

## TEMA 6 – SEMINARIO: POTENCIOMETRÍA

**Objetivos formativos:** Al finalizar la actividad los alumnos serán capaces de comprender los principios básicos de los electrodos cristalinos o de estado sólido y realizar los cálculos relacionados con el empleo de los mismos.

**Tamaño de los grupos:** 4 alumnos

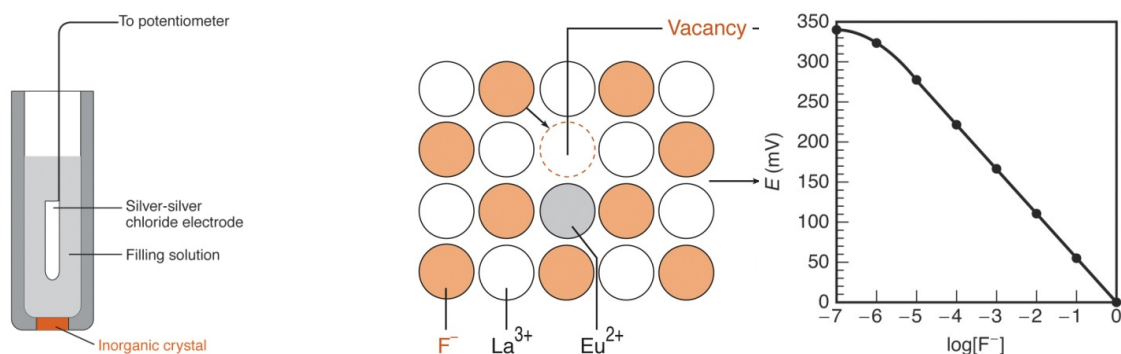
### Materiales:

- Material entregado por la profesora. Apuntes de clase del Tema 6 (Potenciometría).

### Tarea del grupo:

- Resolver de forma cooperativa la actividad.
- La actividad será resuelta por el grupo y entregada a la profesora.

En la figura se muestra un electrodo selectivo de iones de estado sólido basado en un cristal inorgánico. Un electrodo de este tipo muy conocido es el electrodo de fluoruro, que emplea un cristal de  $\text{LaF}_3$  dopado con  $\text{EuF}_2$ . Dopar significa añadir una pequeña cantidad de  $\text{Eu}^{2+}$  en lugar de  $\text{La}^{3+}$ . La disolución interior es  $\text{NaF}$  0,1 M y  $\text{NaCl}$  0,1 M. Como el  $\text{EuF}_2$  sólo proporciona dos iones  $\text{F}^-$  en comparación con los tres de  $\text{LaF}_3$ , cada  $\text{F}^-$  produce una vacante en la estructura cristalina. Los iones de flúor se mueven por la membrana, pasando a las vacantes adyacentes. La membrana de  $\text{LaF}_3$  se sella en el extremo de un tubo de plástico no conductor con una disolución patrón de  $\text{F}^-$ , en general  $\text{NaF}$  0,1 M, y un electrodo de referencia de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .



El potencial de membrana del electrodo selectivo para el ion  $\text{F}^-$  depende de la diferencia de la solubilidad del  $\text{LaF}_3$  a ambos lados de la membrana. El potencial de la celda viene dado por la expresión:

$$E_{\text{cel}} = K - 0,05916 \log [\text{F}^-]$$

El electrodo de fluoruro da una respuesta nernstiana en un intervalo de concentraciones, aproximadamente, desde  $10^{-6}$  M hasta 1 M. Con valores de pH inferiores a 4, la forma de fluoruro predominante en la disolución es el HF que, a diferencia de  $\text{F}^-$ , no contribuye al potencial de membrana. Por tanto, el análisis del flúor total debe hacerse a pH superior a 4.

Para determinar la concentración del analito de una muestra es necesario calibrar el electrodo. Si la respuesta del electrodo sigue la ecuación de Nernst, sólo será necesario determinar la constante K, por lo que podrá realizarse la calibración con un solo patrón externo. Como es frecuente observar pequeñas desviaciones de la pendiente ideal ( $\pm RT/zF$ ), la calibración suele hacerse utilizando dos o más patrones externos.

La gráfica del potencial en relación con la concentración puede ser curva para las concentraciones más altas de analito, debido a los cambios de su coeficiente de actividad (provocados por el cambio de fuerza iónica). Una curva de calibrado con curvatura permitirá determinar la concentración del analito siempre que la matriz del patrón sea similar a la de la muestra. Cuando no se conoce la composición exacta de la matriz de la muestra, como a menudo sucede, resulta imposible acoplarla a la del patrón. Debido a esta dificultad, muchos métodos potenciométricos recurren a la calibración mediante el método de adición estándar.

Otra posibilidad, no dependiente del conocimiento de la composición exacta de la matriz de la muestra consiste en añadir una concentración elevada de un electrolito inerte a todas las muestras y patrones. Si la concentración de electrolito que se añade es suficiente, las diferencias entre la matriz de la muestra y la de los patrones perderán importancia y el coeficiente de actividad permanecerá esencialmente constante. La disolución de un electrolito inerte añadida a la muestra y a los patrones recibe el nombre de **tampón de ajuste de fuerza iónica total (TISAB, total ionic strength adjustment buffer)**

**Descripción del método.** La concentración del flúor en las pastas dentífricas que contienen  $F^-$  soluble puede medirse con un electrodo selectivo para el ion  $F^-$ , usando una curva de calibrado preparada con patrones externos. Aunque el electrodo es muy selectivo, el  $Fe^{3+}$  y el  $Al^{3+}$  interfieren pues forman complejos de flúor soluble que no interactúan con la membrana del electrodo selectivo para el ion. Esta interferencia se reduce al mínimo haciendo reaccionar el  $Fe^{3+}$  y el  $Al^{3+}$  con un agente complejante adecuado.

**Procedimiento.**

Se prepara un tampón de ajuste de fuerza iónica total (TISAB) mezclando 500 mL de agua, 57 mL de ácido acético glacial, 58 g de NaCl y 4 g de sal disódica de DCTA (ácido *trans*-1,2-ciclohexanotetracético) en un vaso de 1 L, agitando hasta su disolución. Se enfría el vaso en un baño de agua y se añade NaOH 5 M hasta que el p H se sitúa entre 5 y 5,5. El contenido se pasa del vaso a un matraz volumétrico de 1 L y se diluye hasta enrasar. Para la preparación de la curva patrón, se prepara 1 L de una disolución patrón de NaF (2.210 g/L) y se coloca en una botella de plástico. A partir de esta disolución, se prepara una dilución de 100 mg/L. En aforados de 100 mL se introducen alícuotas de 0.5, 1, 2, 4, 6, 8 y 10 mL de la disolución de 100 mg/L. Cada una de estas disoluciones se completa con 50 mL de TISAB y agua destilada hasta enrase. Los patrones se guardan en botellas de plástico. Para el análisis de la muestra, se pesa en balanza analítica una cantidad de pasta de dientes exactamente conocida y próxima a 0.3 g, que se trata de igual manera que los patrones. Se mide los potenciales de los patrones y las muestras con un electrodo selectivo para  $F^-$  y un electrodo de referencia adecuado. Durante la medida, se agita la disolución y se deja en reposo durante 3 minutos para que alcance el equilibrio. La concentración de  $F^-$  en la pasta dentífrica se expresa como porcentaje en peso de ion  $F^-$ .

Texto extraído de: *Química Analítica Moderna*, David Harvey, ed. McGrawHill, 2002

Leer el texto y contestar en grupo a las siguientes preguntas:

1. Explica el fundamento del electrodo selectivo de fluoruro.
2. Haz un esquema del proceso de preparación de patrones y muestra.
3. El tampón de ajuste de fuerza iónica total tiene varias funciones en este procedimiento. Identifícalas.
4. Las disoluciones patrón finales proporcionaron los siguientes valores de potencial. Completa la tabla y obtén la recta de de calibración para fluoruro, expresando la concentración en M (moles/L):

Patrón	$[F^-], M$	$\log[F^-]$	E (mV)
1			106
2			89
3			70
4			54
5			41
6			35
7			28

¿Cuál es la concentración de  $F^-$  en la pasta dentífrica si una muestra de 0,3370 g proporcionó un valor de potencial de 53 mV? Expresar el resultado como porcentaje en peso de ion  $F^-$ .