la velocidad de barrido:

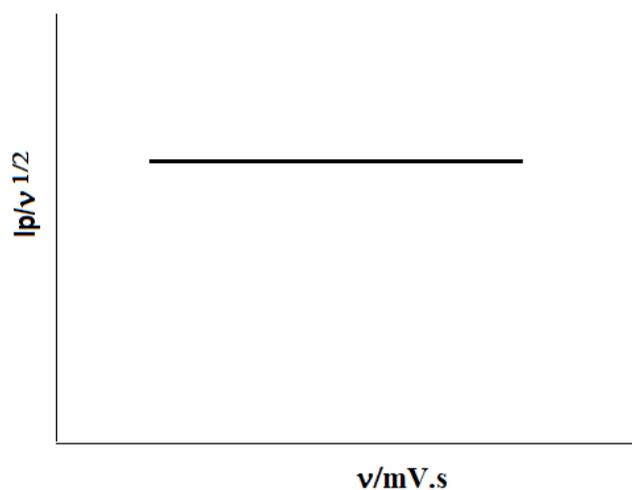
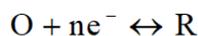
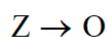


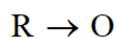
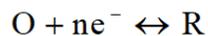
Figura 5.27. Comportamiento de $I_p/v^{1/2}$ vs. v para un proceso simple de transferencia electrónica con control difusional, no acoplado a ninguna etapa química

Ejemplo 2: Si existe una reacción química acoplada a un proceso de transferencia electrónica (Mecanismo QE) [151]:



se tiene que, $I_{pc}/v^{1/2}$ disminuye cuando la velocidad de barrido de potencial aumenta (v), I_{pa}/I_{pc} aumenta con v y es siempre más grande o igual a la unidad.

Ejemplo 3: Si existe un proceso de transferencia electrónica acoplado a una reacción química (Mecanismo EQ) [151]:



se tiene que, I_{pa}/I_{pc} es menor que la unidad y tiende a ser igual a la unidad cuando se aumenta v , $I_{pc}/v^{1/2}$ disminuye ligeramente cuando la velocidad de barrido de

potencial aumenta (v) y E_{pc} se desplaza hacia valores más negativos cuando incrementa v y en la zona de control cinético se desplaza $30/n$ mV por cada potencia de 10 que se incrementa v .

Ejemplo 4: Si existe una reacción química acoplada a dos procesos de transferencia electrónica al graficar la relación $I_p/v^{1/2}$ vs. v , se debe obtener el siguiente comportamiento:

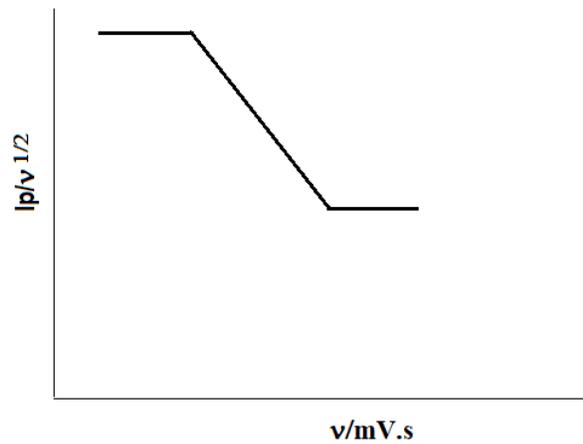
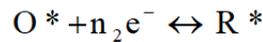
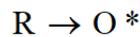
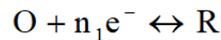


Figura 5.28. Comportamiento de $I_p/v^{1/2}$ vs Velocidad de barrido (v) cuando existe una reacción química acoplada a dos procesos de transferencia electrónica

Este comportamiento es típico de procesos electroquímicos que siguen un mecanismo EQE:



Para procesos electroquímicos que siguen un mecanismo EQE [152], se tiene que: $I_{pc}/v^{1/2}$ varía con v y alcanza un valor límite a valores bajos y altos de v , se cumple que $I_{pc}/v^{1/2}$, a valores bajos de v es mayor que $I_{pc}/v^{1/2}$ a valores altos de v y I_{pa}/I_{pc} aumenta con v y tiende a ser igual a la unidad a altas valores de v .

II) Del comportamiento electroquímico de especie adsorbidas sobre la superficie electródica

Cuando las especies electroactivas O y R están adsorbidas en la superficie del electrodo en el intervalo de potencial aplicado, el análisis electroquímico del proceso no contempla los efectos de transporte de masas, lo cual hace su interpretación y estudio más fácil. Bajo estas condiciones los picos que se observan en el respectivo voltamograma son simétricos.

Las Figuras 5.29a y 5.29b muestran los voltamperogramas cíclicos típicos que se obtienen en proceso de adsorción-desorción para un sistema completamente reversible y para un sistema cuasi-reversible:

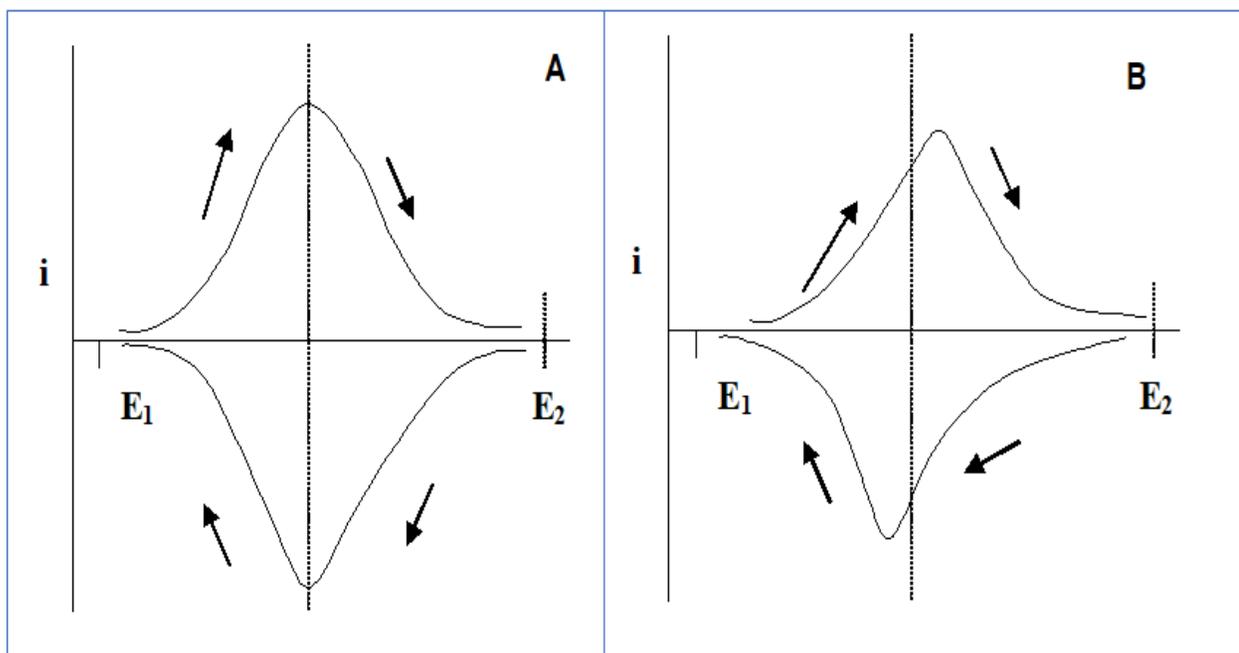


Figura 5.29. Voltamperogramas cíclicos típicos de para un proceso de adsorción-desorción para: A) sistema reversible; B) sistema irreversible

Las cargas asociadas en el proceso anódico y catódico son iguales y los picos son simétricos en un proceso reversible de adsorción, debido a la cantidad fija de la especie electroactiva adsorbida en la superficie del electrodo.

Los valores de I_p , E_p y el ancho del pico de corriente dependen del tipo de isoterma de adsorción que gobierna el proceso y de las fuerzas relativas de adsorción de las especies electroactivas O y R. Por ejemplo, en el caso donde el proceso de adsorción puede ser descrito a través de la isoterma de Langmuir se tiene que $E_{pc} = E_{pa}$, y la densidad de corriente viene dada por la ecuación:

$$I_p^c = \frac{n^2 F^2 \Gamma_o}{RT} v$$

donde Γ_o es el exceso de superficie de O antes de iniciar el barrido. La corriente de pico es proporcional a la velocidad de barrido v . El área bajo el pico catódico se corresponde con la carga asociada con la reducción de la capa adsorbida de O, y esto permite determinar el exceso de superficie de O a través de la ecuación:

$$\Gamma_o = \frac{Q}{nF}$$

En un proceso de adsorción cuasi-reversible, el voltamograma registrado exhibirá un pico reverso, pero ambos picos no serán simétricos y los potenciales de pico no serán iguales. En cambio, si el proceso de adsorción es irreversible no se observará un pico reverso.

III) De procesos de adsorción acoplados durante el proceso de modificación de una superficie electródica con sustancias específicas

La figura 5.30, muestra el comportamiento electroquímico de la superficie electródica a medida que la misma va siendo modificada sucesivamente por la adsorción de una sustancia específica. Estos voltamperogramas permiten evaluar el

progreso de dichas modificaciones sobre la superficie electródica.

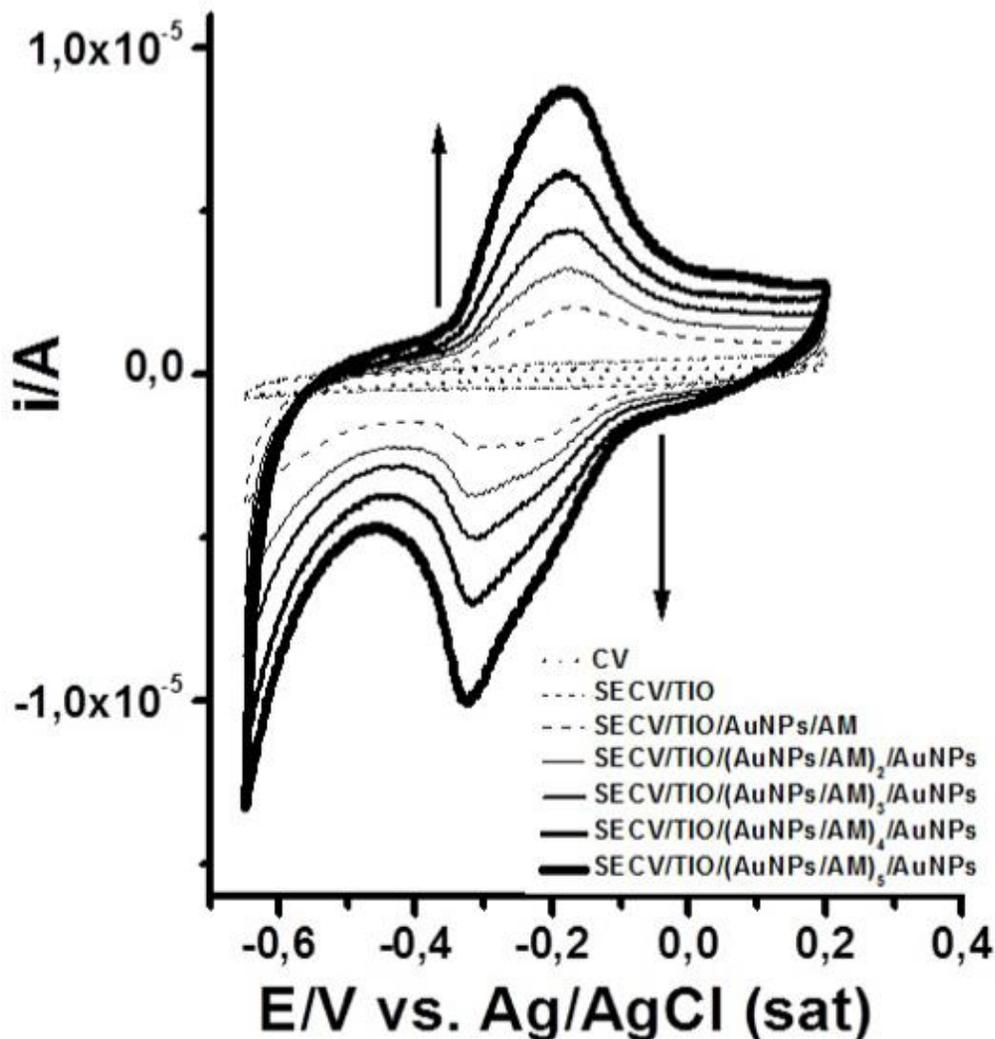


Figura 5.30. Familia de voltamperogramas obtenidos durante el proceso de modificación de un electrodo de carbón vitreo (CV) modificado electroquímicamente inicialmente con tiourea (TIO), luego azul de metileno (AM) y posteriormente con capas intercaladas de nanopartículas de oro (AuNPs) y AM [153a]

IV) De la respuesta electroquímica de un sensor electroquímico.

Por ejemplo, un biosensor electroquímico, en este caso de un inmunosensor, ante la presencia del virus hacer detectado.

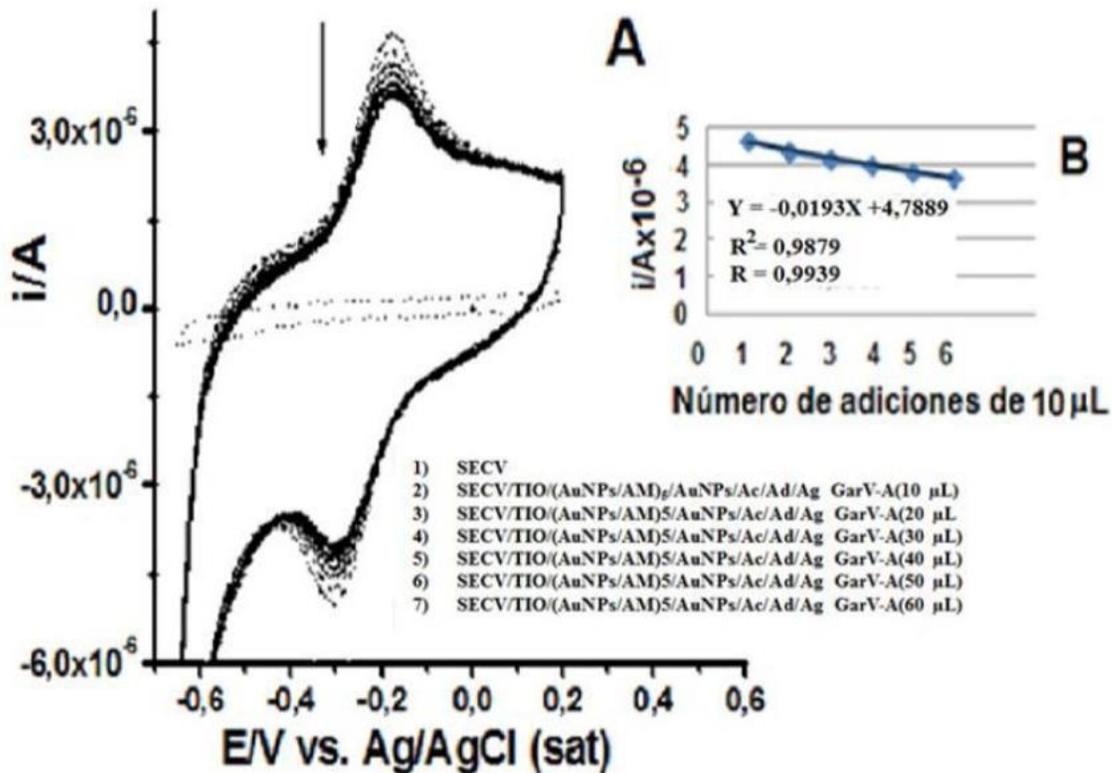


Figura 5.31. A) Respuesta electroquímica del inmunosensor en presencia del virus GarV-A presente en muestras de ajos provenientes del Municipio Bailadores, Edo. Mérida, Venezuela; B) Comportamiento lineal de I_p vs. Número de adiciones de 10 mL de una suspensión de hojas del bulbo de ajos contaminados con el virus GarV-A, [153a]

V) Del comportamiento electroquímico de iones metálicos electrodepositados simultáneamente

Por ejemplo, desde una solución de iones zinc, plomo y mercurio, con un electrodo de carbón vitreo, figura 5.32.

Los iones de zinc, plomo son electrodepositados sobre una película de mercurio la cual también es electrodepositada simultáneamente junto con dichos iones, cuando el barrido de potencial se inicia desde 0,6 V en dirección catódica hasta -1,3 V. Luego estos metales electrodepositados, son despojados durante la reacción de oxidación que experimentan en la dirección anódica.

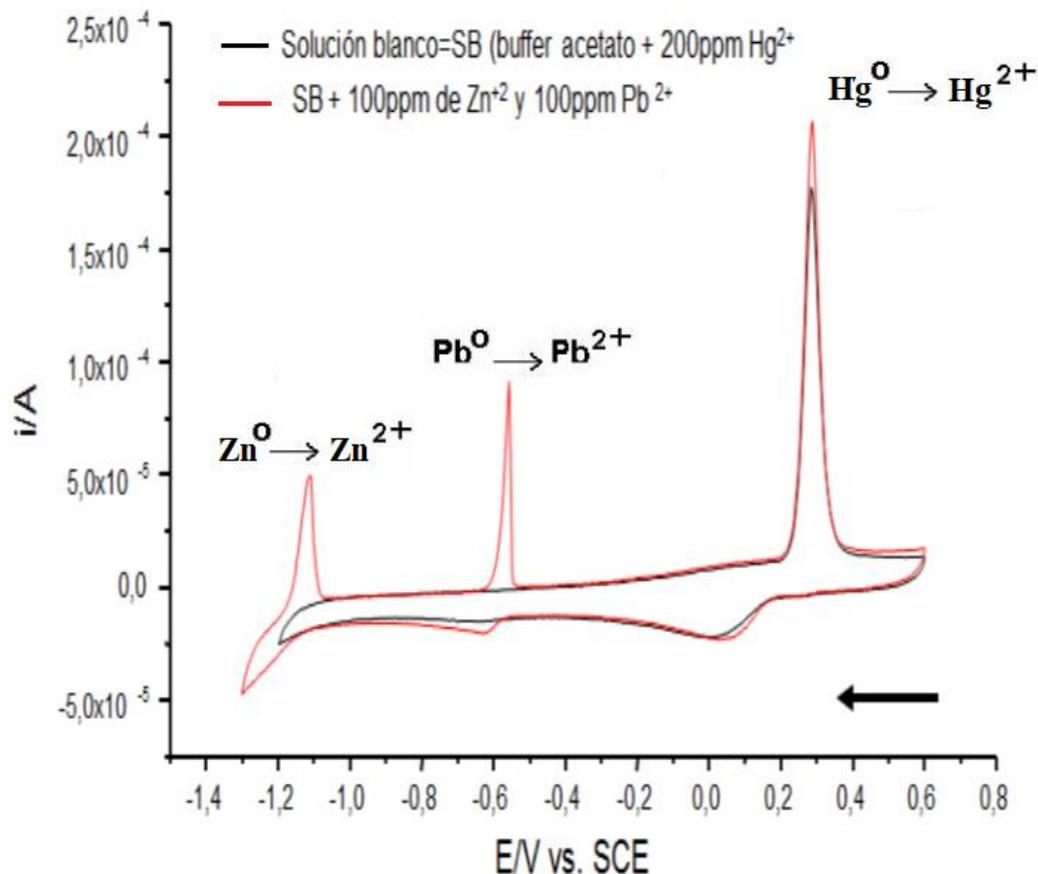


Figura 5.32. Voltamperogramas cíclicos obtenidos ciclando entre 0,6 V y -1,3 V, utilizando un electrodo de disco de carbón vitreo en una solución buffer acetato + 200 ppm de Hg²⁺ (línea negra) y en una solución buffer acetato + 200 ppm Hg²⁺ + 100 ppm Pb²⁺ + 100 ppm Zn²⁺ (línea roja) [Del autor sin publicar]

Cuando en una celda electroquímica se utiliza como electrodo de trabajo un microelectrodo (diámetro entre 0,5 a 50 μm) y se aplica la técnica de Voltamperometría Cíclica, se pueden hacer experimentos a velocidades de barrido de hasta 10^4 Vs^{-1} sin distorsión de las curvas voltamperométricas por efecto de la caída óhmica iR y la corriente de carga de la doble capa.

Este comportamiento, al usar microelectrodos, permite estudiar sistemas en que se desarrollan reacciones químicas a velocidades muy grandes [154-163], y

estudiar además reacciones químicas homogéneas en medios de muy baja conductividad, como, por ejemplo, en benceno o acetonitrilo sin ningún electrolito de soporte¹⁵⁶.

En la actualidad los métodos voltamperométricos de pulso han ido reemplazando a los métodos voltamperométricos clásicos debido a su gran sensibilidad, conveniencia y selectividad [164-174].

Generalmente, las aplicaciones cuantitativas se basan en curvas de calibración en las que las alturas de los picos se grafican en función de la concentración de analito. En algunas instancias, el método de adición de estándares se utiliza en lugar de las curvas de calibración. En cualquier caso, es esencial que la composición de los estándares se parezca lo más posible a la composición de la muestra, tanto en concentración de electrolitos como en pH. Cuando se tiene cuidado en llevar a cabo esta igualación, se pueden conseguir precisiones y exactitudes en el rango de 1 a 3%.

A continuación, se describirán estos métodos voltamperométricos de pulso de manera resumida de acuerdo con la revisión bibliográfica realizada [164-174].

D) Voltamperometría de Pulso Normal (VPN)

A finales de 1960, la voltamperometría de barrido lineal había dejado de ser una herramienta analítica importante en la mayoría de los laboratorios. La razón de esto no fue únicamente la aparición de muchos métodos espectroscópicos más convenientes, sino también las desventajas inherentes del método, entre las cuales están la lentitud, la poca conveniencia de los aparatos empleados y, en particular, los límites pobres de detección. Muchas de estas limitaciones fueron superadas por el desarrollo de métodos de pulso [164-166].

El método de VPN, se basa en aplicar inicialmente un potencial base en el cual no se produce el proceso faradaico de interés sobre la superficie del electrodo y posteriormente variar dicho potencial a través de pulsos cortos en los cuales se incrementa la amplitud de los mismos. La corriente es medida al final de cada pulso, siendo el intervalo entre los pulsos de 2 a 4 segundos.

En la Figura 5.33, se muestra la función de pulsos de potenciales lineales en función del tiempo que se le aplica al electrodo de trabajo en la celda electroquímica y la respuesta del mismo.

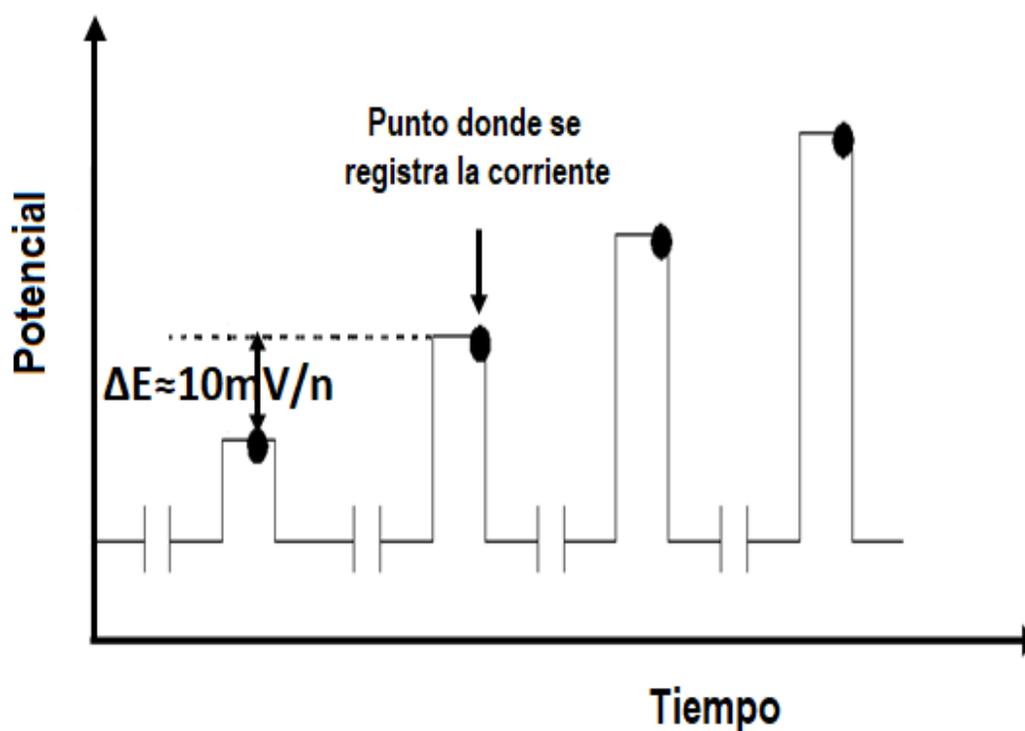


Figura 5.33. Señal de potencial de pulso normal aplicada como señal de excitación al electrodo de trabajo. Método de VPN [Del autor]

Al aplicar esta técnica, el proceso de transferencia electrónica se realiza únicamente durante cada pulso y la aplicación de estos evita que la superficie del electrodo sea bloqueada por los productos que se originan de la reacción electródica [167].

La aplicación de un pulso causa un mayor transporte de masa hacia la superficie del electrodo con respecto al transporte de masa que se origina cuando se emplean técnicas de estado estacionario, una reacción que es reversible en el estado estacionario puede ser cuasi-reversible cuando se aplica el método de VPN y a intervalos de tiempo muy cortos, los efectos debido a reacciones homogéneas acopladas son despreciables.

E) Voltamperometría de Pulso Diferencial (VPD)

Esta técnica es similar a la técnica VPN. Sin embargo, la señal de excitación impuesta al electrodo de trabajo consiste en un tren de pulsos de forma escalonada en el que el potencial inicial que se aplica varía gradualmente con el tiempo (figura 5.34A) y la corriente que se registra en función del tren de pulsos de potencial aplicado es el resultado de la diferencia de las corrientes que se miden antes de la aplicación del pulso (s_1) y al final del pulso (s_2), figura 5.34B.

La diferencia de corriente por pulso (Δi) se registra en función del voltaje de excitación que aumenta de manera lineal. Esto da como resultado una curva diferencial, que consiste en un pico cuya altura es directamente proporcional a la concentración [86, 167].

Para una reacción reversible, el pico de potencial es casi igual al potencial estándar para la semirreacción. La altura o amplitud de cada pulso varía entre 5 y 250 mV, y el ancho de cada pulso se mantiene, por lo general, constante en función a un tiempo determinado entre 3 a 1000 ms.

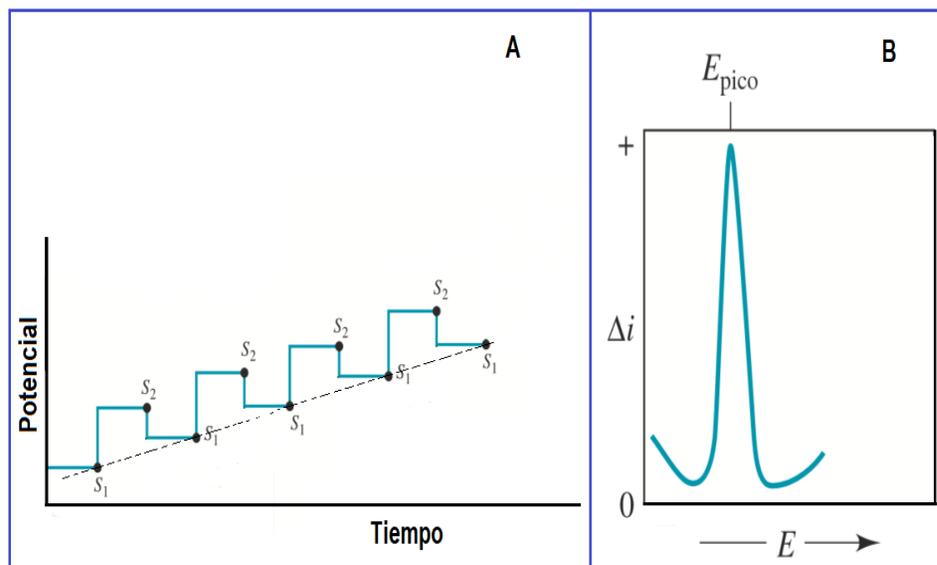


Figura 5.34. A) Señal de potencial de pulso diferencial aplicada como señal de excitación al electrodo de trabajo. B) Respuesta del electrodo a la señal de excitación aplicada [1a, 1b]

Como la VPD es una técnica diferencial, la respuesta que se registra es similar a la primera derivada de un voltamograma convencional, que es el pico, por lo que el potencial E_p puede ser considerado como $E_{1/2}$.

Cuando se incrementa la irreversibilidad del proceso electroquímico, el valor de E_p se aleja del valor de $E_{1/2}$ de un sistema reversible y al mismo tiempo el ancho del pico aumenta y su altura disminuye.

La diferencia de corriente medida proporciona al voltamograma diferencial una forma de pico que es análogo a la derivada de la onda voltamperométrica (nótese que ΔE es constante). La corriente en el pico es una medida cuantitativa de la concentración y el potencial en el pico se determina a través de la siguiente ecuación:

$$E_p = E_{1/2} - \frac{\Delta E}{2}$$

Una ventaja de los voltamogramas obtenidos por VPD es que se pueden observar los máximos de los picos individuales para sustancias que tienen potenciales de onda media que son diferentes por solo 0,04 a 0,05 V; en contraste, la voltamperometría clásica y la de pulso normal requieren una diferencia de potencial de aproximadamente 0.2 V para resolver las ondas. Más aún, la voltamperometría de pulso diferencial aumenta la sensibilidad de la voltamperometría.

Por lo general, la voltamperometría de pulso diferencial produce picos bien definidos a un nivel de concentración que es 2×10^{-3} que para la onda voltamétrica clásica.

La escala de corriente para Δi está en nano amperes. Generalmente, los límites de detección con la voltamperometría de pulso diferencial son dos o tres órdenes de magnitud menores que aquellos para la voltamperometría clásica y se encuentran en el intervalo de 10^{-7} a 10^{-8} M [87].

El uso de la técnica VPD con electrodos sólidos en sistemas orgánicos permite la obtención de una mejor respuesta electroquímica con respecto a la que se obtiene cuando se usa la técnica de VPN, debido a que cuando se trabaja con sistemas orgánicos éstos tienden a adsorberse sobre la superficie del electrodo y el uso de la técnica VPD permite discriminar contra los efectos de adsorción que son más o menos constantes antes y después de la aplicación del pulso.

El uso de pulsos escalonados minimiza los efectos de la corriente de carga capacitiva y mejora la relación señal-ruido, mejorando a su vez el límite de detección. Cuando ambos potenciales, el potencial antes y el potencial después del pulso, están lejos del potencial formal del analito en solución, la corriente faradaica será la misma. Sin embargo, cuando al menos uno de esos potenciales se encuentra en la porción de crecimiento de la corriente de la onda voltamperométrica, se medirá una corriente faradaica significativa con esta técnica.

Actualmente se encuentran disponibles instrumentos confiables para voltamperometría de pulso diferencial a un costo razonable. Por esta razón, el método se ha vuelto uno de los procedimientos voltamperométricos analíticos más utilizados y es especialmente útil para determinar concentraciones traza de iones de metales pesados.

F) Voltamperometría de Onda Cuadrada (VOC)

Este método fue reportado en 1957 por Barker, pero su uso estuvo limitado por la tecnología del momento. No fue sino a comienzos de 1980, con el avance tecnológico en la electrónica analógica y digital, que fue posible la incorporación de dicho método en los analizadores electroquímicos que se conocen hoy en día, [87, 168].

La señal de excitación que se aplica en voltamperometría de onda cuadrada al electrodo de trabajo, (figura 5.35C), se obtiene al sobreponer el tren de pulsos mostrado en la figura 5.35A, en la señal escalonada en 5.35B.

La longitud de cada escalón de la escalera y el periodo t de los pulsos son idénticos y rondan los 5 ms. El paso potencial de cada escalón de la escalera ΔE_s suele ser de 10 mV. La magnitud del pulso es generalmente de 50 mV. Al operar en estas condiciones, que corresponden a una frecuencia de pulso de 200 Hz, un barrido de 1 V requiere 0,5 s.

La utilización de VOC ha permitido la ejecución de los análisis de un sinnúmero de muestras de una manera más rápida con respecto al uso de los métodos de VPN y VPD, ya que el uso de éstas conduce a utilizar velocidades de barrido entre 1 a 10 mV/s, mientras que con VOC se pueden utilizar velocidades de barrido de hasta 1 V/s o barridos de potencial más rápidos.

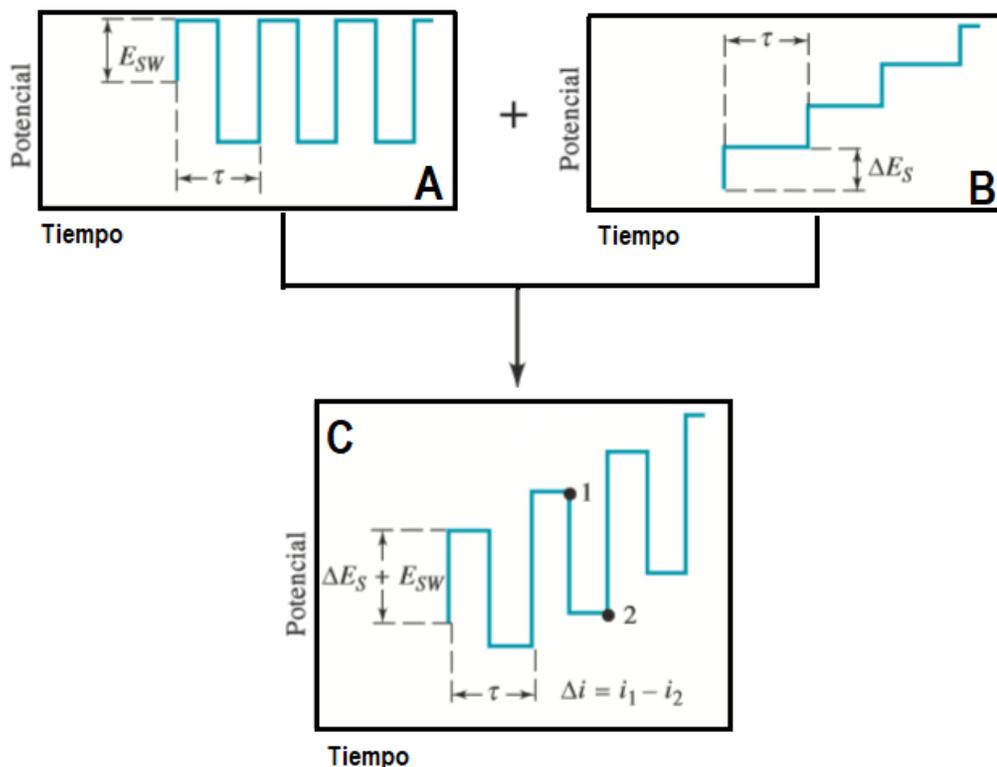


Figura 5.35. Señal de excitación que se aplica por VOC al electrodo [1a, 1b]

Una ventaja adicional que presenta la VOC con respecto a la VPD, es la habilidad para determinar cambios en la respuesta voltamperométrica en tiempos muy cortos, los cuales pueden ser debido a cambios cinéticos, tanto homogéneos o heterogéneos, que se realicen en la superficie del electrodo.

En el análisis de trazas, la reducción del oxígeno produce grandes corrientes de base, y al utilizar el método de VOC dichas corrientes son suprimidas completamente y además, la corriente registrada por VOC es insensible a las corrientes que se producen por el transporte de masa por convección, siempre y cuando el tiempo de transporte de masa sea mayor al ancho de pulso voltamperométrico.

En la actualidad están disponibles instrumentos comerciales de varios fabricantes para VOC, de manera que este método ha comenzado a utilizarse para la determinación de rutina de especies orgánicas e inorgánicas. La VOC también está siendo utilizada en detectores para cromatografía líquida.

Hasta la presente fecha, se puede decir que los métodos voltamperométricos de pulso han tenido bastante éxito en el análisis de una diversidad de sustancias tanto inorgánicas como orgánicas a niveles de trazas de interés médico y farmacológico. Con un mínimo de preparación de las muestras, estos métodos voltamperométricos de pulso son capaces de identificar y cuantificar sustancias a niveles de trazas en el orden de 10^{-5} a 10^{-9} M con una excelente sensibilidad y selectividad [169-172].

G) Voltamperometría de Preconcentración y Redisolución (VPR)

A pesar de que existe en el mercado una variedad de técnicas analíticas, tales como espectrometría atómica de llama, activación neutrónica, entre otras, las cuales han sido utilizadas para el análisis de sustancias a niveles de trazas de gran interés en diferentes áreas de Ciencias de la Salud, hay factores como el alto costo de la instrumentación utilizada en la aplicación de dichas técnicas, preparación rigurosa de las muestras a ser analizadas y limitaciones en la selectividad en los análisis, los cuales hacen que dichas técnicas no sean las más efectivas en el análisis de multicomponentes trazas en muestras cuyas matrices son bastante complejas.

Es por ello que en los últimos tres décadas el uso de la técnica electroquímica de VPR, ha tenido bastante éxito en el análisis de una diversidad de sustancias tanto inorgánicas como orgánicas a niveles de trazas de interés médico y farmacológico [172,173]. Con un mínimo de preparación de las muestras, este método electroquímico es capaz de identificar y cuantificar sustancias a niveles de trazas en el orden de 10^{-9} a 10^{-11} M con una excelente sensibilidad y selectividad.

Actualmente, la VPR es el método electroquímico más sensible de que se dispone en el mercado. A través de ella se pueden realizar análisis de rutina a los niveles de ppb.

A diferencia de los métodos polarográficos (en los cuales se usa un electrodo de gota de mercurio), cuando se emplea VPR, el electrodo de trabajo que se utiliza es sólido y estacionario. El electrodo de trabajo ideal a ser utilizado por este método electroquímico debe poseer una superficie reproducible y una baja corriente residual.

Entre los electrodos que reúnen estos requisitos para tal fin se encuentran los de oro, platino, carbón vítreo y pasta de carbón. Sin embargo, a pesar de que los electrodos construidos con estos materiales exhiben una sensibilidad bastante buena, con ellos sólo se puede analizar generalmente una sola especie.

Cuando se emplean electrodos de oro, platino y carbón vítreo sin ningún tipo de modificación en el análisis de varias especies es muy difícil, o casi imposible, obtener una homogeneidad del material depositado antes del despojo anódico o catódico que se realiza. Es por ello que cuando se emplea la VPR, estos electrodos son previamente modificados con una delgada película de mercurio.

Por lo general, el electrodo de trabajo más utilizado en esta técnica, y que es modificado con una delgada película de mercurio con éxito en cuanto a homogeneidad y reproducibilidad de su superficie, es el electrodo de carbón vítreo.

Actualmente el método de VPR, en particular, resulta especialmente apropiado, por su alta sensibilidad, para la determinación de metales pesados en baja concentración en muestras acuosas.

Adicionalmente, como las medidas electroquímicas son sensibles al estado de oxidación de los analitos, es posible realizar no sólo una determinación cuantitativa de los metales, sino además la especiación de éstos (aprovechando adecuadamente

las diferencias entre los potenciales de reducción u oxidación de las distintas especies en la muestra).

Por ejemplo, la determinación cuantitativa y especiación de metales pesados a bajos niveles de concentración en muestras de carácter ambiental son necesarias debido a su toxicidad, ya que, a diferencia de los residuos orgánicos, los metales no se degradan y se acumulan en los suelos y sedimentos, por lo que afectan a los ecosistemas de forma prolongada.

El método VPR se basa en dos etapas, una primera etapa de **preconcentración** y una segunda etapa de **despojo**, la cual puede ser anódica o catódica dependiendo de la especie química a ser determinada.

En la primera etapa, el analito se preconcentra en la superficie del electrodo a un potencial constante durante un determinado tiempo.

En la segunda etapa, se barre el potencial de manera de reducir u oxidar la especie química preconcentrada, lo cual produce que la misma sea despojada o redisuelta de la superficie del electrodo hacia el seno de la solución presente en la celda electroquímica. Durante esta segunda etapa, se registra una corriente eléctrica como resultado del proceso de oxidación, reducción o desorción, la cual es proporcional a la concentración del analito presente en la solución que se está investigando.

La sensibilidad se ve incrementada al utilizar este método, debido a la etapa de preconcentración que se desarrolla en la superficie del electrodo. En el potencial de preconcentración se puede producir un proceso faradaico (electrólisis) o un proceso de adsorción del analito sobre la superficie del electrodo.

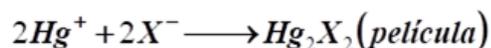
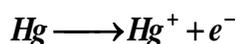
Si se produce en la etapa de preconcentración un proceso faradaico (**preconcentración electrolítica**) y el analito es un ion metálico a éste se le reduce y si el analito es un anión se le oxida como en el caso de especies aniónicas que

forman sales insolubles con mercurio. Cuando el analito es una especie reducible, en la etapa de preconcentración se suele utilizar electrodos modificados con una delgada película de mercurio y cuando el analito es una especie oxidable, en la etapa de preconcentración se suele utilizar el electrodo de gota de mercurio:

Analito: ión metálico, M^{n+} :

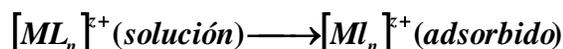


Analito: anión, X^{-} :



En la segunda etapa (etapa de despojo o redisolución), se aplica un programa de barrido de potencial que puede ser lineal, diferencial o de onda cuadrada. Este barrido de potencial se realiza hacia potenciales positivos (barrido anódico); si en la primera etapa se ha preconcentrado iones metálicos (analito reducible) o hacia potenciales negativos (barrido catódico) si en la primera etapa se ha preconcentrado un analito oxidable.

En cambio, si se produce en la etapa de preconcentración un proceso de adsorción únicamente (**preconcentración no electrolítica**) y el analito es un ión inorgánico lo que se adsorbe es un complejo del mismo:



donde L es el ligando y en la segunda etapa se produce un barrido de potencial, en general en el sentido catódico, en el cual se produce un cambio en el estado de oxidación del metal y/o ligando.

En general, solamente aquellas sustancias cuyos coeficientes de adsorción son mayores a 10^{-4} cm pueden ser detectadas y cuantificadas utilizando la técnica en cuestión.

La cantidad de sustancia que se adsorbe sobre la superficie del electrodo va a depender de muchos factores tales como la naturaleza del solvente, material del electrodo, potencial tiempo de deposición, pH, fuerza iónica, transporte de masa y temperatura.

Para el análisis de compuestos orgánicos se procede de la misma manera, pudiéndose aplicar la técnica, tanto en soluciones acuosas como no acuosas.

Cuando se utiliza la VPD, se deben tener en cuenta ciertos requisitos en cuanto al programa de potenciales y agitación que se aplica con la finalidad de obtener reproducibilidad y confiabilidad del análisis realizado:

I) Potencial de acondicionamiento. Es el potencial que se aplica por un determinado tiempo para remover contaminantes o material que no pudo removerse completamente durante la etapa de despojo del material de la superficie del electrodo, cuando el electrodo es reutilizado sucesivamente en la misma solución investigada.

Cuando el electrodo modificado con una delgada película de mercurio es utilizado en la determinación de metales, el potencial de acondicionamiento debe ser positivo con respecto al potencial de media onda del analito con la finalidad de asegurar que la oxidación completa del metal lo vuelva al seno de la solución que está siendo investigada.

Si el electrodo de trabajo está siendo modificado, in situ, con una película de mercurio, el potencial de acondicionamiento debe ser más positivo que el potencial de oxidación del mercurio, con la finalidad de asegurar una superficie completamente limpia antes de la etapa de preconcentración.

II) Potencial de deposición. Es el potencial que se aplica al electrodo de trabajo para preconcentrar el o los analito(s) por deposición de los mismos en la superficie del electrodo de trabajo.

Durante la aplicación de este potencial la solución es agitada para garantizar un buen contacto entre el analito y la superficie del electrodo y asegurar con ello que el depósito sea homogéneo.

La selección del potencial de deposición depende de que el material a ser depositado sea reducido u oxidado y a las características de adsorción de dicho material en el caso de que el mismo sea un material que no pueda ser depositado por electrólisis, sino por adsorción. Cuando se trata de un analito que es un metal reducible, el potencial de deposición debe ser más negativo con respecto al potencial de media onda del metal.

Para un analito que es oxidable, el potencial de deposición debe ser más positivo con respecto al potencial de media onda de dicho analito. La escogencia del potencial de deposición depende también de la selectividad que se desea obtener del análisis en cuestión.

Por otro lado, el tiempo de aplicación del potencial de deposición deber ser investigado ya que, si una mayor sensibilidad en el análisis es requerida, mayor deberá ser el tiempo al cual se aplique el potencial de deposición.

Un aumento en el tiempo de aplicación del potencial de deposición conlleva a un aumento en el grado de preconcentración.

III) Potencial de equilibrio. Es el mismo potencial de deposición, el cual se aplica sin agitación de la solución que está siendo investigada una vez terminado el tiempo de aplicación del potencial de deposición con agitación. Se utiliza con la finalidad de permitir estabilización de la amalgama formada.

IV) Redisolución del material depositado. La redisolución del material depositado se realiza por la aplicación de un barrido de potencial desde el potencial de deposición hasta valores de potencial superiores en valor absoluto a los potenciales de oxidación o reducción de media onda de los analitos investigados.

Este barrido de potencial puede ser hecho siguiendo un programa determinado de potencial (lineal, diferencial o de onda cuadrada).

La figura 5.36, muestra de forma esquemática el programa de potenciales que se aplican por VPR al electrodo de trabajo y la figura 5.37 la respuesta de dicho electrodo sumergido en una solución donde están presente, por ejemplo, dos analitos de interés analítico:

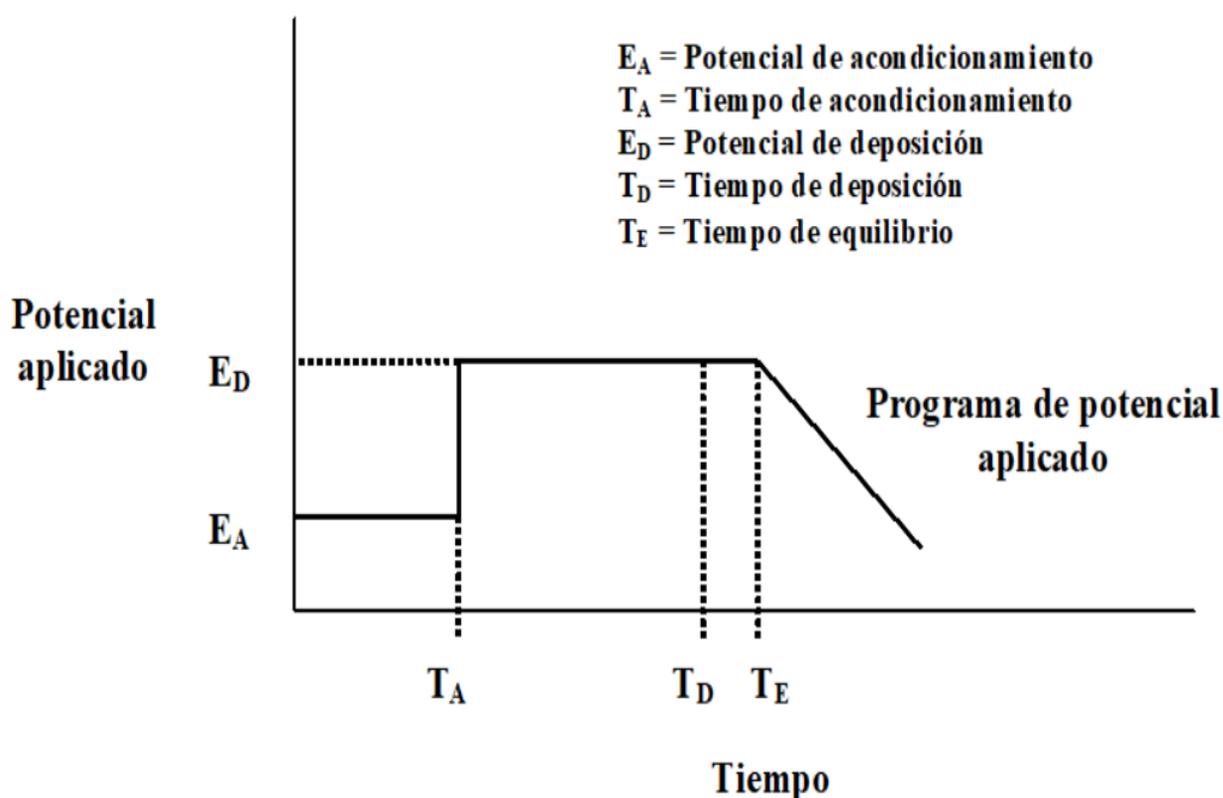


Figura 5.36. Programa de potencial que aplica al emplear el método de VPR [Del autor]

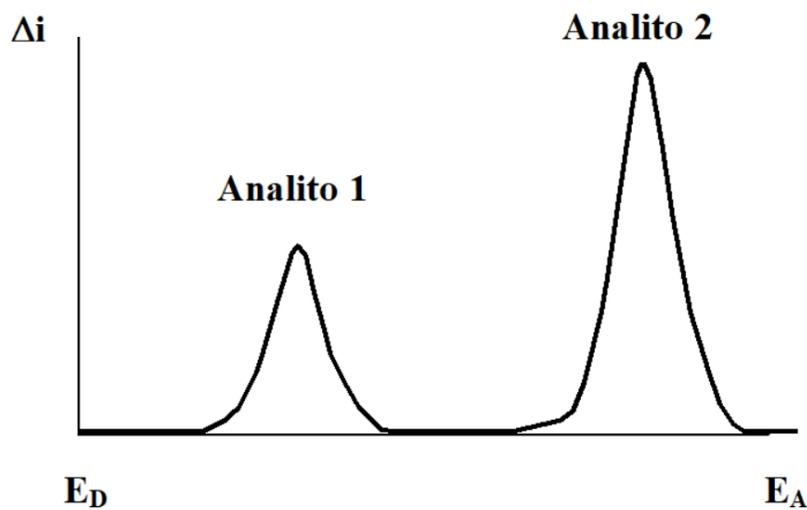


Figura 5.37. Respuesta electroquímica a la señal de excitación aplicada (figura 5.36) después del tiempo de deposición y aplicación del programa de potencial [Del autor]

5.4.2.3. Métodos dinámicos a corriente constante

Entre los métodos que se dispone para medir la carga requerida para convertir cuantitativamente una muestra de un analito a un estado de oxidación distinto, se tiene la coulombimetría de corriente controlada, también llamada volumetría coulombimétrica o Valoración coulombimétrica, en la cual se pasa una corriente constante a través de la celda electroquímica [174-179].

Las valoraciones coulombimétricas son similares a otros métodos volumétricos en que los análisis se basan en utilizar el volumen como una propiedad determinante para cuantificar una especie.

En una valoración coulombimétrica, el reactivo consiste en electrones y la disolución estándar es una corriente constante de magnitud conocida. Los electrones se agregan al analito (mediante la corriente directa) o indirectamente a algunas especies químicas que reaccionan de manera inmediata con el analito hasta que se alcanza un punto final. En este punto, la electrólisis es discontinua. La

cantidad de analito se determina a partir de la magnitud de la corriente eléctrica y del tiempo necesarios para completar la valoración.

La magnitud de la corriente, en amperes, es análoga a la concentración molar de la disolución estándar y el tiempo de medición es análogo al volumen medido en una volumetría convencional”.

En comparación con una valoración convencional, una valoración coulombimétrica tiene dos ventajas importantes:

- El generar electroquímicamente un valorante permite usar un reactivo inestable. Aunque no se puede preparar y almacenar fácilmente una solución de un reactivo altamente reactivo, como, por ejemplo, Ag^{2+} o Mn^{3+} , se les puede generar electroquímicamente y usar en una valoración coulombimétrica.
- Al ser relativamente fácil medir una pequeña cantidad de carga, se puede usar una valoración coulombimétrica para determinar un analito cuya concentración es demasiado pequeña para una valoración convencional. Las valoraciones coulombimétricas, requieren solo unos minutos y se adaptan fácilmente para el análisis automatizado.

La coulombimetría de corriente controlada o valoración coulombimétrica, tiene dos ventajas sobre la coulombimetría de potencial controlado. Primero, el tiempo de análisis es más corto porque la corriente no disminuye con el tiempo.

Un tiempo de análisis típico para la coulombimetría de corriente controlada es inferior a 10 min, en comparación con aproximadamente 30-60 min para la coulombimetría de potencial controlado. Segundo, debido a que la carga total es simplemente el producto de la corriente y el tiempo (figura 5.38).

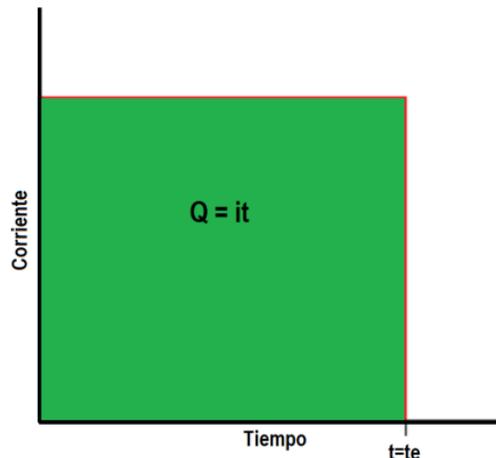


Figura 5.38. Corriente versus tiempo para un análisis coulombimétrico de corriente controlada [Del Autor]

Las valoraciones coulombimétricas se realizan empleando:

- una fuente de corriente constante (galvanostato), de uno a varios cientos de miliamperes, la cual desempeña la misma función que la disolución estándar en un método volumétrico.
- Una celda de valoración con dos electrodos (un electrodo generador, generalmente de platino y un contraelectrodo, el cual se aísla de la solución analítica mediante un puente de sal o fritada porosa para evitar que sus productos de electrólisis reaccionen con el analito). La electricidad pasa a través de la celda durante periodos relativamente largos al inicio de la valoración coulombimétrica, pero los intervalos de tiempo se reducen conforme se acerca a la equivalencia química.
- Un temporizador digital y el interruptor, los cuales corresponden a la bureta y a la llave de paso, respectivamente
- Un dispositivo para monitorear la corriente

La figura 5.39A, muestra el diagrama conceptual de un aparato de valoración coulombimétrica. Al mover el interruptor hacia la posición 1, el temporizador y la corriente en la celda de valoración inician de manera simultánea.

Cuando el interruptor se mueve hacia la posición 2, la electrólisis y el cronometraje son discontinuos. Sin embargo, con el interruptor en esta posición, la corriente continúa fluye desde la fuente y pasa a través de un resistor ficticio, R_F , que tiene más o menos la misma resistencia eléctrica que la celda. Este arreglo asegura la operación continua de la fuente, ayudando, por lo tanto, a mantener una corriente constante.

Los titulantes coulombimétricos comerciales son completamente electrónicos y, por lo general, son controlados a través de una computadora.

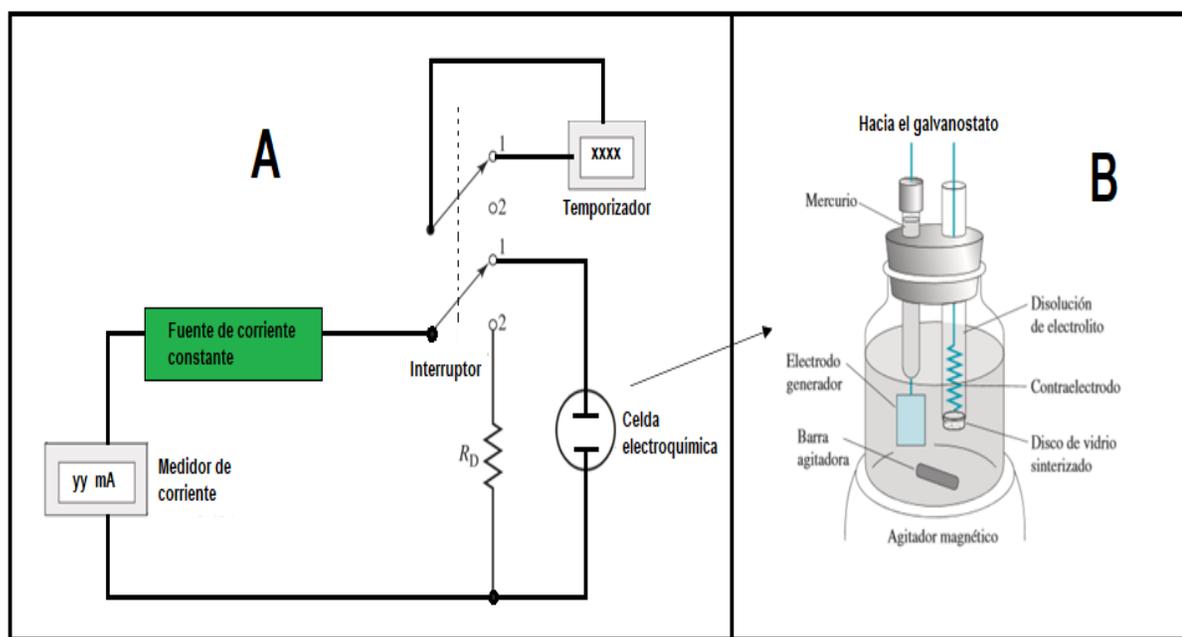


Figura 5.39. A) Diagrama conceptual de un aparato de valoración coulombimétrica. B) Celda típica de valoración coulombimétrica [Del autor]

Debido a los efectos de la polarización por concentración, puede mantenerse 100% de eficiencia de la corriente con respecto al analito con tan solo tener un gran exceso de un reactivo auxiliar que es oxidado o reducido en el electrodo para dar un producto que reacciona con el analito.

Las valoraciones coulombimétricas han sido desarrolladas para todos los tipos de reacciones volumétricas (de neutralización, de precipitación y formación de complejos y de oxido-reducción) [176].

5.4. Métodos electroquímicos en el seno de la solución

Son métodos que tienen lugar en el seno de la disolución, en los que se intenta evitar los efectos de interfases. Ejemplos de estos son la conductimetría y las valoraciones conductimétricas.

5.4.1. Conductimetría

Es un método electroquímico que se aplica en el seno de una solución. Se basa en la conducción eléctrica de los iones en solución. A través de este método electroquímico se mide la conductancia de una solución problema y se relaciona la medida con la concentración de las especies en solución [180-184].

La conducción de la corriente eléctrica a través de la solución supone la migración de las especies cargadas positivas hacia el cátodo y las de carga negativa hacia el ánodo [180].

En las soluciones electrolítica, los iones se mueven en distintos sentidos (de acuerdo con el signo de su carga) bajo la acción del campo eléctrico producido por la diferencia de potencial aplicada entre dos electrodos en ella introducidos (figura 5.40).

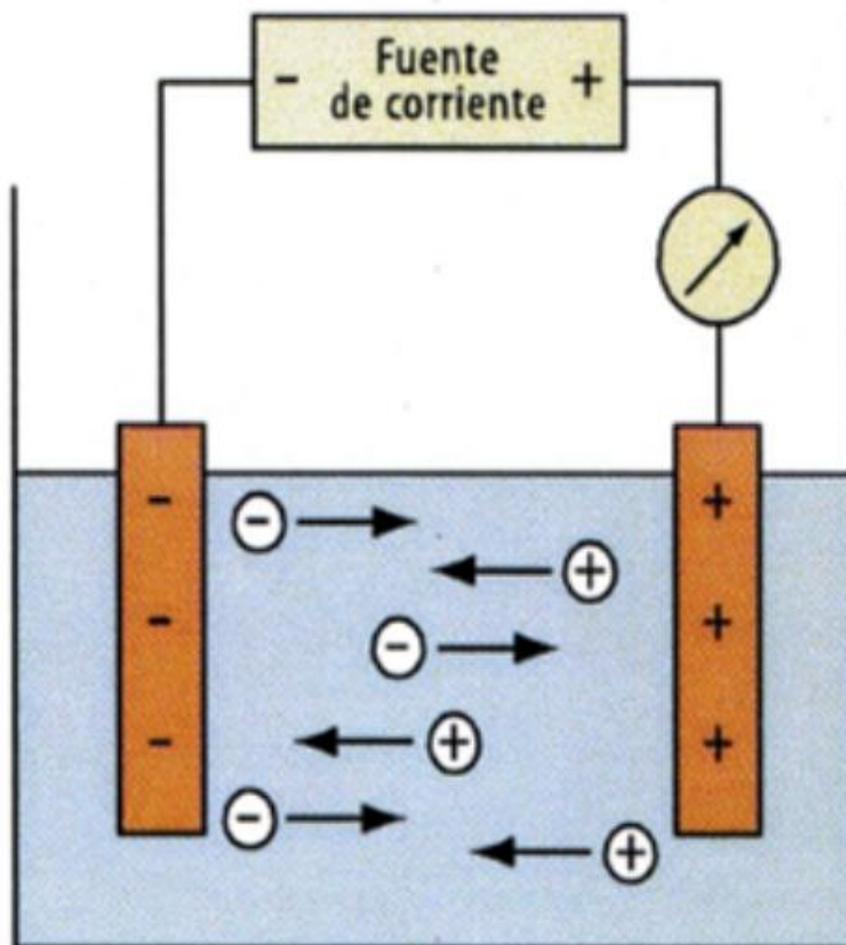


Figura 5.40. Conducción eléctrica debido a los iones en solución [181]

Para estas disoluciones es válida la Ley de Ohm:

$$V = I \cdot R$$

donde R es la resistencia del conductor (en Ohm, Ω), V es la diferencia de potencial aplicada (en voltios, V) e I es la intensidad de corriente que circula a través de la disolución (en amperios, A).

Todos los iones contribuyen al proceso de conducción, pero la fracción de corriente transportada por una especie dada está determinada por su concentración relativa y su movilidad intrínseca en ese medio. La conductividad es una medida de la concentración iónica total que tiene una disolución [182, 183].

Una forma de conocer la capacidad conductora de una disolución es poner dos electrodos en la disolución, aplicar una diferencia de potencial entre ambos y medir la resistencia, que depende de los siguientes factores:

- El área de la superficie de los electrodos.
- La forma de los electrodos.
- La posición de los electrodos entre sí en la disolución.
- El tipo de especies en la disolución entre ellos su carga.
- La concentración de las especies.
- La temperatura

5.4.1.1. Resistencia, conductancia y conductividad específica

En ausencia de un campo eléctrico, los iones que constituyen un conductor iónico se encuentran en un constante movimiento al azar, de manera que la distancia efectiva recorrida por los iones en su conjunto es nula. Este movimiento se origina por acción de fuerzas térmicas y de convección. Ahora bien, cuando se somete a dichos iones a la acción de un campo eléctrico, los mismos se moverán, en un sentido u otro, de acuerdo con su carga, fenómeno que se conoce como migración iónica [183].

En estas condiciones, se puede considerar a la disolución como un conductor, que obedece a la Ley de Ohm. Consideremos la representación de una porción disolución entre dos electrodos planos (Figura 5.41):

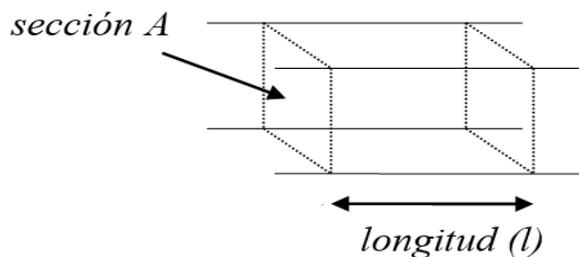


Figura 5.41. Representación de una porción disolución entre dos electrodos planos [Del autor]

La resistencia R que ofrece esa porción de la solución al paso de los iones vendrá dada por:

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

donde ρ es la resistividad (en ohm.cm) de la disolución, l es la longitud (distancia entre los planos considerados en cm) del conductor y A es el área de sección transversal (en cm^2) del conductor.

La magnitud recíproca de la resistencia es la conductancia electrolítica (G):

$$G = \frac{1}{R}$$

cuya unidad es el Siemens ($S = \text{ohm}^{-1}$). Sustituyendo la ecuación que representa a la resistencia en la ecuación anterior, se tiene:

$$G = \frac{1}{\rho} \frac{A}{l} \Rightarrow G = \chi \frac{A}{l}$$

donde χ es la conductividad específica de la disolución (en $S \cdot \text{cm}^{-1}$), definida como la inversa de la resistividad.

De acuerdo con esta ecuación, la conductividad específica de una disolución es la conductancia de la misma encerrada en un cubo de 1 cm^3 ($l=1 \text{ cm}$, $A=1 \text{ cm}^2$).

En ciertos casos, cuando la celda utilizada para determinar la conductividad no tiene electrodos con un área exacta de 1 cm^2 y la distancia de 1 cm , la lectura debe corregirse utilizando la constante de la celda, k_c (l/A). Para una celda dada con electrodos fijos la relación l/A es constante a una determinada temperatura y se define como:

$$k_c = \frac{l}{A} = \frac{\chi}{G}$$

La conductividad específica (χ) aumenta al aumentar la concentración de los electrolitos hasta que a partir de un determinado valor de concentración empieza a disminuir, debido a que las interacciones entre los iones dificultan la conducción de la corriente (figura 5.42):

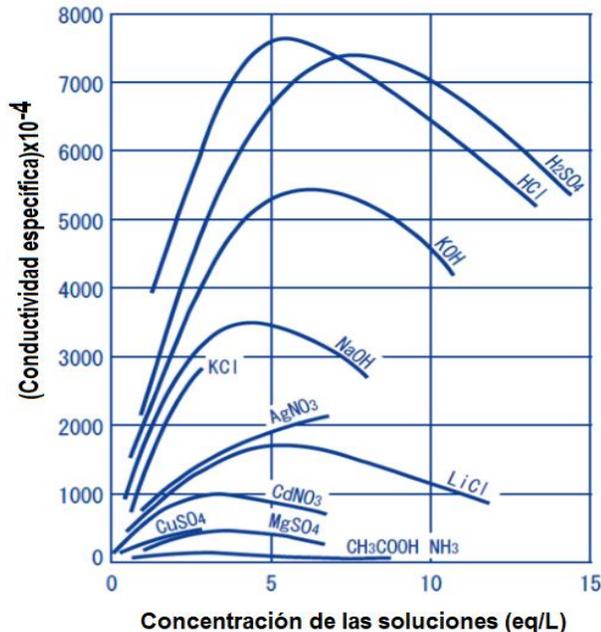


Figura 5.42. Comportamiento de la conductividad específica con la concentración del electrolito [184] a 18°C.

5.4.1.2. Conductividad molar y equivalente

La conductividad específica es una propiedad que mide la facilidad con que los portadores de carga migran bajo la acción de un campo eléctrico. Para el caso de un conductor iónico, son los cationes y aniones de la solución los que intervienen en el transporte de la corriente y por lo tanto, el valor de la conductividad específica dependerá no sólo de la carga de los iones, sino de la concentración de los iones en la disolución, es decir del número de iones presentes.

Para normalizar la medida de la conductividad específica, se introduce la magnitud conductividad molar (Λ), definida como:

$$\Lambda = \frac{\chi}{C}$$

Generalmente Λ , se expresa en $\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$, por lo que las unidades de C , la concentración molar (mol.L^{-1}) del electrolito totalmente ionizado y las unidades de χ , la conductividad específica (S.cm^{-1}), deben ser compatibles entre sí. Para ello se tiene en cuenta que 1 L equivale a 1000 cm^3 , por lo que las unidades para C se pueden expresar como, $C = 10^{-3} \text{ mol.cm}^{-3}$. Es decir, cuando C se expresa en mol.L^{-1} , se debe multiplicar por el factor 10^{-3} para pasarlo a mol.cm^{-3} . De esta manera, las unidades para Λ serán $= \text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1}$. Por lo tanto, si se utilizan las unidades de mol.L^{-1} para C y S.cm^{-1} para χ , la ecuación para Λ que se utiliza es:

$$\Lambda = 1000 \frac{\chi}{C}$$

Debido a que algunos iones poseen carga múltiple, la cantidad de corriente que pueden transportar (para un tamaño iónico dado) es mayor. Nuevamente, con el fin de normalizar la medida, se introduce la magnitud de conductividad equivalente (Λ_{eq}), que considera a todos los iones como monocargados, lo que permite la comparación de sus valores.

La conductividad equivalente (Λ_{eq}), es la conductividad de un volumen de solución que contiene un peso equivalente de la sustancia disuelta cuando se coloca entre dos electrodos paralelos entre sí a una distancia de un centímetro y suficientemente grandes para contener entre ellos toda la solución.

$$\Lambda_{eq} = 1000 \frac{\chi}{N}$$

donde: donde N es la normalidad de la disolución (eq.L^{-1}), siendo las unidades de Λ_{eq} ($\text{S.cm}^2.\text{eq}^{-1}$).

La relación entre Λ_{eq} y Λ es:

$$\Lambda_{eq} = \frac{\Lambda}{z}$$

Las conductividades molar y equivalente dependen de la concentración del electrolito. Serían independiente de la misma si dichas conductividades fuesen directamente proporcionales a la concentración, pero esto no es así debido a que la interacción entre los iones es disociativa a concentraciones bajas y asociativa a concentraciones altas.

Cuando se estudia la Λ y Λ_{eq} en función de la concentración del electrolito, se observan dos tipos de comportamientos, los cuales son atribuidos a la naturaleza en si del electrolito.

Si el electrolito, es un electrolito fuerte, su conductividad equivalente depende ligeramente de la concentración y en general disminuye ligeramente al aumentar la concentración.

Mientras que si el electrolito es un electrolito débil su conductividad equivalente es casi constante a concentraciones cercanas a cero, pero decae marcadamente a valores bajos al aumentar la concentración.

A dilución infinita, las soluciones de electrolitos fuertes siguen las leyes de Kohlrausch de la dependencia de la concentración y la aditividad de las concentraciones iónicas.

A partir de una larga serie de experimentos Kohlrausch demostró que, a bajas concentraciones, las conductividades equivalentes de los electrolitos fuertes vienen dado por la siguiente ecuación:

$$\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda^{\circ} - b\sqrt{C}$$

donde: Λ° es la conductividad molar a dilución infinita y b es una constante que depende de la estequiometría del electrolito.

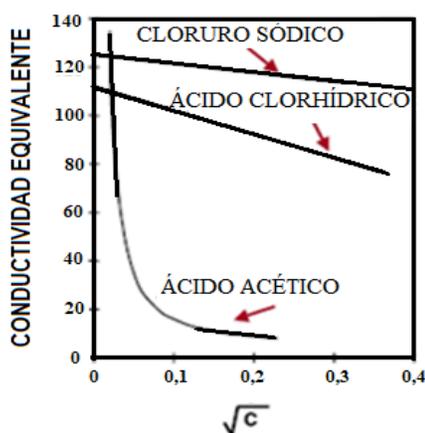


Figura 5.43. Comportamiento de Λ_{eq} con la concentración de soluciones de electrolitos

Una interpretación teórica de estos resultados fue presentada por Onsager, haciendo uso de una extensión de la teoría de Debye Huckel:

$$\Lambda_{\text{eq}} = \Lambda^{\circ} - (A + B\Lambda^{\circ})\sqrt{C}$$

donde A y B son constantes que dependen de la temperatura, carga de los iones, constante dieléctrica y viscosidad de la solución.

A dilución infinita, donde la disociación de todos los electrolitos es completa y donde desaparecen todos los efectos interiónicos, cada ion migra independientemente de su co-ion, y contribuye a la conductancia total equivalente de un electrolito, una definida coparticipación que depende sólo de su propia naturaleza y es totalmente independiente del ión con el cual se encuentra asociado.

Por lo tanto, la conductividad molar a dilución infinita de un electrolito fuerte se puede determinar sumando las conductividades iónicas de sus iones:

$$\Lambda^{\circ} = a\lambda_{+}^{\circ} + b\lambda_{-}^{\circ}$$

donde: a y b son el número de oxidación de los cationes y aniones respectivamente que se producen por fórmula unidad del electrolito y λ_{+}° y λ_{-}° son las conductividades iónicas molares a dilución infinita o limitantes de los iones individuales. Algunos valores de λ_{+}° y λ_{-}° para algunos iones se muestran a continuación:

Tabla II. Conductividades iónicas molares a dilución infinita para distintos iones a 25 °C

Catión	$\lambda_{+}(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$	Anión	$\lambda_{-}(\text{S.cm}^2.\text{mol}^{-1})$
H ⁺	349,6	OH ⁻	199,1
<u>Na</u> ⁺	50,1	Cl ⁻	76,4
K ⁺	73,5	Br ⁻	78,1
Zn ²⁺	105,6	SO ₄ ⁻²	160,0
Mg ²⁺	106,1	Ac ⁻	40,9
NH ₄ ⁺	73,4	Fe (CN) ₆ ⁴⁻	442,3
Ba ²⁺	127,2	I ⁻	76,8

La conductancia de una mezcla, de acuerdo con la Ley de las Migraciones Independientes de los iones puede ser calculada mediante la siguiente ecuación:

$$G = \frac{1}{K} \sum C_i \lambda_i^0$$

donde K es la constante de la celda y C_i y λ_i^0 representan la concentración y la conductividad molar de las especies iónicas respectivamente. Este cálculo es posible dado que la conductancia es una propiedad aditiva.

Para la aplicación del método conductimétrico, se conecta una celda de conductividad a un puente de Wheatstone pero con una fuente alterna, es decir, un puente de Kohlrausch (figura 5.44), con el cual se elimina por completo la polarización puesto que las corrientes originadas son simétricas y opuestas.

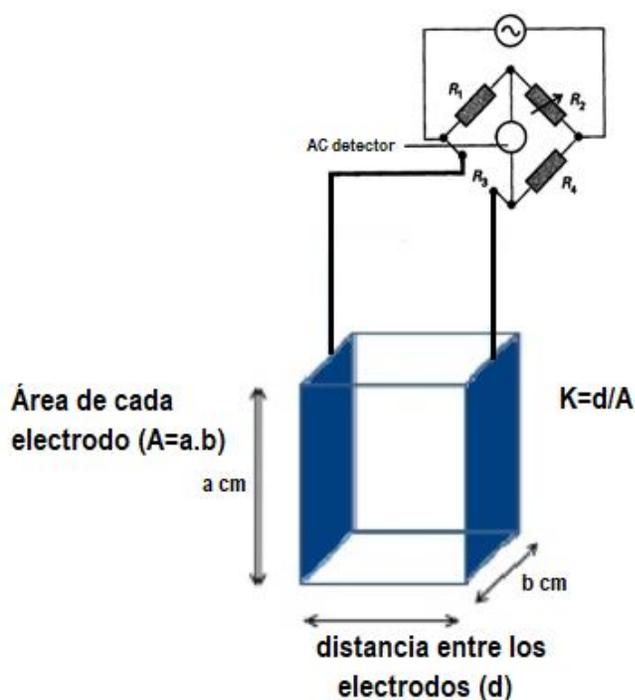


Figura 5.44. Esquematación de un equipo para la medición de la medida de la resistencia eléctrica de una disolución [Del autor]

El puente descrito en la Fig. 5.44, consta de un juego de 4 resistencias, una de ellas la resistencia de la disolución, una fuente de corriente alterna y un galvanómetro. Se modifica el valor de la resistencia variable R_2 hasta que la lectura en el galvanómetro sea nula. Posteriormente aplicando las leyes de Kirchhoff, con el valor de R_2 y conociendo R_1 y R_4 se puede calcular R_3 (resistencia de la disolución).

Las celdas para las mediciones de conductividad pueden tener diferentes configuraciones físicas dependiendo de las necesidades de la medida, que pueden incluir consideraciones acerca de su volumen o espacio. La mayoría de las celdas se construyen con dos electrodos (chapas) de Pt fijos al vidrio de esta, (figura 5.44). Las chapas de Pt son recubiertas de Pt finamente dividido, para evitar la polarización (reacciones netas en los electrodos) y la corrosión de estos.

El valor de la constante K de la celda caracteriza a la misma. Las celdas con valores de constante en el entorno de 1 cm^{-1} usualmente poseen electrodos pequeños y espaciados, mientras que las celdas con valores de constante en el entorno de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ poseen electrodos grandes y poco espaciados.

Como K es un factor que refleja una configuración física particular de la celda, el valor observado de la conductancia debe ser multiplicado por el valor determinado de la constante de la celda para obtener la conductividad. Por ejemplo, para una lectura de conductancia de $200 \mu\text{S}$ usando una celda de constante $0,1 \text{ cm}^{-1}$, el valor de conductividad será de $200 \times 0,1 = 20 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Sin embargo, el valor de la constante K de la celda no queda determinado exclusivamente por los valores de l y A , ya que la superficie de los electrodos no es perfectamente lisa. Así, solamente una superficie de platino pulida a espejo posee un área real prácticamente igual a la geométrica. Sin embargo, una superficie de platino rugoso (platino platinado o negro de platino) posee un área real 100 o 1000 veces mayor que la geométrica. Como esto no se conoce a priori, lo que se hace es calibrar la celda con una disolución de conductividad conocida. Para ello, se mide la

conductancia de una disolución patrón de conductividad conocida y se procede a determinar el valor de K por la siguiente ecuación:

$$K = \frac{\chi}{G}$$

5.4.1.3. Ejemplos de aplicaciones de las medidas de conductividad

Las medidas de conductividad se utilizan de forma rutinaria en muchas aplicaciones industriales y medioambientales como un modo rápido, barato y fiable de medir el contenido iónico en una solución:

A) Control de la pureza del agua.

La medida de la conductividad del agua es un modo típico de supervisar instantánea y continuamente la tendencia del funcionamiento de los sistemas de purificación del agua.

En muchos casos, la conductividad está directamente vinculada a la cantidad de sólidos totales disueltos (TDS). El agua desionizada de alta calidad tiene una conductividad de 5,5 $\mu\text{S}/\text{m}$, el agua potable típica en el rango de 5-50 mS/m , mientras que el agua de mar cerca de 5 S/m , (es decir, la conductividad del agua de mar es un millón de veces mayor que el agua desionizada).

B) Determinación de la solubilidad y el K_{PS} de sales insolubles.

Si se desea determinar la solubilidad (S) y el K_{PS} (constante del producto de solubilidad) de la sal insoluble MA en agua a 25 °C. El equilibrio de solubilidad de dicha sal puede escribirse como:



La solubilidad vendrá dada por la concentración de los iones M^+ y A^- en disolución, la que, por tratarse de sales insolubles, es muy pequeña. Conociendo que la conductividad molar se expresa como:

$$\Lambda = 1000 \frac{\chi}{C}$$

Si se considera que $C = S$, se obtiene:

$$C = S = 1000 \frac{\chi_{\text{ión}}}{\Lambda}$$

Dado que $\chi_{\text{ión}}$ puede expresarse en función de las conductividades de la disolución y el agua, se tiene que:

$$S = 1000 \frac{(\chi_{\text{solución}} - \chi_{\text{agua}})}{\Lambda}$$

Como la disolución es muy diluida en sus iones, la conductancia molar puede ser sustituida por su valor a dilución infinita:

$$S = 1000 \frac{(\chi_{\text{solución}} - \chi_{\text{agua}})}{\Lambda^{\circ}} = 1000 \frac{(\chi_{\text{solución}} - \chi_{\text{agua}})}{\sum \lambda_i^{\circ}}$$

En resumen, midiendo las conductividades de la disolución de una sal insoluble y la del agua en que se preparó dicha solución, y conociendo los valores tabulados de las conductancias iónicas a dilución infinita, se puede calcular la solubilidad de una sal insoluble.

A partir de la ecuación anteriores y reconociendo que, para una sal insoluble del tipo MA, el K_{PS} viene dado por:

$$K_{PS} = S^2$$

Se tiene que:

$$K_{PS} = \left[\frac{1000 (\chi_{\text{solución}} - \chi_{\text{agua}})}{\Lambda} \right]^2$$

C) Determinación de la constante de disociación de ácidos débiles.

Los ácidos débiles no siguen la Ley de Kohlrausch y por lo tanto, las conductividades molares a dilución infinita (Λ°) no pueden ser determinadas por extrapolación en una gráfica Λ vs. \sqrt{C} como con los electrolitos fuerte. Sin embargo, a partir de la Ley de las Migraciones Independientes, el valor de Λ° puede ser calculado a partir de los valores de las conductividades molares iónicas a dilución infinita tabulados para diferentes iones. Por ejemplo, para el ácido acético (HAc), se tiene que:

$$\Lambda_{\text{HAc}}^\circ = \lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Ac}^-}^\circ$$

Por otro lado, la conductividad molar a dilución infinita (Λ°) para un electrolito débil puede ser determinada a partir de la combinación lineal de las conductividades a dilución infinita de electrolitos fuertes. Por ejemplo, nuevamente para el HAc, su conductividad a dilución infinita puede ser determinada por la combinación algebraica de las sumatorias de las conductividades iónicas del ácido clorhídrico (HCl), cloruro de sodio (NaCl) y del acetato de sodio (NaAc) de la siguiente manera:

$$\Lambda_{\text{HAc}}^\circ = \lambda_{\text{HCl}}^\circ - \lambda_{\text{NaCl}}^\circ + \lambda_{\text{NaAc}}^\circ = \lambda_{\text{H}^+}^\circ + \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ - \lambda_{\text{Na}^+}^\circ - \lambda_{\text{Cl}^-}^\circ + \lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{Ac}^-}^\circ$$

Cancelando los términos semejantes, pero de signo contrario presentes en la ecuación anterior se obtiene la ecuación:

$$\Lambda_{\text{HAc}}^{\circ} = \lambda_{\text{HCl}}^{\circ} - \lambda_{\text{NaCl}}^{\circ} + \lambda_{\text{NaAc}}^{\circ} = \lambda_{\text{H}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} - \lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} - \lambda_{\text{Cl}^-}^{\circ} + \lambda_{\text{Na}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{Ac}^-}^{\circ}$$



$$\Lambda_{\text{HAc}}^{\circ} = \lambda_{\text{H}^+}^{\circ} + \lambda_{\text{Ac}^-}^{\circ}$$

Para un ácido monoprótico débil, HA, el equilibrio:



La constante de disociación K_a , viene dada por la relación:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{c\alpha^2}{(1 - \alpha)}$$

Arrhenius en 1887, propuso un método para determinar α (fracción de moléculas disociadas en iones) a partir de medidas de conductividad:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^{\circ}}$$

Donde Λ , es la conductividad de la solución de concentración C y Λ° es la conductividad a dilución infinita. Combinando las dos ecuaciones anteriores, se puede obtener una expresión explícita para la conductividad como una función de la concentración, C , conocida como ley de dilución de Ostwald:

$$\frac{1}{\Lambda} = \frac{1}{\Lambda^{\circ}} + \frac{\Lambda c}{K_a (\Lambda^{\circ})^2}$$

D) Titulaciones conductimétricas.

Se basan en la determinación de la concentración de un electrolito en solución, sea este fuerte o débil, por medio de la medición de su conductividad durante la titulación [182-186].

La conductancia de una disolución varía, entre otros factores, con el número, tamaño y carga de los iones, por lo que iones diferentes contribuirán en forma diferente a la conductancia de una disolución. De esta manera, durante una valoración, la sustitución de algunas especies iónicas por otras producirá un cambio en la conductancia, el cual puede ser ventajosamente aprovechado para determinar el punto final de una valoración. Este método resulta especialmente valioso para la determinación del punto final cuando las soluciones son turbias o fuertemente coloreadas y que con frecuencia no pueden ser tituladas con el empleo de indicadores.

Durante una valoración conductimétrica, la conductancia de la disolución a valorar se mide luego de la adición de cantidades determinadas de reactivo valorante. Al graficar los valores de conductancia en función del volumen de valorante agregado, se obtendrán dos rectas de pendientes diferentes, de cuya intersección se podrá obtener el punto final de una valoración.

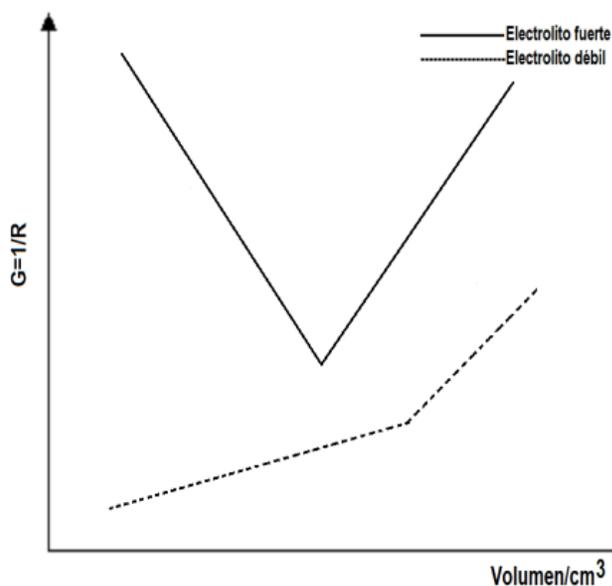


Figura 5.45. Curva de valoración conductimétrica ácido-base

El agregado de un electrolito a una solución de otro electrolito bajo condiciones que no producen un cambio apreciable en el volumen afectará la conductancia de la solución dependiendo de si ocurren o no reacciones químicas.

Si no ocurre una reacción iónica, tal como en el agregado de una sal simple a otra (por ejemplo, agregado de cloruro de potasio a una solución de nitrato de sodio), la conductancia simplemente aumentará.

Si ocurre una reacción iónica, la conductancia puede aumentar o disminuir; en efecto, con el agregado de una base a un ácido fuerte, la conductancia decrece debido al reemplazo del ion hidrógeno de alta conductividad por otro catión de conductividad más baja (figura 5.45). Este es el principio subyacente en las titulaciones conductimétricas, es decir, la sustitución de iones con cierta conductividad por iones con diferente conductividad.

La ventaja principal del punto final conductimétrico es su aplicabilidad a la titulación de soluciones muy diluidas y a sistemas en los que la reacción es relativamente incompleta. Así, por ejemplo, es posible la titulación conductimétrica de una solución acuosa de fenol ($k_a \cong 10^{-10}$) aunque el cambio de pH en el punto de equivalencia es insuficiente para un punto final potenciométrico o con indicador visual.

Las valoraciones conductimétrica tiene sus limitaciones. En particular, se hacen menos precisas y satisfactorias al aumentar la concentración total de electrolitos. Verdaderamente, el cambio en la conductancia debido al agregado del reactivo titulante puede ser enmascarado considerablemente por altas concentraciones de electrolitos en la solución a titular; en estas circunstancias el método no se puede usar.

Las valoraciones conductimétricas basados en reacciones de precipitación o formación de complejos no son tan útiles como aquellos que involucran procesos de neutralización. Los cambios en la conductancia durante estas titulaciones

raramente son tan grandes como los observados en las reacciones ácido-base puesto que ningún otro ion se aproxima a la conductancia del ion hidronio u oxhidrilo.

Factores tales como la lentitud de la reacción y la coprecipitación representan otras fuentes de dificultad en las reacciones de precipitación.

5.5. Ejercicios relacionados con métodos electroquímicos

1. El potencial debido a los iones fluoruro en aguas subterráneas no fluoradas en una localidad agrícola del Edo Mérida, Venezuela, medido con un electrodo selectivo de F^- de respuesta nernstiana a $25^\circ C$, fue de $E_{LAM} = 39,0$ mV más positivo que el potencial del agua del grifo en la ciudad de Mérida (E_{CM}). Si el agua de consumo de Mérida se mantiene a los niveles recomendados de fluoración de 1,00 mg de F^- por litro, ¿cuál es la concentración de F^- en las aguas de la localidad agrícola del Edo Mérida?

R: Se conoce que, en un análisis químico potenciométrico generalmente se mide la actividad o concentración de una sola sustancia, por ejemplo, como en este caso, los iones fluoruros presentes en la muestra de agua. Para ello se suele emplear un electrodo de referencia de manera tal que el potencial de la celda vendrá definido como:

$$E_{\text{celda}} = E_{F/F^-}^{\circ} + 2,203 \frac{RT}{nF} \log a_{F^-} - E_{\text{referencia}}$$

de allí que al ser el potencial del electrodo de referencia constante, éste puede combinarse con el potencial estándar, dando origen a una constante intrínseca E' de dicho sensor, quedando la ecuación:

$$E_{\text{celda}} = E' + 2,203 \frac{RT}{nF} \log a_{F^-}$$

Se suele considerar que la actividad del ion en soluciones muy diluidas es aproximadamente igual a su concentración, $E' = \text{constante} = k + 2,203(RT/nF) = 0,059$. Por lo tanto:

$$E_{\text{celda}} = k + 0,059 \log [F^-]$$

Las expresiones correspondientes al potencial de la celda para las muestras que están siendo analizadas son:

$$E_{\text{CM}} = k + 0,059 \log [F^-]$$

$$E_{\text{LAM}} = k + 0,059 \log [F^-]$$

Pasando la concentración de fluoruro a M:

$$\frac{1 \text{mg} F^-}{\text{L}} \frac{1 \text{mol} F^-}{19 \cdot 10^3 \text{mg} F^-} = 5,26 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

Sustituyendo este valor de concentración en la expresión de E_{CM} y conociendo que $E_{\text{LAM}} = E_{\text{CM}} + 0,039$, se tiene que:

$$E_{\text{CM}} = k + 0,059 \log [5,26 \cdot 10^{-5}]$$

$$E_{\text{CM}} + 0,039 = k + 0,059 \log [F^-]$$

Al restar la primera de la segunda expresión se tiene:

$$0,039 = -0,059 \log [F^-] + 0,059 \log [5,26 \cdot 10^{-5}]$$

Despejando de esta expresión la $[F^-]$, se consigue calcular la concentración de iones fluoruros presentes en aguas subterráneas no fluoradas en una localidad agrícola del Edo Mérida:

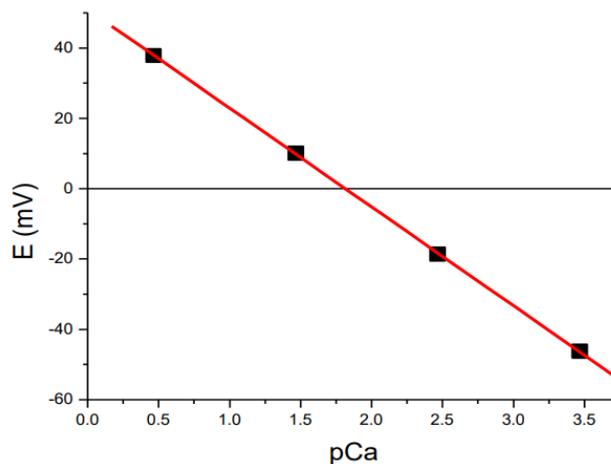
$$[F^-] = 1,15 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

2. Un electrodo de membrana líquida selectivo para los iones Ca^{2+} arrojó las siguientes lecturas de potencial al introducirlo en una serie de disoluciones estándar de idéntica fuerza iónica:

$\text{Ca}^{2+} / \text{M}$	$3,38 \cdot 10^{-5}$	$3,38 \cdot 10^{-4}$	$3,38 \cdot 10^{-3}$	$3,38 \cdot 10^{-2}$	$3,38 \cdot 10^{-1}$
E / mV	-74,8	-46,4	-18,7	+10,0	+37,7

Represente gráficamente la recta de calibrado y calcule la concentración de una muestra que dio una lectura de $-22,5 \text{ mV}$, conociendo que $\text{pCa} = -\log[\text{Ca}^{2+}]$.

R: La representación gráfica de E vs. pCa muestra el siguiente comportamiento:



Al representar estos valores de potencial frente al pCa se obtiene una línea recta que responde a la ecuación:

$$E (\text{mV}) = 51 - 28,1 \text{ pCa}$$

28,1 es una buena aproximación al valor teórico de $59/2 \text{ mV}$. Para la muestra desconocida:

$$-22,5 = 51 - 28,1 \text{ pCa} \Rightarrow [\text{Ca}^{2+}] = 2,42 \cdot 10^{-3} \text{ M.}$$

3. ¿Cuántos voltios variará el potencial de un electrodo selectivo de Mg^{2+} si se le saca de una disolución $MgCl_2$ $1,00 \cdot 10^{-4}$ M y se le introduce en otra disolución de $MgCl_2$ que es $1,00 \cdot 10^{-3}$ M?

R: Si consideramos $[Mg^{2+}]_2 = 1,00 \cdot 10^{-4}$ y $[Mg^{2+}]_1 = 1,00 \cdot 10^{-3}$, las ecuaciones que relacionan al potencial del electrodo selectivo con estas concentraciones son:

$$E_2 = k + 0,059 \log[Mg^{2+}]_2 \quad E_2 = k + 0,059 \log [1 \cdot 10^{-4}]$$

$$E_1 = k + 0,059 \log[Mg^{2+}]_1 \quad E_1 = k + 0,059 \log [1 \cdot 10^{-3}]$$

Realizando la resta de la primera con respecto a la segunda ecuación se tiene:

$$E_2 - E_1 = 0,118 - 0,089 = 0,029 \text{ V}$$

A este mismo resultado se podría haber llegado teóricamente, pues la concentración se modifica en un orden de magnitud y la pendiente es de $0,059/2$ V.

4. El contenido en Na^+ de una disolución problema se determinó utilizando un electrodo selectivo de Na^+ . El electrodo sumergido en 10,0 mL de la disolución problema dio un potencial de 0,2331 V. Tras la adición de 1,0 mL de una disolución estándar de $NaCl$ $2,00 \cdot 10^{-2}$ M, el potencial pasó a ser de 0,2816 V. Calcule la concentración de Na^+ en la disolución problema.

R: Se procede a escribir las ecuaciones del potencial para las dos situaciones:

$$E_1 = k + 0,059 \log[Na^+] = 0,2331$$

$$E_2 = k + 0,059 \log \left(\frac{10 \text{ mL} \cdot [Na^+] + 1 \text{ mL} \cdot 2 \cdot 10^{-2} \text{ M}}{(10 + 1) \text{ mL}} \right) = 0,2846$$

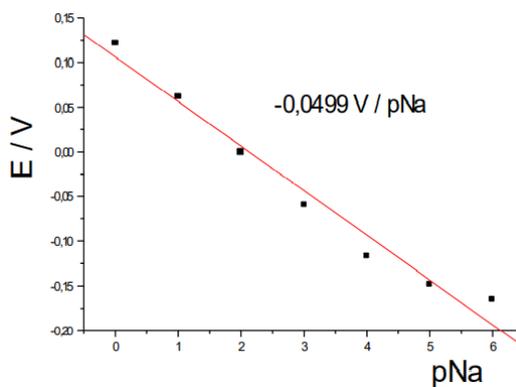
Restando miembro a miembro ambas expresiones y despejando se obtiene:
 $[\text{Na}^+] = 3,17 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

5. Los siguientes datos fueron obtenidos a pH 7 y 25 °C con un electrodo selectivo de iones frente a un electrodo de Ag/AgCl (KCl 1M):

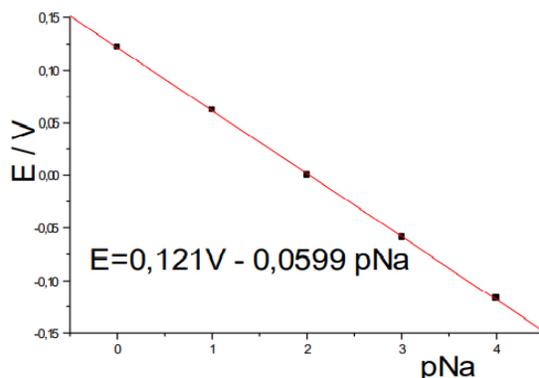
pNa	E (V)
0,00	0,122
1,0	0,062
2,00	0,000
3,00	-0,059
4,00	-0,117
5,00	-0,148
6,00	-0,165
Muestra	-0,050

Determine la actividad del ion Na^+ en la muestra.

R: Cuando se ajustan todos los valores experimentales a una recta, se obtiene una pendiente de $-0,0499 \text{ V/pNa}$ lo que indica un mal funcionamiento del electrodo en ese margen de concentraciones:



Si se representan gráficamente los valores experimentales para los 5 primeros puntos se observa una buena linealidad ($r = -1$), con una pendiente coincidente con la teórica:



Trabajando con esa recta, el valor de la muestra resulta de $1,58 \cdot 10^{-3}$ M

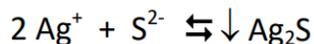
6. En una disolución de 100 mL que contiene iones S^{2-} se introduce un electrodo selectivo que adopta un potencial de -845 mV frente al ENH. Tras la adición de 1,00 mL de $AgNO_3$ 0,1 M el electrodo adquiere un potencial de -839 mV. ¿Cuál es la concentración de iones sulfuro?

R: La ecuación que representa el comportamiento del potencial de la celda con la actividad de los iones S^{2-} es:

$$E_{\text{celda}} = k + \frac{0,059}{2} \log [S^{2-}]$$

$$0,845 = k + 0,0295 \log(X \text{ mmol}/100\text{mL}) \quad (1)$$

La adición de 1,0 mL de Ag^+ 0,1 M supondrá la precipitación de:



Los mmoles de S^{2-} que se consumen por la precipitación son:

$$1 \text{ mL Ag}^+ \cdot \frac{0,1 \text{ mmol Ag}^+}{\text{mL Ag}^+} \cdot \frac{\text{mmol S}^{2-}}{2 \cdot \text{mmol Ag}^+} = 0,05 \text{ mmol S}^{2-}$$

Por lo tanto:

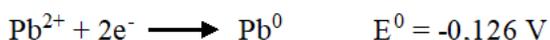
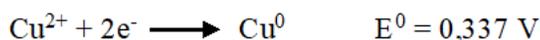
$$0,839 = k + 0,0295 \log \frac{(X \text{ mmol} - 0,05 \text{ mmol})}{(100 + 1) \text{ mL}} \quad (2)$$

Combinando y resolviendo las ecuaciones (1) y (2), se obtiene:

$X = 0,135 \text{ mmol}$. Por lo tanto, la concentración se obtiene:

$$[S^{2-}] = \frac{0,135 \text{ mmol}}{100 \text{ mL}} = 1,35 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

7. ¿Se pueden separar cuantitativamente los iones Pb^{2+} de los iones Cu^{2+} si ambos se encuentran presentes en disolución en una misma concentración $0,1 \text{ M}$? Datos:



R: Dados los potenciales estándar de ambos semi sistemas, parece obvio que el cobre empezará a depositarse en primer lugar, aunque siempre conviene comprobarlo numéricamente, en función de las concentraciones de cada especie. En este caso particular, puesto que ambas intercambian dos electrones y que las concentraciones iniciales son idénticas, sí que podemos afirmar que el primero en reducirse sobre el cátodo será el cobre.

En efecto:

$$E_{\text{cátodo, inicio Cu}} = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = 0,337 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0,1} = 0,308 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo, inicio Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,126 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{0,1} = -0,156 \text{ V}$$

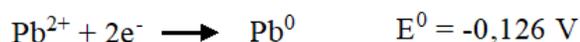
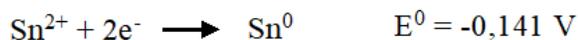
Vemos que el Cu empezará a depositarse cuando el potencial baje a 0,308 V en tanto que el Pb no empezará a depositarse hasta que el potencial baje hasta -0,156 V. Ahora cumple comprobar si al potencial necesario para dar por finalizada la electrodeposición del cobre habrá comenzado a depositarse el plomo o no. Cuando el Cu^{2+} se haya reducido en un 99,9%, quedará en disolución un 0,1% de la concentración inicial, es decir $1,0 \cdot 10^{-4}$ M, y podremos calcular inmediatamente el potencial que adoptará el cátodo:

$$E_{\text{cátodo, fin Cu}} = 0,337 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{(0,1) \cdot 10^{-4}} = 0,189 \text{ V}$$

Vemos que el cobre se habrá depositado totalmente a un potencial aún lejano al necesario para la deposición del plomo. Por tanto, existe un intervalo de potenciales para los que cabe separar de un modo selectivo por vía electroquímica ambas especies metálicas:

$$0,1 \text{ V} \geq E_{\text{cátodo}} \geq -0,156 \text{ V}$$

8. Se tiene una disolución acuosa con concentraciones molares 0,01 y 0,1, respectivamente, de Pb^{2+} y Sn^{2+} . Demostrar el orden de electrodeposición sobre un cátodo de malla de Pt y discutir la posibilidad de separación selectiva de ambos iones por electrodeposición. En caso de que la hubiera, indicar el intervalo de potenciales aplicables para ese fin. DATOS:



R: Calculamos el potencial de electrodo (cátodo) necesario para el comienzo de las reducciones de ambos iones:

$$E_{\text{cátodo, inicio Sn}} = -0,141 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,1} = -0,171 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo, inicio Pb}} = E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}^0}^0 - \frac{0,059}{n} \log Q = -0,126 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{0,01} = -0,185 \text{ V}$$

Vemos que el Sn será el primero en comenzar a depositarse. Veamos si al potencial necesario para dar por finalizada la electrodeposición del estaño habrá comenzado a depositarse el plomo.

$$E_{\text{cátodo, fin Sn}} = -0,141 \text{ V} - \frac{0,059}{2} \log \frac{1}{(0,1) \cdot 10^{-4}} = -0,289 \text{ V}$$

Es evidente que para cuando hayamos logrado la total deposición del estaño, el plomo habrá comenzado también a depositarse. En concreto, habrá co-deposición a partir de un potencial de -0,185 V y, consiguientemente, no existe intervalo alguno de potenciales a los que lograr la electrodeposición selectiva de ninguno de ellos.

9. Se tiene una mezcla 10^{-3} M de Cu^+ , 10^{-2} M de Ni^{2+} y 10^{-1} M de Cr^{3+} . ¿Se podrá llevar a cabo una separación secuencial de los tres iones mediante aplicación

juiciosa de potenciales a un cátodo de una celda electrolítica? Encontrar los intervalos de potenciales que garantizarían esas separaciones. DATOS:



R: El orden de electrodeposición vendrá dado por los respectivos valores de potencial que adoptará el cátodo para las respectivas concentraciones de los iones presentes:

$$E_{\text{cátodo, inicio Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = 0,521 \text{ V} - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{10^{-3}} = 0,344 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo, inicio Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,250 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{10^{-2}} = -0,309 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo, inicio Cr}} = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,740 \text{ V} - \frac{0.059}{3} \log \frac{1}{10^{-1}} = -0,760 \text{ V}$$

Así pues, se irán reduciendo en el mismo orden descendente en que están escritos.

Calculamos ahora los potenciales necesarios para rebajar en un 99,99% sus concentraciones respectivas en disolución:

$$E_{\text{cátodo, fin Cu}} = E_{\text{Cu}^+/\text{Cu}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = 0,521 \text{ V} - \frac{0.059}{1} \log \frac{1}{10^{-7}} = 0,108 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo, fin Ni}} = E_{\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,250 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{10^{-6}} = -0,427 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo, fin Cr}} = E_{\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,740 \text{ V} - \frac{0.059}{3} \log \frac{1}{10^{-5}} = -0,838 \text{ V}$$

Estudiados los valores hallados, concluimos que existe la posibilidad de ir separando una especie de otra sin más que seleccionar adecuadamente los potenciales del cátodo.

Los intervalos de potenciales a aplicar son:

$0,10 \text{ V} \geq E_{\text{cátodo}} \geq -0,309 \text{ V}$: Para la separación del cobre de los otros dos metales.

$-0,42 \text{ V} \geq E_{\text{cátodo}} \geq -0,760 \text{ V}$: Para la separación del níquel del cromo.

10. Calcule el potencial teórico necesario para iniciar la deposición de:

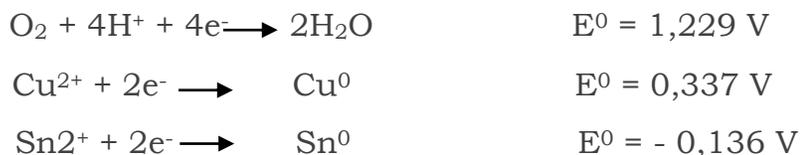
a) cobre, a partir de una disolución que es 0,150 M en Cu^{2+} y está amortiguada a un pH de 3,00. En el ánodo se desprende O_2 a 1 atm. de presión.

b) estaño, a partir de una disolución que es 0,120 M en Sn^{2+} y está amortiguada a un pH de 4,00. En el ánodo se desprende O_2 a 770 torr.

c) bromuro de plata en un ánodo de plata, a partir de una disolución que es 0,0864 M en Br^- y está amortiguada a un pH de 3,40. En el cátodo se desprende H_2 , a 765 torr.

d) Tl_2O_3 a partir de una disolución $4,00 \cdot 10^{-3}$ M en Tl^+ amortiguada a pH 8,00. La disolución es también 0,010 M en Cu^{2+} que actúa como despolarizador del cátodo.

DATOS:





R: Para cada uno de los apartados hay que calcular el potencial de los semi sistemas del cátodo y del ánodo y, a partir de ellos, deducir el potencial de la celda:

a)



$$E_{\text{cat}} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \log(0,050) = 0,312 \text{ V}$$

$$E_{\text{an}} = 1,229 + \frac{0,059}{4} \log(1)(10^{-3})^4 = 1,052 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = 0,312 - 1,052 = \mathbf{-0,740 \text{ V}}$$

b)



$$E_{\text{cat}} = -0,136 + \frac{0,059}{2} \log(0,120) = -0,163 \text{ V}$$

$$E_{\text{an}} = 1,229 + \frac{0,059}{4} \log(770/760)(10^{-4})^4 = 0,993 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = -0,163 - 0,993 = \mathbf{-1,156 \text{ V}}$$

c)

Cátodo: $2 \text{H}^+ + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$; Ánodo: $\text{Ag}^0 + \text{Br}^- - 1 \text{e} \rightleftharpoons \downarrow \text{AgBr}$

$$E_{\text{cat}} = 0,000 + \frac{0,059}{2} \log \frac{(10^{-3,4})^2}{(765/760)} = -0,201 \text{ V}$$

$$E_{\text{an}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0}^0 + \frac{0,059}{1} \log \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^0]} = 0,799 + 0,059 \log \frac{P_{\text{S AgBr}}}{[\text{Br}^-]} =$$

$$= \underbrace{0,799 + 0,059 \log 5 \cdot 10^{-13}}_{E_{\text{AgBr}/\text{Ag}^0}^0 = 0,073} + 0,059 \log \frac{1}{(0,0864)} = 0,136 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cat}} - E_{\text{an}} = -0,201 - 0,136 = \mathbf{-0,337 \text{ V}}$$

d)

Cátodo: $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^0$; Ánodo: $2 \text{Ti}^+ + 6 \text{OH}^- - 4 \text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$

En este caso, el Cu^{2+} juega el papel de despolarizador, es decir que se utiliza para evitar la descarga de gas H_2 sobre el cátodo.

$$E_{\text{cat}} = 0,337 + \frac{0,059}{2} \log(0,010) = 0,278 \text{ V}$$

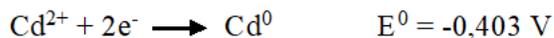
$$E_{\text{an}} = 0,020 + \frac{0,059}{4} \log \frac{1}{(4 \cdot 10^{-3})^2 (10^{-6})^6} = 0,622 \text{ V}$$

$$E_{\text{celda}} = 0,278 - 0,622 = \mathbf{-0,344 \text{ V}}$$

11. Una mezcla binaria en disolución acuosa está compuesta por $[\text{Cd}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-1} \text{ M}$ y $[\text{Fe}^{2+}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

(a) Razonar si se podrán separar ambos iones por electrodeposición selectiva sobre un cátodo de gran superficie en una celda electrolítica.

(b) ¿Qué sucederá si las concentraciones iniciales de Cd^{2+} y Fe^{2+} fueran $1 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ y $8 \cdot 10^{-1} \text{ M}$, respectivamente? DATOS:



R: a) De acuerdo con los datos del problema, las especies comenzarán a reducirse a los potenciales siguientes:

$$E_{\text{cátodo, inicio Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,403 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{5 \cdot 10^{-1}} = -0,412 \text{ V}$$

$$E_{\text{cátodo, inicio Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,440 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{1 \cdot 10^{-4}} = -0,558 \text{ V}$$

Esto indica que el cadmio se depositará antes que el hierro. Comprobemos ahora si podremos depositar completamente el cadmio antes de que comience a depositarse el hierro:

$$E_{\text{cátodo, fin Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,403 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{5 \cdot 10^{-5}} = -0,530 \text{ V}$$

Por tanto, el cadmio se puede retirar por completo de la disolución antes de que se deposite el hierro entre los valores de potencial: $-0,530 \text{ V} \geq E_{\text{cátodo}} \geq -0,558 \text{ V}$.

b) Para los nuevos valores de concentraciones iniciales:

$$E_{\text{cátodo, inicio Cd}} = E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,403 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{1 \cdot 10^{-3}} = -0,492 \text{ V}$$

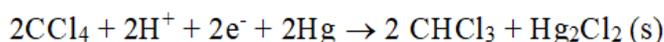
$$E_{\text{cátodo, inicio Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,440 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{8 \cdot 10^{-1}} = -0,443 \text{ V}$$

Luego, en este caso, vemos que al usar otras concentraciones el orden de electrodeposición se altera, pasando el hierro a depositarse antes que el cadmio. Calculamos ahora cuándo habrá terminado de depositarse el hierro:

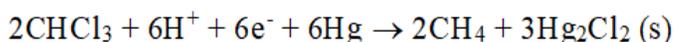
$$E_{\text{cátodo, fin Fe}} = E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 - \frac{0.059}{n} \log Q = -0,440 \text{ V} - \frac{0.059}{2} \log \frac{1}{8 \cdot 10^{-5}} = -0,561 \text{ V}$$

En esta circunstancia NO sería posible la separación selectiva.

12. A un potencial de $-1,0 \text{ V}$, el CCl_4 en metanol se reduce hasta CHCl_3 sobre un cátodo de mercurio:



A su vez el CHCl_3 reacciona a $-1,8 \text{ V}$ para formar metano:



Una muestra de $0,750 \text{ g}$ que contiene CCl_4 y CHCl_3 y materia inerte, se disolvió en metanol y se electrolizó a $-1,0 \text{ V}$ hasta que la corriente se hizo prácticamente cero. Un culombímetro indicó que se necesitaron $11,63 \text{ C}$ para completar ese paso. A continuación, el potencial del cátodo se ajustó a $-1,8 \text{ V}$, y se precisaron $68,6 \text{ C}$ más, para completar la electrólisis a ese potencial. Calcule los porcentajes de CCl_4 y de CHCl_3 en la mezcla.

R: Se determinan los moles de CCl_4 y CHCl_3 que se producen en los procesos de electrolisis:

$$11,63 \text{ C} \frac{\text{mole}}{95485 \text{ C}} \frac{2 \text{ mol CCl}_4}{2 \text{ mole}} = 1,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol CCl}_4$$

$$68,6 \text{ C} \frac{\text{mole}}{95485 \text{ C}} \frac{2 \text{ mol CHCl}_3}{6 \text{ mole}} = 2,37 \cdot 10^{-4} \text{ mol CHCl}_3$$

A los moles totales de CHCl_3 hay que restar los que proceden de la primera electrólisis. Como la estequiometría es 2:2, basta con restar directamente:

$2,37 \cdot 10^{-4} - 1,21 \cdot 10^{-4} = 1,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ de CHCl_3 que estaban originalmente en la

muestra.

Pasando los resultados a porcentajes:

$$\frac{1,21 \cdot 10^{-4} \text{ mol CCl}_4}{0,750 \text{ g muestra}} \frac{153,8 \text{ g CCl}_4}{\text{mol CCl}_4} \frac{100}{100} = 2,48\% \text{ CCl}_4$$

$$\frac{1,16 \cdot 10^{-4} \text{ mol CHCl}_3}{0,750 \text{ g muestra}} \frac{119,35 \text{ g CHCl}_3}{\text{mol CHCl}_3} \frac{100}{100} = 1,85\% \text{ CHCl}_3$$

13. El ion NO_3^- se reduce a NO_2^- en N,N-dimetilformamida (DMF) en una etapa de 2 electrones. Se registró el polarograma de una disolución $8,4 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ en KNO_3 utilizando un electrodo de gotas de mercurio con $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ igual a $1,86 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{s}^{-1/2}$. La corriente de difusión instantánea fue de $24 \mu\text{A}$. Estimar el coeficiente de difusión del ion NO_3^- en este medio.

R: La ecuación de Ilkovic para la corriente instantánea es:

$$i_d = 708 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C$$

En donde i_d puede ser expresada en μA ; C en mM ; m en $\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$; t en s y D en $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Despejando D de dicha ecuación se tiene:

$$D^{1/2} = \frac{i_{d_{\text{inst}}}}{708 \cdot n \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6} \cdot C}$$

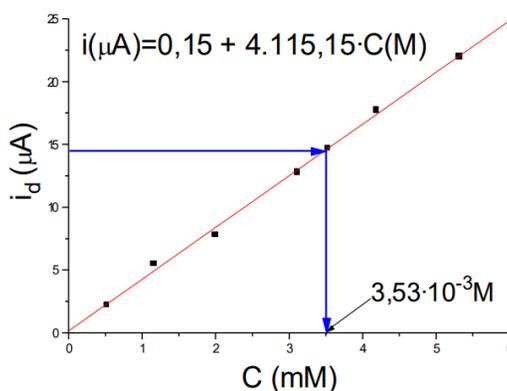
$$D^{1/2} = \frac{24 \mu\text{A}}{708 \cdot 2 \cdot 1,86 \text{ mg}^{2/3} \cdot \text{s}^{-1/2} \cdot 8,4 \text{ mol L}^{-1}} = 1,08 \cdot 10^{-3} \Rightarrow D = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

14. Las corrientes de difusión de una serie de disoluciones estándar de plomo(II), así como la de una muestra de contenido en plomo desconocido, se encuentran recogidas en la tabla adjunta.

C (mM)	0,52	1,16	2,00	3,11	4,19	5,32	Muestra
i_d (μA)	2,2	5,5	7,8	12,8	17,7	22,0	14,7

¿Cuál es la concentración de Pb(II) en la muestra?

R: A partir de los datos tabulados se construye la curva de calibración de la cual podemos interpolar el valor de la muestra:



La concentración de Pb(II) es de $3,53 \cdot 10^{-3} \text{M}$

15. La ecuación de Cottrell permite estimar el valor del coeficiente de difusión, D. Calcular D para un analito determinado cuando se obtiene una corriente de difusión de $0,520 \mu\text{A}$ bajo las condiciones siguientes: $n=2$; $C = 2 \cdot 10^{-4} \text{M}$; $t_{\text{gota}} = 2 \text{s}$; volumen de la gota = $0,5 \text{mm}^3$.

R: A partir de la ecuación de Cottrell:

$$i = n \cdot F \cdot S \cdot C \cdot \sqrt{\frac{D}{\pi \cdot t}}$$

Se despeja D, conociendo que i es la corriente de difusión expresada en amperes (A), F la constante de Faraday (96500), C la concentración expresada en mol/mL:

$$C = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol / L} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol / mL}$$

y S es el área del electrodo, la cual se determina a partir de los datos en el ejercicio:

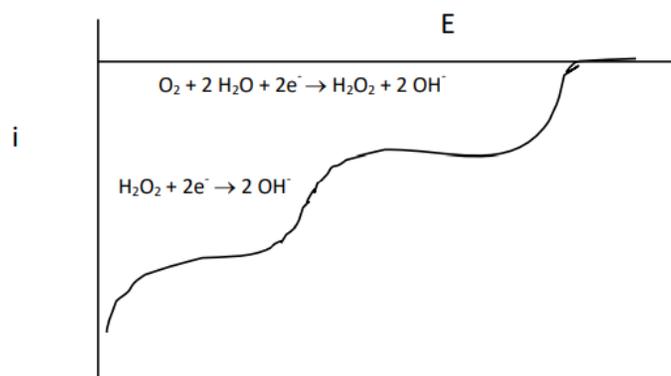
$$0,5 \text{ mm}^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \Rightarrow r = 0,49 \text{ mm} \Rightarrow S = 4 \cdot \pi \cdot r^2 = 3,04 \text{ mm}^2$$

$$\sqrt{D} = \frac{0,52 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot \sqrt{\pi} \cdot \sqrt{2} \cdot \text{s}^{1/2}}{2 \cdot 96.500 \frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{mol}} \cdot 3,04 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot 2 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{cm}^3}} = 1,11 \cdot 10^{-3} \frac{\text{cm}}{\text{s}^{1/2}}$$

$$D = 1,23 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

16. El coeficiente de difusión del O_2 en disoluciones acuosas a 25°C es de $2,65 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 / \text{s}$. A la hora de analizar una muestra de agua natural se empleó un electrodo de gotas de mercurio cuya constante de capilaridad, $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$, es de $1,86 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{-1/2}$.

El polarograma que se registro fue el siguiente:



Si la corriente de difusión instantánea de la primera onda de difusión del oxígeno es de $2,3 \mu\text{A}$, calcular la concentración de oxígeno disuelto en el agua.

R: A partir de la ecuación de Ilkovic para la corriente instantánea y de los valores dados en el ejercicio se despeja la concentración (C):

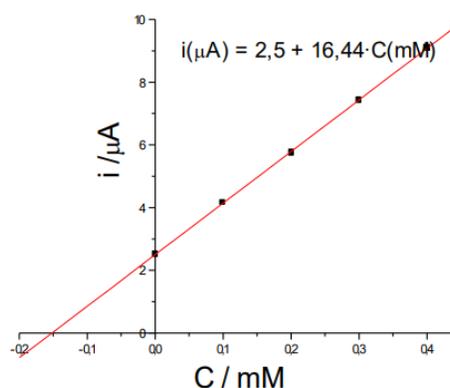
$$C = \frac{i_{d_{inst}}}{708 \cdot nm^{2/3} \cdot t^{1/6}}$$

$$C = \frac{i_{d_{inst}}}{708 \cdot n \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}} = \frac{2,3}{708 \cdot 2 \cdot (2,65 \cdot 10^{-5})^{1/2} \cdot 1,86} = 0,17 \text{ mM} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

17. La determinación de nitrobenzeno, un conocido contaminante orgánico electroreducible, se llevó a cabo mediante polarografía de pulso diferencial. Calcular la concentración de este contaminante en una muestra si los resultados de las medidas obtenidas mediante la técnica de las adiciones estándar son las que se dan a continuación.

C añadida / mM	0 (muestra)	0,1	0,2	0,3	0,4
$i_p / \mu\text{A}$	2,51	4,16	5,75	7,42	9,10

R: Al graficar i_p vs C, se obtiene:



De la representación gráfica se obtiene una concentración de $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

18. La intensidad de pico observada para la rama anódica de un barrido cíclico de un proceso reversible sobre un electrodo estacionario fue de $25,4 \mu\text{A}$ para una velocidad de barrido de $0,250 \text{ V/s}$. Estimar la corriente del pico que se

obtendría si se emplease una velocidad de barrido de 50,0 mV/s.

R: La expresión que relaciona la intensidad de pico con la concentración para voltamperometría de barrido lineal es:

$$i_p = 0,27 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C$$

en donde las magnitudes se miden en las unidades siguientes:

$$i_p = A; D = \text{cm}^2/\text{s}; C = \text{mM}; v = \text{V}/\text{s}.$$

Cuando el resto de las magnitudes permanecen constantes, la intensidad es función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido:

$$i_p = \text{cte} \cdot v^{1/2}; 25,4 \cdot 10^{-6} \text{ A} = \text{cte} \cdot (0,25 \text{ V}/\text{s})^{1/2}; \Rightarrow \text{cte} = 5,08 \cdot 10^{-5}$$

La nueva intensidad para una velocidad menor será:

$$i_p = \text{cte} \cdot v^{1/2} = (5,08 \cdot 10^{-5}) \cdot (0,05)^{1/2} = 1,14 \cdot 10^{-5} \text{ A} = 11,4 \mu\text{A}$$

19. El ferricianuro potásico posee un coeficiente de difusión de $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ cuando se oxida ($n=1$) en un electrolito de KCl 0,1 M. De cara a determinar el área efectiva de un electrodo estacionario de disco, se utilizó este proceso de oxidación, registrándose una corriente de pico anódico (i_{pa}) de $32 \mu\text{A}$ para una disolución $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ de ferricianuro al variar linealmente el potencial a razón de 100 mV/s. Estimar el área de ese electrodo.

R: Aplicando la ecuación:

$$i_p = 0,27 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C$$

$$A = \frac{i_p}{0,27 \cdot n^{3/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot C}$$

$$A = \frac{3,2 \cdot 10^{-6} \text{ A}}{0,27 \cdot 1^{1/2} \cdot (6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s})^{1/2} \cdot (0,1 \text{ V}/\text{s})^{1/2} \cdot 1 \text{ mM}} = 0,15 \text{ cm}^2$$

20. Una celda de conductividad tiene electrodos de $1,792 \text{ cm}^2$ de área y una separación de $0,346 \text{ cm}$. Cuando es llenada con una solución de concentración $0,0213 \text{ eq L}^{-1}$ de KCl, su resistencia es $69,04 \text{ ohm}$. Calcular la conductividad equivalente.

R: Para calcular la constante de la celda se tiene:

$$k_c = \frac{1}{A}$$

$$k_c = \frac{1}{A} \Rightarrow k_c = \frac{0,346 \text{ cm}}{1,792 \text{ cm}^2} = 0,1931 \text{ cm}^{-1}$$

$$k_c = \frac{1}{A} = \frac{\chi}{G} \Leftrightarrow \chi = k_c \cdot G$$

$$G = \frac{1}{R} \Leftrightarrow \chi = k_c \cdot \frac{1}{R}$$

$$\chi = (0,1931 \text{ cm}) \cdot \frac{1}{69,04 \text{ ohm}} = 2,797 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$\Lambda = 1000 \frac{\chi}{C}$$

$$\Lambda = 1000 \cdot \text{cm}^3/\text{L} \cdot \frac{2,797 \cdot 10^{-3} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}}{0,0213 \text{ eq/L}} = 131,31 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ eq}^{-1}$$

21. Una celda de conductividad de KCl, que es una sal fuerte, se calibra midiéndose una resistencia de 4200 ohm a una solución de KCl con $k=0,01 \text{ ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Posteriormente un alumno mide con la misma celda dos soluciones de ácido, rotuladas con 0,1N y 0,3N respectivamente, sin embargo, no recuerda si era HCl o CH_3COOH . Las resistencias obtenidas fueron 80.770 ohm para $N=0,1\text{N}$ y 46.667ohm para $N=0,3\text{N}$. Determinar:

a) ¿Cuál ácido se está utilizando?, si es débil, calcular su constante.

b) ¿Cuál es el valor de Λ° para este ácido?

R: a) Se conoce que:

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \rightarrow \frac{l}{A} = \frac{R}{\rho}, \text{ como } \rho = \frac{1}{\chi} \rightarrow \frac{l}{A} = R \cdot \chi = 4200 \cdot 0,01 = 42 \text{ cm}^{-1}$$

$$\chi = \frac{l}{A} \cdot \frac{1}{R} \rightarrow \text{Para: } N=0,1 \rightarrow \chi_1 = 42 \text{ cm}^{-1} \cdot \frac{1}{80770} = 5,2 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$N=0,3 \rightarrow \chi_2 = 42 \text{ cm}^{-1} \cdot \frac{1}{46667} = 9,0 \cdot 10^{-4} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

Por lo tanto:

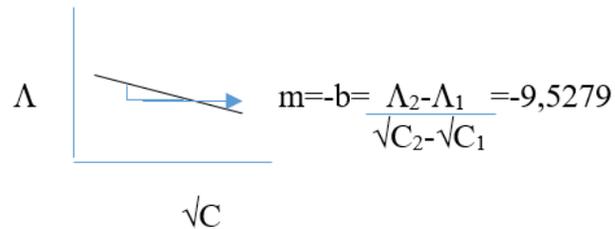
$$\Lambda_2 = \frac{\chi_2 \cdot 1000}{C_2} = 3 \quad \text{y} \quad \Lambda_1 = \frac{\chi_1 \cdot 1000}{C_1} = 5,2$$

A medida que se incrementa la concentración la conductividad específica aumenta y este comportamiento es característico para los electrolitos fuerte. Por lo tanto, el ácido que se está utilizando es el HCl y cumple con la Ley de Kohlrausch:

$$\Lambda = \Lambda^\circ - b\sqrt{C}$$

b) De acuerdo con la Ley de Kohlrausch:

Λ	$\Lambda_2=3$	$\Lambda_1=5,2$
\sqrt{C}	$\sqrt{C_2}=0,5477$	$\sqrt{C_1}=0,3162$



$$B = 9,5279; \Lambda_2 = \Lambda^\circ - b\sqrt{C_2} \longrightarrow \Lambda^\circ = \Lambda_2 + b\sqrt{C_2} = 8,2184$$

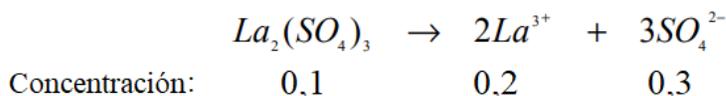
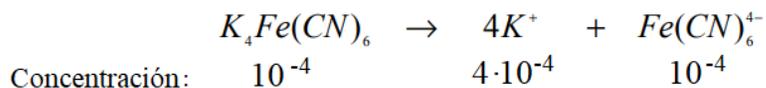
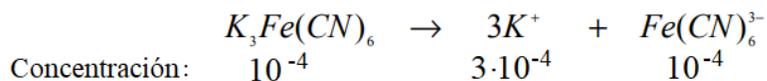
22. Calcular los números de transporte correspondientes a los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ en una disolución acuosa que contiene $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10^{-4} M + $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 10^{-4} M + $\text{La}_2(\text{SO}_4)_3$ 0.1 M. Datos: Conductividades equivalentes ($\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{equiv}^{-1}$): $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-} = 100,0$; $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} = 110,0$; $\text{SO}_4^{2-} = 80,0$; $\text{La}^{3+} = 69,6$; $\text{K}^+ = 73,4$.

R: Se sabe que el número de transporte se define por la ecuación:

$$t_i = \frac{\lambda_i^\circ c_i |Z_i|}{\sum_{j=1}^n \lambda_j^\circ c_j |Z_j|}$$

Por lo tanto se debe proceder a identificar y determinar los términos presentes en dicha ecuación para cada uno iones presentes en la solución para así determinar los números de transporte correspondientes a los iones $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ y $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$.

Los iones presentes en dicha disolución y sus respectivas concentraciones se muestran en las siguientes ecuaciones:



Los valores que se requieren de cada ion, así como, las respuestas al ejercicio se resumen en la siguiente tabla:

Especie	λ_i^0	c_i	$ Z_i $	$\lambda_i^0 c_i Z_i $	$\Sigma \lambda_i^0 c_i Z_i $	t_i
$Fe(CN)_6^{3-}$	100	10^{-4}	3	3×10^{-2}	89.89	3.3×10^{-4}
$Fe(CN)_6^{4-}$	110	10^{-4}	4	4.4×10^{-2}		4.9×10^{-4}
K^+	73.5	7×10^{-4}	1	5.145×10^{-2}		5.7×10^{-4}
La^{2+}	69.6	0.2	3	41.76		0.465
SO_4^{2-}	80	0.3	2	48		0.534

23. Una disolución acuosa contiene $FeCl_3$ 10^{-4} M y $FeSO_4$ 10^{-4} M. Se introducen dos electrodos de platino, estableciéndose entre ellos una determinada diferencia de potencial y obteniéndose, como consecuencia, una corriente eléctrica de 95 μA , determinar las intensidades de migración que corresponden a los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} en el cátodo y ánodo, respectivamente.
- b) Determinar de nuevo las intensidades de migración de los Fe^{3+} y Fe^{2+} considerando que a la disolución inicial se le añade KCl hasta 0,1 M.
- c) Calcular el error que se comete, al operar en las condiciones inicialmente descritas, si se supone que la corriente detectada en el amperímetro se debe totalmente a transporte por difusión, en el caso de que el experimento se

utilizara para la determinación cuantitativa de Fe^{3+} .

Datos: Conductividades equivalentes: $Fe^{3+} = Fe^{2+} = 68$; $SO_4^{2-} = 80$; $K^+ = 73,5$; $Cl^- = 76$.

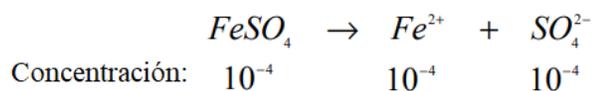
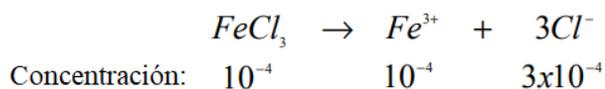
R: Se sabe que las intensidades de migración que corresponden a los iones en solución, así como, el número de transporte de cada ion se definen por las siguientes ecuaciones:

$$I_M = \pm \frac{I_T t_i n}{|Z|}$$

$$t_i = \frac{\lambda_i^{\circ} c_i |Z_i|}{\sum_{j=1}^n \lambda_j^{\circ} c_j |Z_j|}$$

Por lo tanto, se procede a identificar y determinar los términos presentes en dicha ecuación para cada uno iones presentes en la solución para así proceder a utilizarlos en las ecuaciones respectivas y poder determinar las intensidades de migración correspondientes a los iones Fe^{3+} y Fe^{2+} .

Los iones presentes en dicha disolución y sus respectivas concentraciones se muestran en las siguientes ecuaciones:



Se calculan los números de transporte:

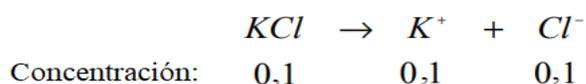
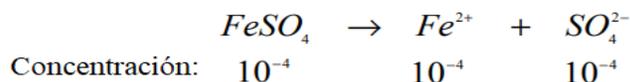
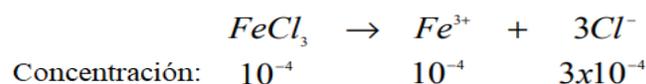
NUMEROS DE TRANSPORTE						
Especie	λ_i^0	c_i	$ Z_i $	$\lambda_i^0 c_i Z_i $	$\Sigma \lambda_i^0 c_i Z_i $	t_i
Fe^{3+}	68	10^{-4}	3	2.04×10^{-2}	7.28×10^{-2}	0.280
Fe^{2+}	68	10^{-4}	2	1.36×10^{-2}		0.187
SO_4^{2-}	80	10^{-4}	2	1.60×10^{-2}		0.220
Cl^-	76	3×10^{-4}	1	2.28×10^{-2}		0.313

Luego con estos valores de número de transporte se procede a determinar las corrientes de migración:

Especie	t_i	n	$ Z_i $	I_M
Fe^{3+}	0.280	$Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	3	8.87
Fe^{2+}	0.187	1	2	8.88

Como los dos iones tiene conductividades equivalentes sus corrientes de migración son similares.

b) Al añadir KCl hasta 0,1 M, a la solución anterior se tiene:



NUMEROS DE TRANSPORTE						
Especie	λ_i^0	c_i	$ Z_i $	$\lambda_i^0 c_i Z_i $	$\Sigma \lambda_i^0 c_i Z_i $	t_i
Fe^{3+}	68	10^{-4}	3	2.04×10^{-2}	15	1.36×10^{-3}
Fe^{2+}	68	10^{-4}	2	1.36×10^{-2}		9.07×10^{-4}
SO_4^{2-}	80	10^{-4}	2	1.60×10^{-2}		1.07×10^{-3}
Cl^-	76	$\cong 0.1$	1	7.6		0.507
K^+	73.5	0.1	1	7.35		0.490

Especie	t_i	n	$ Z_i $	I_M
Fe^{3+}	1.36×10^{-3}	$Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	3	4.31×10^{-2}
Fe^{2+}	9.07×10^{-4}	1	2	4.31×10^{-2}

c) Si se supone que toda la corriente se debe a difusión se comete error en la determinación de hierro ya que existe una corriente de migración de Fe^{3+} hacia el polo negativo (cátodo en la electrolisis). Además, Fe^{3+} difunde hacia el cátodo donde es reducido a Fe^{2+} en la electrólisis. Por tanto, la intensidad total es la suma de la intensidad debido a la difusión más la intensidad debido a la migración:

$$I_T = I_D - I_M \quad I_D = I_T - I_M$$

$$I_D = 95 - 8.87 = 86,13 \mu\text{A}$$

Cuando se calcula concentración de Fe^{3+} , al utilizar la Intensidad de corriente total en vez de exclusivamente la de difusión, el error que se comete es:

$$\%E = \frac{I_T - I_D}{I_D} \cdot 100 = \frac{I_M}{I_D} = \frac{8,87}{86,13} \cdot 100 = 10,3\%$$

En el caso b, la corriente de migración se ve enormemente disminuida por la presencia de KCl como electrólito de fondo: $I_D = 95 - 0.0431 = 94.96 \mu\text{A}$
Cuando se calcula concentración de Fe^{3+} , al utilizar la Intensidad de corriente total en vez de exclusivamente la de difusión, el error que se comete es:

$$\%E = \frac{I_T - I_D}{I_D} \cdot 100 = \frac{I_M}{I_D} = \frac{0,0431}{94,96} \cdot 100 = 4,5 \cdot 10^{-2}\%$$

Como se observa, al operar en presencia de electrólito soporte se minimiza la contribución del transporte de sustancia electroactiva por migración, con lo que se simplifica el tratamiento matemático de los sistemas electroquímicos, y además, se facilita la conductividad de la disolución al disminuir la resistencia de la célula electroquímica, Asimismo, puede colaborar a disminuir o eliminar algunos efectos debidos a la matriz.

24. Se quiere determinar Fe^{2+} en disoluciones que contienen del orden de 10^{-3} M de dicho catión. Dichas disoluciones contienen, además, cloruros y sulfatos en concentración similar a la del hierro. El método de análisis se basa en la medida de corrientes límite de difusión.

a) ¿Qué concentración de electrolito fondo (KCl) debe añadirse para que el error de los resultados sea inferior al 3 %?

b) Si se obtuvieron corrientes del orden de $50 \mu\text{A}$, utilizando un electrodo de platino de superficie eficaz $1,43 \text{ mm}^2$ ¿Cuál será el espesor de la interfase si el coeficiente de difusión del Fe^{2+} es aproximadamente $2,8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$?

Datos: Conductividades equivalentes: $\text{Fe}^{2+} = 68$; $\text{SO}_4^{2-} = 80$; $\text{K}^+ = 73,5$; $\text{Cl}^- = 76$.

R: Se sabe que:

$$\%E = \frac{I_T - I_D}{I_D} \cdot 100 = \frac{I_M}{100}$$

$$I_M = \frac{\%E \cdot I_D}{100}$$

$$I_M = \pm \frac{I_T t_i n}{|z|}$$

Fe^{2+} difunde hacia el ánodo (polo positivo) para oxidarse a Fe^{3+} originando la corriente de difusión. Por otra parte Fe^{2+} migra hacia el cátodo (polo negativo) originando una corriente de migración, que se opone a la de difusión. La corriente total medida en el ánodo es la diferencia entre la corriente de difusión y la de migración:

$$I_T = I_D - I_M \quad I_D = I_T - I_M$$

Pot lo tanto:

$$I_M = \frac{\%E \cdot I_D}{100} \therefore \frac{I_T t_i n}{|Z|} = \frac{\%E}{100} \cdot \left(I_T - \frac{I_T t_i n}{|Z|} \right) \therefore \frac{t_i n}{|Z|} = \frac{\%E}{100} \left(1 - \frac{t_i n}{|Z|} \right)$$

$$\frac{t_i}{2} = \frac{3}{100} \left(1 - \frac{t_i}{2} \right) \therefore 0,5t_i = 3 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-2} t_i \therefore t_i = \frac{3 \cdot 10^{-2}}{5,15 \cdot 10^{-1}} = 5,82 \cdot 10^{-2}$$

Como:

$$t_i = \frac{\lambda_i^0 c_i |Z_i|}{\sum_{j=1}^n \lambda_j^0 c_j |Z_j|}$$

$$t_i = \frac{68 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{68 \cdot 10^{-3} \cdot 2 + 80 \cdot 10^{-3} \cdot 2 + 73,5 \cdot X + 76 \cdot (X + 10^{-3})}$$

$$0,0582 = \frac{0,136}{0,136 + 0,160 + 149,5X + 0,076} \rightarrow X = 0,0131M$$

b) Hay que calcular el espesor de la interfase trabajando bajo la intensidad límite de difusión. Según la Ley de Fick:

$$I_D = K_D (C_{\text{disol}} - C_{\text{elec}})$$

En condiciones límite, podemos suponer que $C_{\text{elec}} = 0$, por tanto:

$$I_T = I_D = K_D C_{\text{disol}}$$

siendo la constante de proporcionalidad:

$$K_D = \frac{nFAD_o}{d}$$

Donde:

$n = n^\circ$ de electrones intercambiados (eq/mol)

$F = \text{Cte de Faraday} = 96500 \text{ co/eq}$

$A = \text{área del electrodo (cm}^2\text{)}$

$D_o = \text{coeficiente de difusión de la especie (cm}^2\text{/s)}$

$d = \text{espesor de la interfase (cm)}$

Por tanto:

$$I_D = \frac{nFAD_o}{d} \cdot C_{\text{disol}} \therefore d = \frac{nFAD_o}{I_D} \cdot C_{\text{disol}}$$

$$d = \frac{1 \cdot 96500 \cdot 1,43 \cdot 10^{-2} \cdot 2,8 \cdot 10^{-5}}{50 \cdot 10^{-6}} \cdot 10^{-3} (\text{cm}^3 / \text{L}) = 7,73 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

25. La UE tiene regulado un contenido máximo de 0,050 ppb de Cd en el agua de consumo humano. Discutir brevemente los criterios en que habría de fijarse caso de tener que decidir entre la compra de un equipo de absorción atómica y un equipo de voltamperometría.

R: El Cd sólo presenta un estado de oxidación, luego la posibilidad de especiación que aportan los métodos electroquímicos no son de relevancia en este contexto y cualquiera de las técnicas sería igualmente válida en cuanto a la posibilidad de detectar esta especie.

En cuanto a la concentración, 0,05 ppb equivalen a $4,0 \cdot 10^{-10}$ M, que resulta demasiado bajo tanto para la determinación directa por espectroscopía de absorción atómica electrotérmica como por voltamperometría de pulso. Si queremos emplear la primera, habría que recurrir a una etapa previa de concentración. Sin embargo, se puede recurrir a una modalidad de redisolución anódica que sí que tendría sensibilidad suficiente para este valor de concentración.

En cuanto a tiempo, la espectroscopía podría ser ventajosa, al poder procesar más muestras por unidad de tiempo. Tendríamos que considerar también el coste del equipo que es claramente favorable para el método electroquímico. Sin embargo, por lo general los operarios en los laboratorios de control de calidad suelen estar más familiarizado con las técnicas espectroscópicas que con las electroquímicas.

Bibliografía

- 1a. Harris DC. Análisis químico cuantitativo. Reverté; 2007.
- 1b. Harvey D. Modern analytical chemistry (Vol. 1). New York: McGraw-Hil; 2000.
- 1c. Skoog DA., Donald MW, Holler FJ, Stanley C. Fundamentos de química analítica. Novena edición; 2015. ISBN: 978-607-519-937-6.
- 1d. Braithwaite A. Métodos cromatográficos, 4^a ed., ED. Chapman & Hall, Londres, 1985; 216- 217, 271-272.
1. Mayolo-Deloisa K, Martínez LM, Rito-Palomares M. Técnicas cromatográficas y su aplicación a estudios de cambios conformacionales, estabilidad y replegamiento de proteínas. Revista Mexicana de Ingeniería Química [Internet]. 2012;11(3):415-429. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=62026894006>.
2. <http://www.acssac.com/2017/06/06/novel-technologies/#:~:text=del%20siglo%20XX.-,En%201906%2C%20un%20bot%C3%A1nico%20ruso%20Mikhail%20Tswett%20invent%C3%B3%20LC%20para,cambios%20dentro%20de%20la%20columna>.
3. <https://concepto.de/cromatografia/#ixzz6w5zabYZC>
4. <https://concepto.de/cromatografia/#ixzz6w60FUoNM>
5. <https://concepto.de/cromatografia/#ixzz6w623BHlr>
- 7a. <https://quimicafacil.net/manual-de-laboratorio/cromatografia-en-papel-de-boligrafos-de-tinta-gel/>.
- 7b. <https://biomodel.uah.es/tecnicas/crom/inicio.htm>.
- 7c. <https://uniiquim.iquimica.unam.mx/glossary/hplc/>.
- 7d. <https://cienciadelux.com/2015/08/05/instrumentacion-en-la-cromatografia-gas-liquido/>.
8. Herrero M, Mendiola J, Cifuentes A, Ibañez E. Supercritical fluid extraction: recent advances and applications. Journal of Chromatography A. 2010; 1217(16):2495-2511.

9. Velasco R, Villada H, Carrera J. Aplicaciones de los Fluidos Supercríticos en la Agroindustria. *Información Tecnológica*. 2007; 18(1): 53-65.
10. Becerra G., Menolasina S., Salvador A. Supercritical fluid Extration and Supercritical Fluid Chromatography of Vitamin E in pharmaceutical preparations. *J. High Resol. Chromatography*. 1999; 22:300-302.
11. Turner C, King JW, Mathiasson L. Supercritical fluid extraction and chromatography for fatsoluble vitamin analysis (Review). *Journal of Chromatography A*. 2001; 936: 215-237.
- 12a. Touzet P, de Vienne D, Huet JC, Ouali C, Bouet F, Zivy M. Amino Acid Analysis of Proteins Separated by Two-Dimensional Electrophoresis in Maize: Isoform Detection and Function Identification. *Electrophoresis*. 1996; 17(8):1393-401. doi: 10.1002/elps.1150170819.
- 12b. <https://www.lifeder.com/electroforesis/>.
- 13a. Holtkamp H, Hartinger CG. Capillary electrophoresis in metallodrug development. *Drug Discovery Today: Technologies*. 2015; 16-22.
- 13b. <https://es.slideshare.net/sergionavarrovelazquez/electroforesis-capilar-79766904>.
14. Skoog AD. *Principios de análisis instrumental*, 5^a ed., Saunders Collage Publishing, España. 2001.
15. Holler F, Skoog DA, West DM. *Fundamentos de química analítica*. Filadelfia: Saunders College Pub. 1996. ISBN 978-0-03-005938-4.
16. Greenberg AE, Clesceri LS, Eaton AD. Eds. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 18th ed.; Am. Public Health Assoc. Washington, DC. 1992.
17. Pretswell EL, Morrisson AR, Park JS. Comparison of capillary zone electrophoresis with standard gravimetric analysis and ion chromatography for the determination of inorganic anions in detergent matrices. *Analyst*. 1993; 118:1265-1267.
18. <http://www.sabelotodo.org/electrotecnia/galvanotecnia/galvanotecnia.html>
19. <http://fotograbadosenmetales.blogspot.com/p/galvanotecnia.html>

20. Miyazawa M, Pavan MA, de Oliveira EL, Ionashiro M, Silva AK. Gravimetric Determination of Soil Organic Matter. *Brazilian Archives of Biology and Technology*. 2000; 43(5):475-478.
21. Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. *Fundamentos de Química Analítica*. Novena Edición, Cengage Learning. 2013; 1072 páginas. ISBN 1285607198, 9781285607191.
22. Goulart DB, Hartel R.W. Lactose crystallization in milk protein concentrate and its effects on rheology. *Journal of Food Engineering*. 2017; 212:97-107, ISSN 0260-8774, <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2017.05.012>.
23. Tubino M, De Souza R. Gravimetric Method for the Determination of Diclofenac in Pharmaceutical Preparations. *Journal of AOAC International*. 2005; 88(6):1684-7.
24. Herrera-Covarrubias D. et.al. Phenolphthalein-based laxatives and its relation to cancer development. *Revista Médica de la Universidad Veracruzana*. 2015; 2:91-100.
25. Normas internacionales de los alimentos. Control analítico de calidad y procedimientos de validación de métodos para el análisis de residuos de plaguicidas en alimentos y piensos, Documento No SANTE / 2015/11945. OMS.
26. Marlett JA, Vollendorf NW. Dietary Fiber Content of Cereal and Grain Products Determined by Enzymatic-Chemical and Enzymatic-Gravimetric Methods. *Journal of Food Composition and Analysis*. 1994; 7(1-2):23-36. ISSN 0889-1575.
27. Huang Z, Ye R, Chen J, Xu F. An improved method for rapid quantitative analysis of the insoluble dietary fiber in common cereals and some sorts of beans. *Journal of Cereal Science*. 2013; 57(3):270-274, ISSN 0733-5210.
28. Mandalari G, et al., Characterization of polyphenols, lipids and dietary fibre from almond skins (*Amygdalus communis* L.). *J. Food Compos. Anal.* (2010); doi: 10.1016/j.jfca.2009.08.015.
29. Christian G.D. *Química Analítica*. Sexta Edición. México, D. F., McGraw-Hill/Interamericana Editores, S. A. de C. V. 2009.
- 30a. De Andrade, JC. *Química analítica básica: análise gravimétrica convencional*. *Revista Chemkeys*. 2022; e022004-e022004.

- 30b. Harris, Daniel C. Quantitative chemical analysis. Macmillan, 2010.
- 30c. <https://es.slideshare.net/MargaritaGuzman1/clase-3-mtodos-analticos-va-humeda>.
- 30d. <https://es.slideshare.net/rodolfomartinezvaldez/gravimetria-29638136/5>.
- 30e. <https://www.ingenieriaquimicareviews.com/2021/06/que-es-la-galvanoplastia.html>.
- 30f. <http://fotograbadosenmetales.blogspot.com/p/galvanotecnia.html>.
31. Scholz F, Kahlert H. Equilibrios químicos en química analítica: la teoría del equilibrio ácido-base, complejo, de precipitación y redox. Springer. 2019; ISBN3030171809, 9783030171803.
32. Skoog DA, West DM. Cap. 14: Principios de las valoraciones ácido-base. Cap. 15: Curvas de valoración en sistemas ácido-base complejos. Cap. 16: Aplicaciones de las valoraciones ácido-base. En: Fundamentos de química analítica. Cengage Learning Editores, 2005. Pág. 373-456. ISBN 9706863699.
33. Day R, Underwood A. Química Analítica Cuantitativa. (quinta ed.). PEARSON Prentice Hall. 1965; p 277.
34. Hong TK, Kim MH, Czae MZ. Determination of Chlorinity of Water without the Use of Chromate Indicator. International journal of analytical chemistry. 2010; 602939. doi:10.1155/2010/602939.
35. Fischer RB, Peters DG. Compendio de Análisis Químico Cuantitativo. Nueva Editorial Interamericana, S.A de C.V, México. 1971.
36. Crea F, De Stefano C, Milea D, Sammartano S. Formation and stability of phytate complexes in solution. Coord Chem Rev. 2008; 252(10):1108–1120.
37. Burgos-Luján I, Tong AZ. Determination of Phytic Acid in Juices and Milks by Developing a Quick Complexometric-Titration Method. Food Anal. Methods. 2015; (8):1836–1841. <https://doi.org/10.1007/s12161-014-0075-5>.
38. Técnicas avanzadas en química, Practica 2, Determinación de calcio y magnesio en aguas por complejometría, guía de laboratorio acceso el 29 de abril del 2018, tomado de la página web:https://www.upo.es/depa/webdex/quimfis/docencia/TAQ/curso0405/TAQP2_0405.pdf.

39. Skoog W, West D, Holler F, Crouch S. Fundamentos de Química Analítica. México, D.F: Cengage Learning. Novena edición. 2015.
40. Szabadváry F. Historia de la química analítica: serie internacional de monografías en química analítica. Elsevier, 2013.
41. Hansson I, Jagner D. Evaluation of the accuracy of gran plots by means of computer calculations: Application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water. *Analytica Chimica Acta*. 1973; 65(2):363-373, ISSN 0003-2670.
42. Hulanicki A, Trojanowicz M. Application of various electrodes in potentiometric titration of calcium. *Talanta*. 1973; 20(7):599-608, ISSN 0039-9140.
43. Terentiev GI, Sobina AV, Shimolin AJ, Zyskin VM. Application of Coulometric Titration for the Certification of Primary Reference Materials of Pure Substances. *American Journal of Analytical Chemistry*. 2014; 5:559-565.
44. Otsuka S, Kozuka Z. Application of a Potentiostatic Coulometric Titration Technique for an Oxygen Analyzer. *Transactions of the Japan Institute of Metals*. 1984; 25(9):639 – 648.
45. Wang XD, Wolfbeis OS. Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications. *Chem. Soc. Rev*. 2014; 43:3666.
46. Sohrabvandi S, Mousavi SM, Razavi SH, Mortazavian AM. Application of Advanced Instrumental Techniques for Analysis of Physical and Physicochemical Properties of Beer: A Review, *International Journal of Food Properties*. 2010; 13(4):744-759. DOI:10.1080/10942910902818145.
47. Bard AJ, Faulkner LR. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. New York: John Wiley & Sons, 2nd Edition, 2000.
48. Groth P, Cox J. Indicators for the use of robotic labs in basic biomedical research: A literature analysis. *Peer J*. 2017; 5:e3997. doi:10.7717/peerj.3997.
49. Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning. 2014; p. 1. ISBN 978-0-495-55832-3.
50. Skoog DA., Holler FJ, Crouch SR. *Principles of Instrumental Analysis*. Cengage Learning. 2017; 992 pág. ISBN: 1305577213, 9781305577213.

51. Ahuja S, Jespersen N. Análisis instrumental moderno. Elsevier, 2006; Nº de páginas 896. ISBN: 0080467229, 9780080467221.
52. Barbooti M. Environmental Applications of Instrumental Chemical Analysis. CRC Press. 2015; ISBN: 1482262649, 9781482262643. 604 páginas.
53. Sohrabvandi S, Mousavi SM, Razavi SH, Mortazavian AM. Application of Advanced Instrumental Techniques for Analysis of Physical and Physicochemical Properties of Beer: A Review. International Journal of Food Properties. 2010; 13:744–759.
- 54a. https://partner.cab.inta-sic.es/index.php?Section= Curso_Fundamentos_Capitulo_1.
- 54b. Robinson JW, Frame ES., Frame GM. Undergraduate Instrumental Analysis. CRC Press. 2014; 1264 páginas. ISBN:1482233746, 9781482233742.
55. Pasquini C Espectroscopía de infrarrojo cercano: fundamentos, aspectos prácticos y aplicaciones analíticas. Revista de la Sociedad Química de Brasil. 2003; 14(2):198-219. <https://doi.org/10.1590/S0103-50532003000200006>.
56. Van Loon AJ Espectroscopía analítica de absorción atómica: métodos seleccionados. Editor Elsevier. 2012; 348 páginas ISBN: 0323154867, 9780323154864.
- 57a. Le Sueur AL, Horness RE, Thielges MC Aplicaciones de espectroscopía infrarroja bidimensional. Analista. 2015; 140:4336–4349.
- 57b. https://repositorio.innovacionumh.es/Proyectos/P_22CursoMateriales/Miguel_Angel_Sogorb/Wimba/Espectroscopia_03.htm.
- 57c. Skoog DA, Donald MW, Calagno M. Análisis instrumental. Vol. 4. Interamericana, 1975.
57. Da Silva JC, Queiroz A, Oliveira A, Kartnaller V. Avances en la aplicación de técnicas espectroscópicas en el área de biocombustibles en las últimas décadas, fronteras en bioenergía y biocombustibles, Eduardo Jacob-Lopes y Leila Queiroz Zepka, IntechOpen. 2017; DOI: 10.5772 / 65552.
58. Sun T, Du Z, Li J, Ma Y. Amplified Emissions Spectroscopy for Sensing Applications. Annalen der physik. 2019; 531:1900210. <https://doi.org/10.1002/andp.201900210>.
59. Heilier JF, Buchet JP, Haufroid V, Lison ED. Comparison of atomic absorption and fluorescence spectroscopic methods for the routine determination of uri-

- nary arsenic. *Int Arch Occup Environ Health*. 2005; 78: 51–59. DOI 10.1007/s00420-004-0562-x.
60. Rigler R, Elson E. *Espectroscopía de correlación de fluorescencia: teoría y aplicaciones* (Springer, Berlín). 2001.
61. Löhner A, Ashraf K, Cogdell RJ, Köhler J. Espectroscopía de emisión y excitación de fluorescencia en complejos FMO individuales. *Sci Rep*. 2016; 6:31875.
62. Hildner R, Brinks D, Nieder JB, Cogdell RJ, Van Hulst N. F. Quantum Coherent Energy Transfer over Varying Pathways in Single Light-Harvesting Complexes. *Science*. 2013; 340:1448–1451.
63. Bhattacharyya B, Kapoor S, Panda D. Chapter 17 - Fluorescence Spectroscopic Methods to Analyze Drug–Tubulin Interactions. Editor(s): Leslie Wilson, John J. Correia, *Methods in Cell Biology*, Academic Press. 2010; Volume 95, 301-329, ISSN 0091-679X, ISBN 9780123748157.
64. <https://player.slideplayer.es/11/3295175/#>.
65. Jensen SB. Protein Standardization III: Method Optimization. *Basic Principles for Quantitative Determination of Human Serum Proteins on Automated Instruments Based on Turbidimetry or Nephelometry*. *Clinical Chemistry and Laboratory Medicine (CCLM)*. 2005; 39(11).
- 66a. Santos VB, Guerreiro TB, Suárez WT, Faria RC, Fatibello-Filho O. Evaluación de técnicas turbidimétricas y nefelométricas para la determinación analítica de n-acetilcisteína y tiamina en formulaciones farmacéuticas que emplean un turbidímetro y nefelómetro microcontrolado portátil fabricado en laboratorio. *Revista de la Sociedad Brasileña de Química*. 2011; 22(10):1968-1978. <https://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532011001000019>.
- 66b. <http://lauraucros.blogspot.com/2014/10/>.
67. Olson DR, Dieselman HD, Schroeder JB. Cambios inducidos por la radiación en el índice de refracción y el coeficiente de absorción para varios materiales ópticos. *Optica Aplicada*. 1971; 10(1):81-86. DOI: 10.1364 / ao.10.000081.
68. Barer R. *Refractometry and Interferometry of Living Cells*. *J. Opt. Soc. Am.* 1957; 47:545-556.
69. Tomlins PH, Woolliams P, Hart C, Beaumont A, Matthew T. Optical coherence refractometry. *Optics letters*. 2008; 33(19).

70. Kozma P, Kehl F, Ehrentreich-Förster E, Stamm C, Bier FF. Integrated planar optical waveguide interferometer biosensors: A comparative review. *Biosensors and Bioelectronics*. 2014; 58:287-307, ISSN 0956-5663, <https://doi.org/10.1016/j.bios.2014.02.049>.
71. Spence JCH, Weierstall U, Howells M. Phase recovery and lensless imaging by iterative methods in optical, X-ray and electron diffraction *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 2002; 360:875-895.
72. Matsuyama S, et al. Nearly diffraction-limited X-ray focusing with variable-numerical-aperture focusing optical system based on four deformable mirrors. *Sci. Rep.* 2016; 6:24801; doi: 10.1038/srep2480.
73. Eriksson M, Van der Veen JF, Quitmann C. Diffraction-limited storage rings – a window to the science of tomorrow. *J. Synchrotron Radiat.* 2014; 21:837–842.
74. Huang X, et al. 11 nm hard X-ray focus from a large-aperture multilayer Laue lens. *Sci. Rep.* 2013; 3:3562.
75. Kemner KM, et al. Elemental and redox analysis of single bacterial cells by X-ray microbeam analysis. *Science*. 2004; 306:686–687.
76. Ryzhkov AV, Zrnica DS, Gordon BA. Método polarimétrico para la determinación del contenido de agua helada. *J. Appl. Meteorol.* 1998; 37:125–134.
- 77a. Lowry T. Polarimetric Methods in Chemistry. *Nature*. 1934; 134:920–921. <https://doi.org/10.1038/134920a0>.
- 77b. <https://triplenlace.com/2012/11/25/polarimetria-iii-el-polarimetro-2/>.
78. Harvie AJ, Phillips TW, De Mello JC. A high-resolution polarimeter formed from inexpensive optical parts. *Sci Rep.* 2020; 10:5448. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61715-7>.
79. Castiglioni E, Abbate S, Longhi G. Métodos experimentales para medir la dispersión rotatoria óptica: Estudio y perspectiva. *Chirality*. 2011; 23:711–716.
80. Weissman Z, Goldberg D. Polarímetro autorreferenciado, microgrado, de rotación óptica para aplicaciones biomédicas: un análisis. *J. Biomed. Opt.* 2015; 21:071104.
- 81a. Atkins P, De Paula J. *Elements of Physical Chemistry* (4th ed.). Oxford University Press. 2005. ISBN 978-0-7167-7329-0.

- 81b. https://www.wikiwand.com/es/Dicro%C3%ADsmo_circular.
82. Greenfield NJ. Circular Dichroism Analysis for Protein-Protein Interactions. In: Fu H. (eds) Protein-Protein Interactions. Methods in Molecular Biology. vol 261. Humana Press. 2004.
83. Goetzman ES, He M, Nguyen TV, Vockley J. Análisis funcional de mutantes de residuos catalíticos de acil-CoA deshidrogenasa utilizando resonancia de plasmón superficial y dicroísmo circular. *Mol. Gen. Metabol.* 2006; 87: 233 -242.
84. Wallace BA. Caracterización de proteínas mediante espectroscopía de dicroísmo circular de radiación sincrotrón. *P. Rev. Biophys.* 2009; 42:317–370.
85. Miles AJ y Wallace BA. Espectroscopía de dicroísmo circular de proteínas de membrana. *Chem Soc. Rev.* 2016; 45:4859–4872.
86. Menolasina S. Fundamentos y Aplicaciones de Electroquímica. Consejo de Publicaciones de la Universidad de Los Andes, Venezuela. 2004; ISBN: 980-11-0802-09.
87. Faulkner L. Understanding Electrochemistry: Some Distinctive Concepts. *J. Chem. Educ.* 1983; 60:262–264.
88. Kissinger PT, Bott AW. Electrochemistry for the Non-Electrochemist. *Current Separations.* 2002; 20(2):51–53.
89. Buck RP, et al. Measurement of pH. Definition, standards, and procedures (IUPAC Recommendations 2002). *Pure and applied chemistry.* 2002; 74(11): 2169-2200.
90. Marczevska B, Krzysztof M. First Glass Electrode and its Creators F. Haber and Z. Klemensiewicz—On 100th Anniversary. *Zeitschrift für Physikalische Chemie International journal of research in physical chemistry and chemical physics.* 2010; 224(5): 795-799.
91. Scholz F. Nikolsky's ion exchange theory versus Baucke's dissociation mechanism of the glass electrode. *Journal of Solid State Electrochemistry.* 2011; 15(1): 67-68.
92. Lakshminarayanaiah N. Membrane electrodes. Elsevier, 2012.
93. Lyu Y, Gan S, Bao Y, Zhong L, Xu J, Wang W, Liu Z, Ma Y, Yang G, Niu L. Solid-Contact Ion-Selective Electrodes: Response Mechanisms, Transducer Materials and Wearable Sensors. *Membranes (Basel).* 2020; 10(6):128.

94. Hein R, Beer PD, Davis JJ. Electrochemical Anion Sensing: Supramolecular Approaches. *Chemical Reviews*. 2020; 120(3):1888-1935.
95. Khalil MM, Farghali AA, El Rouby WMA, Abd-Elgawad IH. Preparation and characterization of novel MWCNTs/Fe-Co doped TNTs nanocomposite for potentiometric determination of sulphuride in real water samples. *Sci Rep*. 2020; 10(1):8607.
96. Jiang X, Wang P, Liang R, Qin W. Improving the Biocompatibility of Polymeric Membrane Potentiometric Ion Sensors by Using a Mussel-Inspired Polydopamine Coating. *Analytical Chemistry*. 2019; 91(10):6424-6429.
97. Zhang H, Yao R, Wang N, Liang R, Qin W. Soluble Molecularly Imprinted Polymer-Based Potentiometric Sensor for Determination of Bisphenol AF. *Analytical Chemistry*. 2018; 90(1):657-662. <https://doi.org/10.1021/acs.analchem.7b03432>.
98. Roy S, David-Pur M, Hanein Y. Carbon Nanotube-Based Ion Selective Sensors for Wearable Applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017; 9(40):35169-35177.
99. Ivaska BA., Lewenstam A. Potentiometric ion sensors. *Chemical reviews*. 2008; 108(2): 329-351.
100. Grate JW. Acoustic Wave Microsensor Arrays for Vapor Sensing. *Chem. Rev*. 2000; 100:2627-2648.
101. Szabadváry F. Historia de la química analítica: serie internacional de monografías en química analítica. Elsevier, 2013.
102. Hansson I, Jagner D. Evaluation of the accuracy of gran plots by means of computer calculations: Application to the potentiometric titration of the total alkalinity and carbonate content in sea water. *Analytica Chimica Acta*. 1973; 65(2):1363-373, ISSN 0003-2670.
103. Hulanicki A, Trojanowicz M. Application of various electrodes in potentiometric titration of calcium. *Talanta*. 1973; 20(7):599-608, ISSN 0039-9140.
104. Automatic titrators, Editor(s): M. Valcárcel, M.D. Luque de Castro. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*, Elsevier, Volume 9. 1988; 393-427, ISSN 0167-9244.

105. Liang J, Zhu J, Gong L, Liu X, Wang B. Potentiometric titration for the high precision determination of active components in six types of chemical disinfectants. PLoS ONE. 2018; 13(9): e0203558.
106. Meine N, Benedito F, Rinaldi R. Thermal stability of ionic liquids assessed by potentiometric titration. Green Chem. 2010; 12:1711-1714.
107. Hubei Bureau of Quality and Technical Supervision. Determination of the Active Ingredient in the Chemical Disinfectant, Automatic Potentiometric Titration. 2012; DB/T 801-2012. Available from: <http://www.hbdls.org/SearchInfo/SeniorList.aspx/searchType>.
108. Gaudin V. Chapter 11. Receptor-based electrochemical biosensors for the detection of contaminants in food products. Editor(s): Ali A. Ensafi, Electrochemical Biosensors, Elsevier. 2019; 307-365, ISBN 9780128164914.
109. Felix FS, Angnes L. Electrochemical immunosensors – A powerful tool for analytical applications, Biosensors and Bioelectronics. 2018; 102:470-478, ISSN 0956-5663.
110. Ahmed S, Ning J, Peng D, Chen T, Ahmad I, Ali A, Lei Z, Shabbir MAB, Cheng G, Yuan Z. Current advances in immunoassays for the detection of antibiotics residues: a review, Food and Agricultural Immunology. 2020; 31(1): 268-290, DOI: 10.1080/09540105.2019.1707171.
111. Mohammadniaei M, Park C, Min J, Sohn H, Lee T. Fabrication of Electrochemical-Based Bioelectronic Device and Biosensor Composed of Biomaterial-Nanomaterial Hybrid. Advances in experimental medicine and biology. 2018; 1064:263-296.
112. Pisoschi AM. Biosensors as bio-based materials in chemical analysis: A Review. J Biobased Mater Bioenergy. 2013; 7:19-38.
113. Zen MJ, Tsai DM, Kumar AS. Flow injection analysis of ascorbic acid in real samples using a highly stable chemically modified screen-printed electrode. Electroanalysis. 2003; 15:1171-1176.
114. De Oliveira SM, Siguemura A, Lima HO, De Souza FC, Magalhães AO, Toledo RM, D'Elia E. Flow Injection Analysis with Amperometric Detection for Morpholine. Determination in Corrosion Inhibitors J. Braz. Chem. Soc. 2014; 25(8): 1399-1406.

115. Lolic A, Nikolic S, Mutic J. Optimization of a flow injection system with amperometric detection for arsenic determination. *Anal Sci.* 2008; 24(7):877-880.
116. Skoog, Douglas A.; Leary, James J. Métodos coulombimétricos. Análisis Instrumental (Cuarta Edición edición). McGraw Hill. 1994; p. 935. ISBN 84-481-0191-X.
117. Hsueh CJ, Janyasupab M, Lee YH, Liu CC. Coulometric Analysis. In: Kreysa G, Ota K, Savinell RF. (eds). *Encyclopedia of Applied Electrochemistry*. Springer, New York, NY. 2014.
118. Lemaire P, Sel O, Dalla DA, Iadecola A, Perrot H, Tarascon JM. Elucidando el origen de la capacidad electroquímica en una batería basada en protones HxIrO_4 mediante electrogravimetría avanzada. *ACS Applied Materials & Interfaces.* 2020; 12(4):4510-4519.
119. Gabrielli C, García-Jareño JJ, Keddam M, Perrot H, Vicente F. Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. I. Aplicación al azul de Prusia. *J. Phys. Chem B.* 2002; 106(12) 3182–3191.
120. Gabrielli C, García-Jareño JJ, Keddam M, Perrot H, Vicente F. Ac-Electrogravimetry Study of Electroactive Thin Films. II Aplicación al polipirrol. *J. Phys. Chem B.* 2002; 106(12):3192–3201.
121. Hillman AR. Electrogravimetry. Editor(s): Paul Worsfold, Alan Townshend, Colin Poole. *Encyclopedia of Analytical Science (Second Edition)*, Elsevier. 2005; 317-324, ISBN 9780123693976.
122. Heyrovský M. Jaroslav Heyrovský and polarography. In: *Electrochemistry encyclopedia*.
123. Aşangil D, Taşdemir IH, Kılıç E Adsorptive stripping voltammetric methods for determination of aripiprazole. *Journal of Pharmaceutical Analysis.* 2012; 2(3): 193-199, ISSN 2095-1779.
124. Mays DE, Hussam A. Voltammetric methods for determination and speciation of in-organic arsenic in the environment—A review, *Analytica Chimica Acta.* 2009; 646(1-2):6-16, ISSN 0003-2670.
125. Saha S, Sarkar P. Differential pulse anodic stripping voltammetry for detection of As (III) by Chitosan- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ modified glassy carbon electrode: A new approach towards speciation of arsenic. *Talanta.* 2016; 158:235-245, ISSN 0039-9140.

126. Scholz F. Voltammetric techniques of analysis: the essentials. ChemTexts. 2015; 1:17.
127. Stojek Z. Pulse Voltammetry. In: Scholz F (ed) Electroanalytical methods. Guide to experiments and applications. Springer, Berlin. 2010; p 107.
128. El-Desoky HS, Ghoneim MM, Abdel-Galeil MM. Stripping voltammetric methods for determination of the antiparasitic drug nitazoxanide in bulk form, pharmaceutical formulation and human serum. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2010; 21(4):669-679.
129. Cheraghi S, Taher MA, Bijad M, Sadeghifar H. A Review: Stripping Voltammetric Methods as a High Sensitive Strategy for Trace Analysis of Ions, Pharmaceutical and Food Samples. Current Analytical Chemistry. 2017; 13(1):5-12, ISSN 1573-4110/1875-6727.
130. Gupta VK, Jain R, Radhapyari K, Jadon N, Agarwal S. Voltammetric techniques for the assay of pharmaceuticals-A review. Anal. Biochem. 2011; 408:179–196.
131. Uslu B, Dogan B, Ozkan SA. Electrochemical studies of ganciclovir at glassy carbon electrodes and its direct determination in serum and pharmaceuticals by square wave and differential pulse voltammetry, Anal. Chim. Acta. 2005; 537:307–313.
132. Wu Y, Song F. Voltammetric investigation of vitamin B6 at a glassy carbon electrode and its application in determination, Bull. Korean Chem. Soc. 2008; 29:38–42.
133. Topal BD, Golcu A, Ozkan SA. Electrochemical investigation and determination of the antibacterial loracarbef by voltammetric methods. Anal. Lett. 2009; 42:689–705.
134. Faridbod F, Sanati AL. Graphene Quantum Dots in Electrochemical Sensors/Biosensors. Current Analytical Chemistry. 2019; 15(2):103-123, ISSN: 1573-4110/1875-6727.
135. Amatore C, Saveant JM. Ece and disproportionation: Part V. Stationary state general solution application to linear sweep voltammetry. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry. 1977; 85(1):27-46, ISSN 0022-0728.

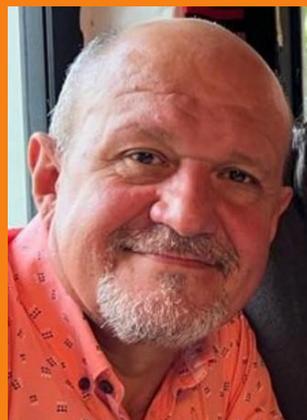
136. Fike RR, Curran DJ. Determinación de catecolaminas por voltamperometría lineal de capa delgada. *Analytical Chemistry*. 1977; 49(8):1205-1210.
137. Laviron E. The use of linear potential sweep voltammetry and of a.c. voltammetry for the study of the surface electrochemical reaction of strongly adsorbed systems and of redox modified electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1979; 100(1-2):263-270, ISSN 0022-0728.
138. Andricacos PC, Cheh HY. The application of linear sweep voltammetry to a rotating disk electrode for a first-order irreversible reaction. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*. 1981; 124(1-2):95-101, ISSN 0022-0728.
139. Smyth MR, Vos FG, eds., *Analytical Voltammetry*, Nueva York: Elsevier, 1992.
140. Nahir TM, Clark RA, Bowden EF. Linear-Sweep Voltammetry of Ir-reversible Electron Transfer in Surface-Confined Species Using the Marcus Theory. *Analytical Chemistry*. 2002; 66(15):2595-2598.
141. Capelo S, Homem PM, Cavalheiro J, et al. Linear sweep voltammetry: a cheap and powerful technique for the identification of the silver tarnish layer constituents. *J Solid State Electrochem*. 2013; 17:223–234.
142. Bontempelli G, Dossi N, Toniolo R. *Linear Sweep and Cyclic, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*, Elsevier. 2016; ISBN 9780124095472.
143. Sun W, You J, Zhao N, et al. Application of linear-sweep voltammetry to the determination of nucleic acids using crystal violet as an electrochemical probe. *J Anal Chem*. 2008; 63:265.
144. Fehér Z, Pungor E. The application of hydrodynamic voltammetry in chemical analysis. *Analytica Chimica Acta*. 1974; 71(2):425-432, ISSN 0003-2670.
145. Velický M, Tam KY, Dryfe RAW. Hydrodynamic voltammetry at the liquid-liquid interface: Application to the transfer of ionised drug molecules. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2012; 683:94-102, ISSN 1572-6657.
146. Ahn SD, Somasundaram K, Nguyen HV, Birgersson E, Lee JY, Gao X, Fisher AC, Frith PE, Marken F. Hydrodynamic Voltammetry at a Rocking Disc Electrode: Theory versus Experiment. *Electrochimica Acta*. 2016; 188:837-844, ISSN 0013-4686.

147. Belli S, Rossi M, Molasky N, et al. Effective and Novel Application of Hydrodynamic Voltammetry to the Study of Superoxide Radical Scavenging by Natural Phenolic Antioxidants. *Antioxidants* (Basel). 2019; 8(1):14, doi:10.3390/antiox8010014.
148. Pisoschi AM, Cimpeanu C, Predoi G. Electrochemical methods for total antioxidant capacity and its main contributors determination: A review. *Open Chem.* 2015; 13:824–856.
149. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group, Ellis Horwood, 1990.
150. Kissinger P, Heineman WR. *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*. Segunda edición, revisada y ampliada (2 ed.). CRC. 1996; ISBN 978-0-8247-9445-3.
151. Zoski CG. *Handbook of Electrochemistry*. Elsevier Science. 2007; ISBN 978-0-444-51958-0.
152. Gosser DK. *Cíclica Simulación Voltamperometría y análisis de los mecanismos de reacción*. VCH. 1993; ISBN 978-1-56081-026-1.
- 153a. Menolasina S, Rodríguez D. Detección electroquímica de virus en muestras de *allium sativum l.* cultivadas en el páramo andino de Venezuela. *Perfiles*. 1(15): 17-22. ISSN: 2477-9105.
- 153b. Compton, RD, Craig EB *Voltamperometría Understanding* (2 ed.). Imperial College Press. 2010; ISBN 978-1848165854.
154. Howell JO, Wightman RM. Ultrafast voltammetry and voltammetry in highly resistive solutions with microvoltammetric electrodes. *Analytical Chemistry*. 1984; 56(3):524-529. DOI: 10.1021/ac00267a050.
155. Wipf DO, Kristensen EW, Deakin MR, Wightman RM. Fast scan cyclic voltammetry as a method to measure rapid heterogeneous electron-transfer kinetics. *Analytical Chemistry*. 1988; 60(4):306-310.
156. Bard AJ. Volumen 15 de *Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances*. CRC Press. 1988; ISBN0824776461, 9780824776466.
157. Wightman RM, Wipf DO. High speed cyclic voltammetry. *Accounts of Chemical Research*. 1990; 23(3):64-70.

158. Beriet C, Pletcher D. A further microelectrode study of the influence of electrolyte concentration on the kinetics of redox couples. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 1994; 375(1-2):213-218, ISSN 1572-6657.
159. Conyers JL, White HS. Electrochemical Characterization of Electrodes with Submicrometer Dimensions. *Analytical Chemistry*. 2000; 72(18):4441-4446.
160. Perry SC, Al Shandoudi LM, Denuault G. Sampled Current Voltammetry at Microdisk Electrodes: Kinetic Information from Pseudo Steady State Voltammograms. *Analytical Chemistry*. 2014; 86(19):9917-9923.
161. Adamah EB, Almonte AG, Blagovechtchenski E, Grinevich VP, Weiner JL, Bonin KD, Budygin EA. Real time adenosine fluctuations detected with fast-scan cyclic voltammetry in the rat striatum and motor cortex. *Journal of Neuroscience Methods*. 2015; 256.
162. Ying YL, Ding Z, Zhan D, Long YT. Advanced electroanalytical chemistry at nanoelectrodes. *Chem. Sci*. 2017; 8:3338-3348.
163. O'Dea J, Osteryoung J, Lane T. Determining kinetic parameters from pulse voltammetric data. *Phys. Chem*. 1986; 90(12):2761-2764.
164. Osteryoung J. Voltammetry for the future. *Accounts of Chemical Research*. 1993; 26(3):77-83.
165. O'Dea J, Osteryoung J. Square Wave Voltammetry for Two Step Surface Reductions. *Analytical Chemistry*. 1977; 69(4):650-658.
166. Scholz F. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Springer. 2013; 333 páginas. ISBN 3662047578, 9783662047576.
167. Laborda E, González J, Molina A. Recent advances on the theory of pulse techniques: A mini review, *Electrochemistry Communications*. 2014; 43:25-30, ISSN 1388-2481.
168. Mann MA, Helfrick JC, Bottomley LA. Diagnostic Criteria for the Characterization of Quasireversible Electron Transfer Reactions by Cyclic Square Wave Voltammetry. *Analytical Chemistry*. 2014; 86(16):8183-8191.
169. Scholz F. *Voltammetric techniques of analysis: the essentials*. ChemTexts. 2015; 1:17. <https://doi.org/10.1007/s40828-015-0016-y>.

170. Molina A, Gonzalez J. Pulse voltammetry in physical electrochemistry and electroanalysis. In: Scholz F (ed) Monographs in electrochemistry. Springer, Berlin. 2015.
171. Parveen RK. General Theory for Pulse Voltammetric Techniques at Rough Electrodes: Multistep Reversible Charge Transfer Mechanism, *Electrochimica Acta*. 2016; 220:475-485, ISSN 0013-4686.
172. Dewald HD. Modern Techniques in Electroanalysis, P. Vanýsek, ed., cap. 4, p. 151, Nueva York: Wiley-Interscience. 1996.
173. Wang J. Stripping Analysis, Deerfield Beach, FL: VCH Publishers. 1985
174. DeFord, DD. Electroanalysis and Coulometric Analysis. *Analytical Chemistry*. 1960; 32(5):31R.
175. Dean JA. *Analytical Chemistry Handbook*, Sección 14, pp. 14.127–14.133, Nueva York: McGraw-Hill. 1995.
176. Bhakthavatsalam V, Bakker E. Operational Limits of Controlled Current Coulometry with Ion-Selective Polymeric Membranes. *Electroanalysis*. 2008; 20:225-232.
177. Patrakeev MV, Leonidov IA, Kozhevnikov VL. Applications of coulometric titration for studies of oxygen non-stoichiometry in oxides. *J Solid State Electrochem*. 2011; 15:931–954.
178. Ziyatdinova G, Ziganshina E, Budnikov H. Surfactant media for constant current coulometry. Application for the determination of antioxidants in pharmaceuticals. *Analytica Chimica Acta*. 2012; 744:23-28, ISSN 0003-2670.
179. Skoog DA, West DM, Holler FJ, Crouch SR. *Fundamentos de Química Analítica*. Novena Edición, Cengage Learning, 1072 páginas. 2013; ISBN 1285607198, 9781285607191.
180. Cadre JEV, et al. Métodos potenciométricos y conductimétricos de bajo costo: una revisión. *Innotec* 25. 2023; e626-e626.
181. <https://html.scribdassets.com/53d3teugw6mkrf0/images/1-5b8707c05a.jpg>.
182. Robinson JW, Frame ES, Frame GM. *Undergraduate Instrumental Analysis*. CRC Press. 2014; 1264 páginas. ISBN:1482233746, 9781482233742.

183. Barbooti M. Environmental Applications of Instrumental Chemical Analysis. CRC Press. 2015; 604 páginas ISBN: 1482262649, 9781482262643.
184. Cádiz-Carrasco MG, García-Alegría AM, Bernal-Mercado AT, Federico-Pérez RA, Wicochea-Rodríguez JD. Conductimetría y titulaciones: ¿cuándo, por qué y para qué?. Educ. quím .2011; 22(2):166-169.
185. Stock J. Amperometric, Bipotentiometric, and Coulometric Titration. Anal. Chem. 1980; vol. 50, pp. 1-7. DOI: <https://doi.org/10.1021/ac50055a001>.
186. Christian GD. Química analítica. México, D.F.: McGraw-Hill. Sexta edición. 2009.



Nacido en Valera, Estado Trujillo, Venezuela, en el año 1960, el profesor Sabino José Menolasina Monrreal, es Licenciado en Química, 1984, Universidad de Los Andes (ULA), Mérida-Venezuela; Especialista en Química Aplicada: Mención Electroquímica, 1991, (ULA), Mérida-Venezuela; PhD en Química, 1996, University of Bath (Inglaterra).

Profesor Titular de la ULA, Mérida-Venezuela, (1989-2016); Profesor (Docente Ocasional) de la Escuela Superior de Chimborazo (ESPOCH), Ecuador, (2016-2018). Profesor (Postgrado) en la ESPOCH y en la Universidad Técnica de Ambato (UTA), Ecuador, (2019).

Director de varias tesis de postgrado (Doctorado y Maestría) y pregrado en la ULA. Autor de más de 20 publicaciones en revistas científicas nacionales e internacionales. Autor de varios libros: Fundamentos y Aplicaciones de Electroquímica (2004); Físicoquímica en el campo farmacéutico y del bioanálisis (2005); Manual de Prácticas de Laboratorio de Físicoquímica (2006); Química general aplicada a las Ciencias de la Salud (2009).

Autor de capítulos en libros: Capítulo 11: Electroquímica con electrodos, en el libro de Físicoquímica para Ciencias de la Salud (1997); Capítulo 10: Nanotecnología aplicada en el campo de Ciencias de la Salud, en el libro Nanopartículas: Fundamentos y Aplicaciones (2015).

Campo de investigación: Electroquímica aplicada en el campo de la Ingeniería Química y ciencias de la salud. Fue miembro de varias sociedades científicas nacionales e internacionales.

Ha sido galardonado en varios programas de estímulo a la docencia e investigación: Reconocimientos y Estímulos del Reglamento de Evaluación Integral al Desempeño del Personal Académico de la ESPOCH (2017); Programa Estimulo a la Docencia Universitaria (PED) de la ULA (2015); Distinción “Dr. Mariano Picón Salas” en su segunda clase, por sobresaliente trayectoria en docencia universitaria, ULA (2013); Programa de Estímulo al Investigador de la ULA (PEI-ULA) (1998-2015); Reconocimiento por trayectoria como autor de libro en la ULA (2010); Sistema de promoción del Investigador (SPI) Nivel I, Nivel II (1998-2000); Profesor meritorio, Nivel III, CONABA (2000); Reconocimiento académico CONADES (1998).



ISBN: 978-980-11-2204-3



9 789801 112204 3