

Laboratori Química Analítica II

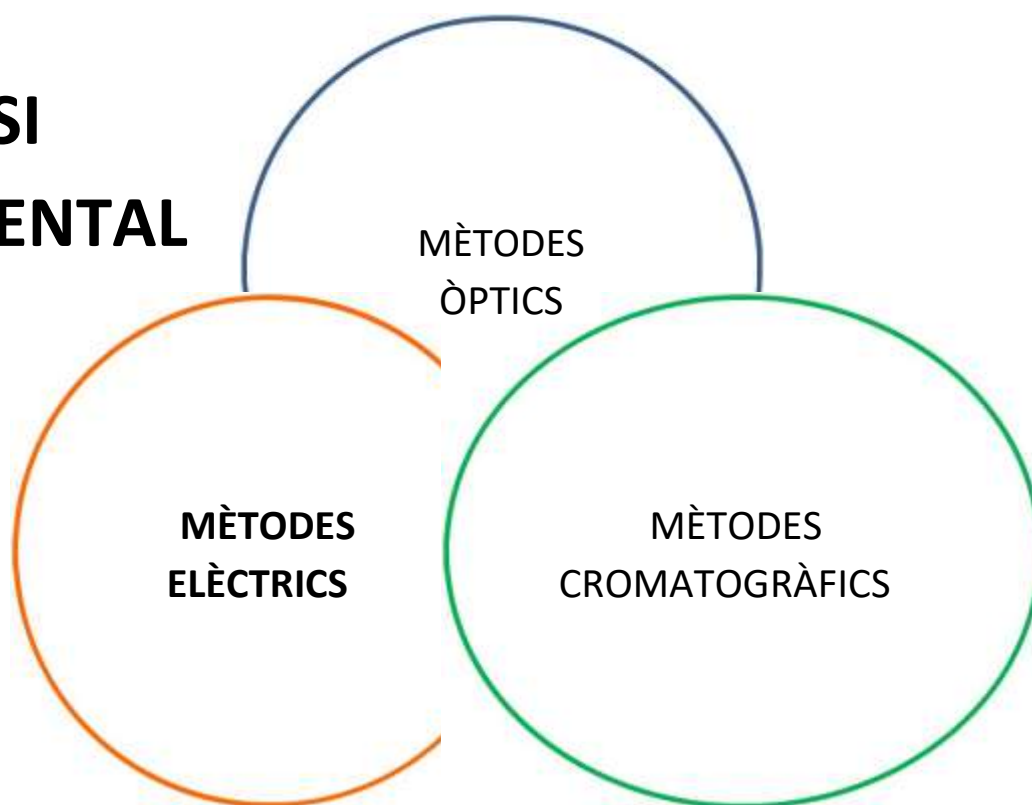
(Grau Química)

Sergio Armenta
Héctor Martínez
Departament Química Analítica



Laboratori Química Analítica II

**ANÀLISI
INSTRUMENTAL**



SEMINARI

MÈTODES ELECTROANALÍTICS

Determinació potenciomètrica de fluorur en dentífrics

Determinació electrogravimètrica de coure

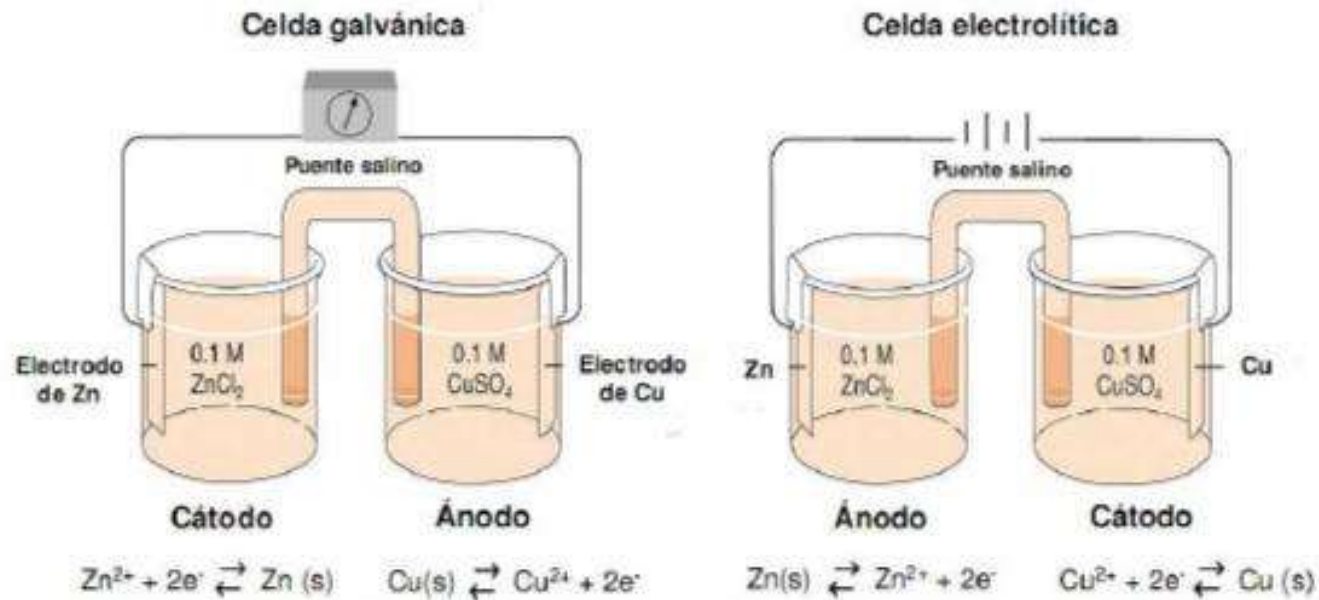
Determinació voltamperomètrica de tocoferols en olis vegetals

MÈTODES ELECTROANALÍTICS

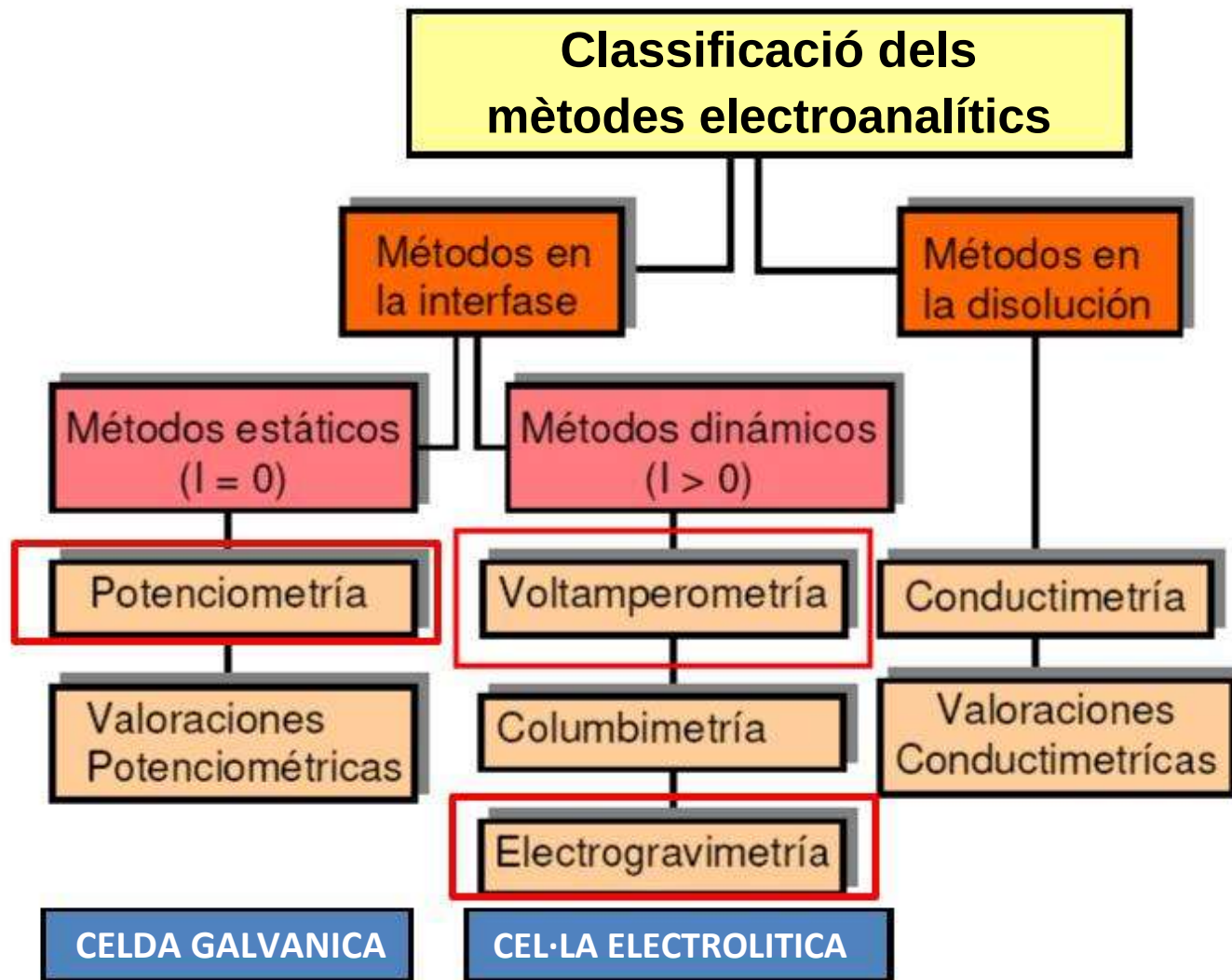
TIPUS DE CEL·LES ELECTROQUÍMIQUES

Cel·la galvànica: utilitza una reacció red-ox espontànea per a generar electricitat

Cel·la electrolítica: utilitza una font d'energia externa per provocar una reacció química



MÈTODES ELECTROANALÍTICS



MÈTODES ELECTROANALÍTICS

TÈCNIQUES POTENCIOMÈTRIQUES

Mesura del potencial d'una cel·la

POTENCIOMETRIA DIRECTA

Mesura directa de la concentració d'una espècie química coneixent la funció que relaciona el potencial amb la concentració $E = f(\log C)$

Determinació de
pH amb elèctrode
de vidre

Determinacions
amb altres
elèctrodes
selectius d'ions

Altres

Determinació potenciomètrica de fluorurs en dentífrics

EQUACIÓ DE NERNST

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b}{a_A^a} \xrightarrow[\text{per a la semireacció}]{\text{Equació de Nernst}} aA + ne^- \leftrightarrow bB$$

E° = potencial estàndard de reducció

R = constant general dels gasos: 8,314472 J/(K mol)

T = temperatura (298 K – 25°C)

n = nombre d'electrons de la semireacció

F = constant de Faraday ($9,649 \cdot 10^4$ C/mol)

a_i = activitat de l'espècie i

Equació de Nernst a 25 °C

$$E = E^{\circ} - \frac{0,05916}{n} \log \frac{a_B^b}{a_A^a}$$



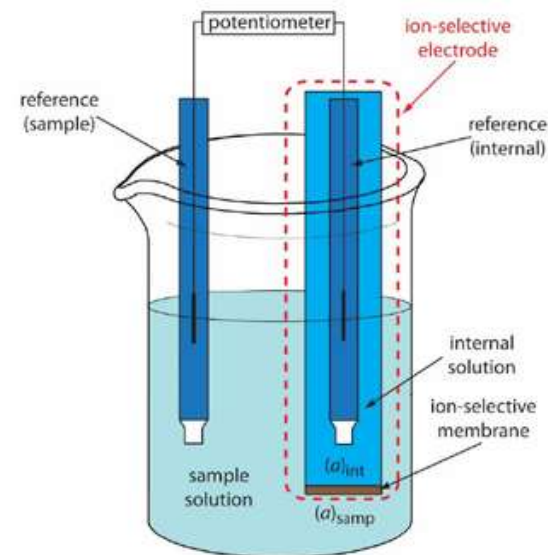
Walther Nernst. Al 1888 va proposar l'equació de Nernst aplicada al producte de solubilitat.

Determinació potenciomètrica de fluorurs en dentífrics

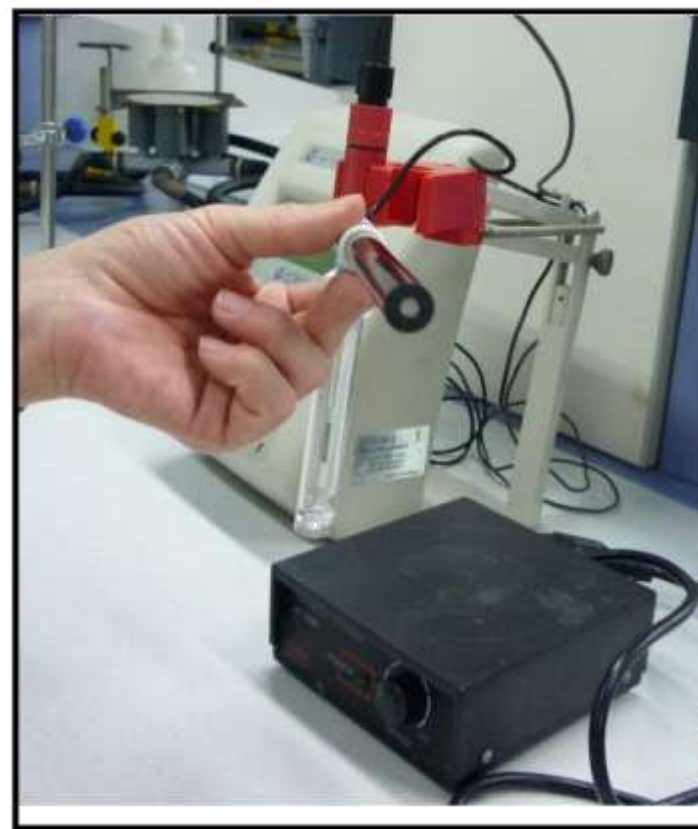
Mesura del potencial de la cel·la electroquímica en condicions estàtiques. El potencial d'un elèctrode (indicador o de treball) està relacionat amb l'activitat de l'analit, i l'altre elèctrode (referència) té un potencial fix i conegut.

La membrana respon selectivament a l'ió

$$\begin{aligned}E_{\text{cel·la}} &= E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}} + E_j \\E_{\text{ind}} &= E_{\text{ref intern}} + E_{\text{mem}} \\E_{\text{cel·la}} &= E_{\text{ref intern}} + E_{\text{mem}} - E_{\text{ref extern}} + E_j \\E_{\text{ref intern}} - E_{\text{ref extern}} + E_j &= \text{cte} \\E_{\text{cel·la}} &= K + E_{\text{memb}}\end{aligned}$$



Determinació potenciomètrica de fluorurs en dentífrics



Determinació potenciomètrica de fluorurs en dentífrics

Exemple d'elèctrode de sensor sòlid: membrana sòlida

Un **electrode selectiu d'ions de membrana sòlida** presenta una membrana que pot ser un sal inorgànica policristalina o un cristal únic de una sal inorgànica. L'exemple més característic es l'electrode selectiu de F^- que està fabricat amb un cristal únic de LaF_3 , que pot estar dopat amb EuF_2 per augmentar la conductivitat de la membrana.

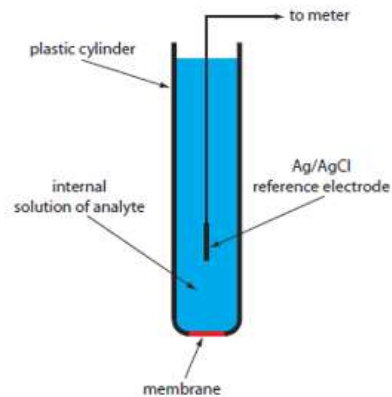


Figure 11.17 Schematic diagram of a solid-state electrode. The internal solution contains a solution of analyte of fixed activity.

ELÈCTRODE DE FLUORURS

$Ag/AgCl, Cl^-(0.3 M), F^-(0.001 M)/LaF_3 \parallel Solució problema \parallel E_{ref.}$

$$E = E_{indicador} - E_{Referència} = k - 0.059 \log [F^-] - E_{Referència}$$

$$E = k' - 0.059 \log [F^-]$$



Un avantatge de l'electrode selectiu de F^- es que està lliure de interferències amb l'única excepció dels OH^- ($K_{F^-/OH^-} = 0.1$), que marquen un límit màxim de pH per un anàlisi apropiat.

D'altra banda a un pH inferior a 4, la forma predominant del F^- en dissolució és HF , que no contribueix al potencial de membrana. Per això els anàlisis de F^- es fan a $pH > 4$.

Determinació potenciomètrica de fluorurs en dentífics



TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)

Composició: NaCl 1 M, HAcO 0,25 M, NaAcO 0,75 M, citrato sódico 0,001 M (pH ~ 5 y I ~ 1,75 M))

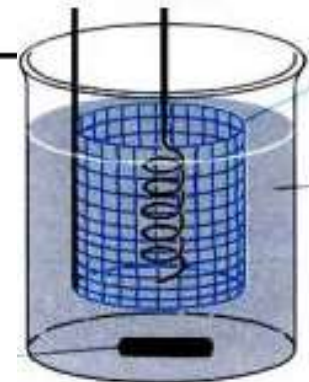
MÈTODES ELECTROANALÍTICS

TÈCNIQUES ELECTROGRAVIMÈTRIQUES

Pesada del producte format a l'elèctrode de treball per reducció o oxidació de l'analit mitjançant el pas de corrent elèctrica a través de la dissolució

L'electròlisi es produeix el temps necessari per tal d'assegurar l'oxidació o reducció completa de l'analit

Tècnica molt precisa i exacta



Mètodes electrogravimètrics

A potencial controlat: mètodes potencioestàtics

S'evita la deposició simultànea de diverses espècies.

Sense control del potencial: mètodes de intensitat controlada

La I s'ajusta a un valor suficientment alt per tal de que els analits es dipositen quantitativament en un temps curt.

Determinació electrogravimètrica de coure

Procediment experimental:

- Tara de l'electrode: net i sec
- Electrodeposició
 - Aplicació d'un voltatge extern entre els dos electrodes
 - Deposició en l'electrode (normalmente al càtode)
- Rentat i assecat de l'electrode
- Pessada de l'electrode
- Càlcul de la concentració de l'analit a partir de la diferencia de massa.

Determinació electrogravimètrica de coure

Procediment experimental:

- Electrode de treball (càtode): acer inoxidable
- Electrode auxiliar (ànode): platí

-

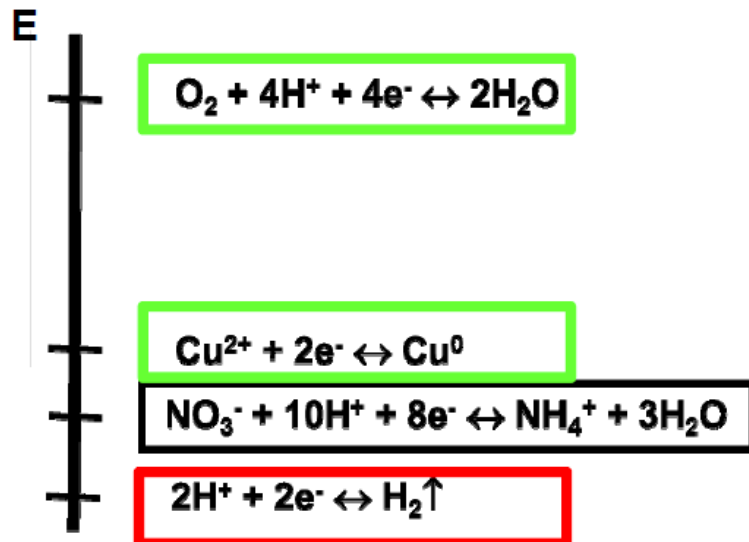
El voltatge aplicat es controla mitjançant un reostat

S'aplica un voltatge de forma que s'obté una corrent de varies dècimes d'amperi

El voltatge aplicat es manté al nivell inicial fins que s'acabe l'electrodeposició.

Determinació electrogravimètrica de coure

E



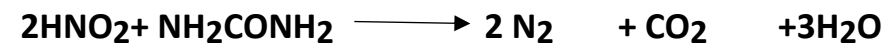
NO DESITJAT: $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ (es forma al càtode)

SOLUCIÓ: afegir NO_3^- :



El HNO_2 pot causar dos problemes: -Seguir oxidant-se a òxids de nitrogen (tòxics) o amoni consumint electrons. -Dissoldre el Cu format al càtode.

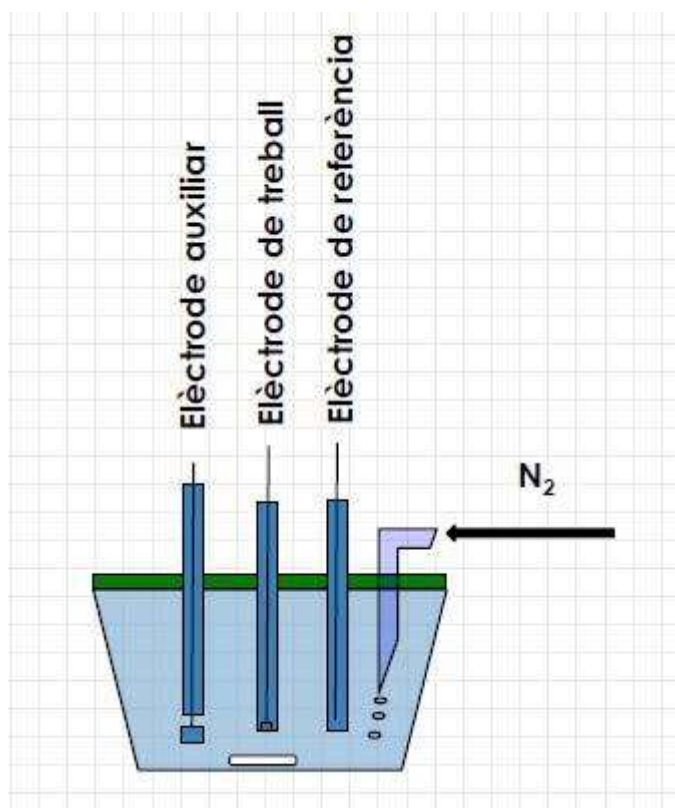
SOLUCIÓ: afegir urea



Els gasos es formen a la dissolució

MÈTODES VOLTAMPEROMÈTRICS

Es mesura la intensitat de corrent obtingut en una cel·la electrolítica en funció del potencial aplicat a l'elèctrode de treball. S'utilitza un sistema de tres elèctrodes. Elèctrode de treball, elèctrode de referència i elèctrode auxiliar.

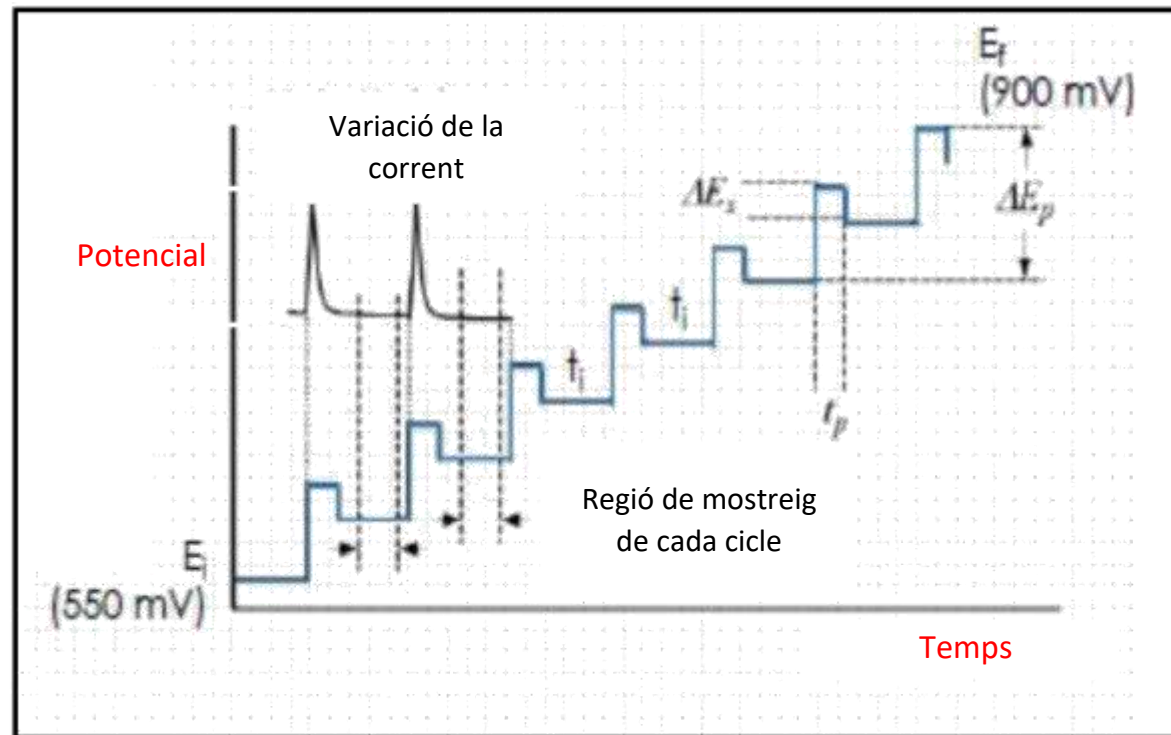
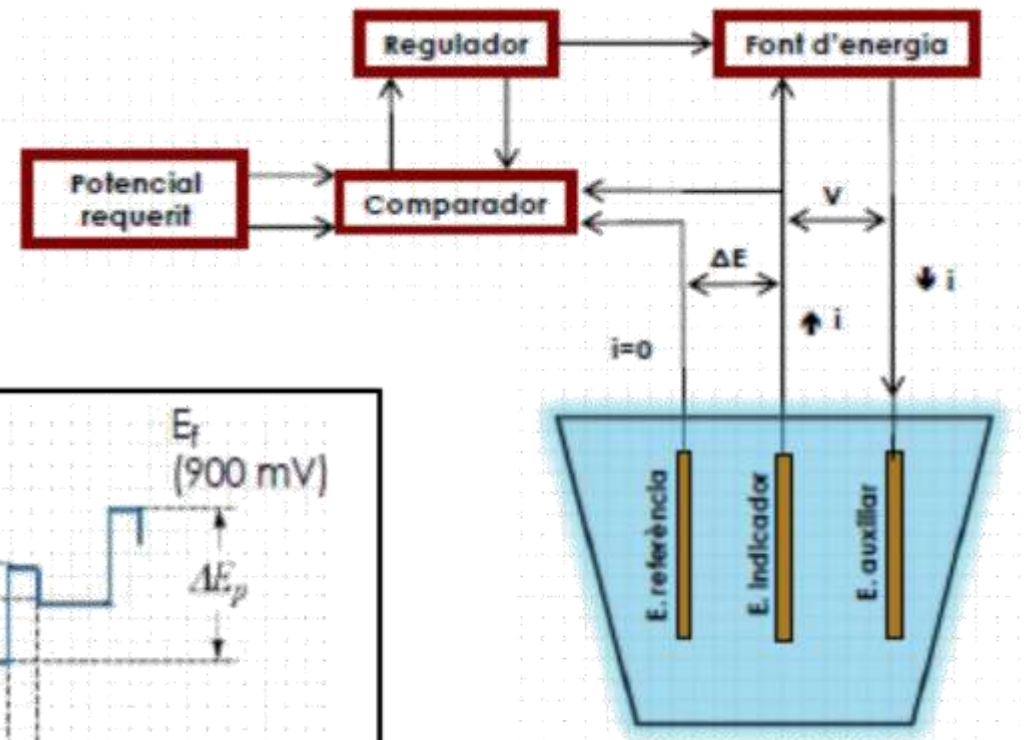


Elèctrode de treball (sensible a la concentració de l'analit)	indicador o	Elèctrode rotatori de grafit
Elèctrode auxiliar Suporta el corrent quan es produeix l'electròlisi		Elèctrode de Pt
Elèctrode de referència (potencial conegut)		Elèctrode d'Ag/AgCl
Pont salí		NaCl 3 M
Electròlit suport		0.6 g de H ₂ SO ₄ en 50 mL d'etanol



Cel·la amb els tres elèctrodes

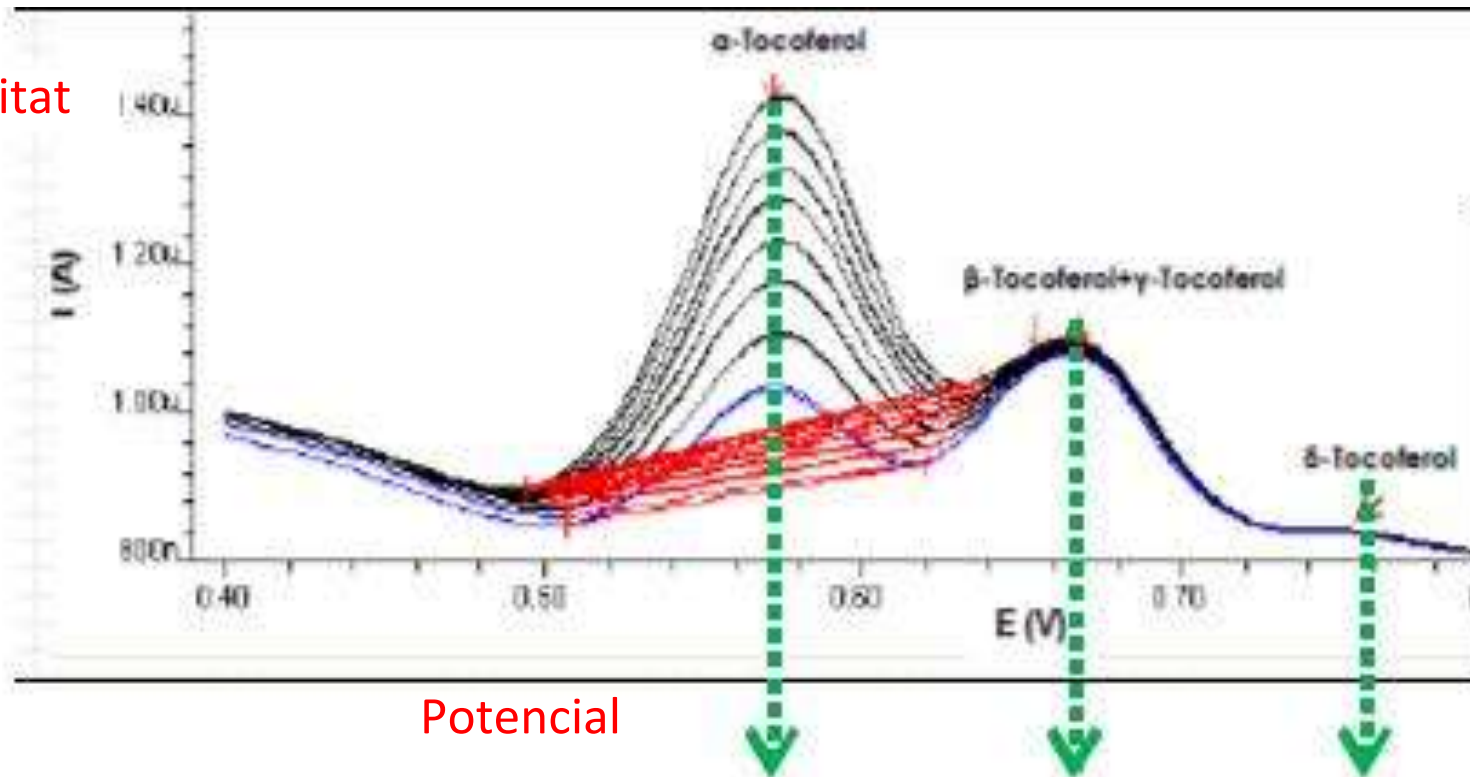
La diferència de potencial es fa variar amb el temps entre l'elèctrode indicador i el de referència.



Es mesura la intensitat de corrent que passa entre l'elèctrode de treball i l'auxiliar.

VOLTAMPEROGRAMA (registre Intensitat vs Potencial)

Intensitat



El potencial que correspon a cada pic és la variable qualitativa que s'utilitza per a la identificació de cada tocoferol

PRÀCTIQUES:

**Determinació
potenciomètrica de
fluorur en dentífrics.**

PREPARACIÓ DE LA MOSTRA:

Extracció en US amb
TISAB

Calibratge:

A partir de NaF!!!!

Estudi de variables:

pH

Influència d'altres ions

Calibratge

Mesura de la mostra

Càlcul i resultat

**Determinació
electrogravimètrica de coure**

PREPARACIÓ DE LA MOSTRA:

Aliatge. Tractament amb
àcid nítric.

Electrodeposició.

Càlcul i RESULTAT

**Determinació
voltamperomètrica de
tocoferols en olis**

PREPARACIÓ DE LA MOSTRA:

Oli: Extracció amb
electròlit suport,
agitació.

Mostra

Mostra fortificada

Calibratge

Cel·la de voltamperímetre.

Addició estàndard

Càlcul recuperació

Càlcul i RESULTAT