



## LABORATORIO N° 1

### DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE $\text{Cu}^{2+}$ CON ELECTRODO SELECTIVO DE PRIMERA CLASE EN MUESTRA DE AGUA POTABLE

#### 1. OBJETIVO:

- Determinar la concentración del ión cobre en una muestra problema por curva de calibración con electrodo selectivo de primera clase.

#### 2. FUNDAMENTO TEÓRICO:

La potenciometría es una técnica electroquímica de análisis que mide el potencial de una celda en condiciones de equilibrio a corriente nula. El potencial de una celda está dada por:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{indicador}} - E_{\text{referencia}}$$

El potencial del electrodo de referencia es un valor conocido y constante. El potencial del electrodo indicador, o también llamado electrodo de trabajo, es proporcional a la actividad del analito.

Un electrodo selectivo de iones (ISE por sus siglas en inglés), es un sensor que convierte la actividad de un ion específico disuelto en una solución en un potencial eléctrico (transductor), el cual es medido con un voltímetro. Teóricamente el voltaje depende del logaritmo de la actividad iónica, como se establece en la ecuación de Nerst.

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow \text{Cu}^0 \quad E^0 = 0.34 \text{ V}$$
$$E_{\text{indicador}} = E^0 - \frac{0.059}{2} \log ([\text{Cu}^{2+}])$$

La determinación de cobre en muestras de agua usando curva de calibración con un electrodo selectivo de iones se facilita mediante el uso de un tampón antioxidante acomplejante (CAB). Con el método potenciométrico, el cobre en la muestra de agua se ha determinado en concentraciones de hasta 9  $\mu\text{g/L}$ . Se ha encontrado que el electrodo selectivo de iones de cobre en estado sólido es muy útil en la investigación en el que las concentraciones de cobre son pequeñas, como por ejemplo, el estudio de los requerimientos de micronutrientes de cobre para las algas, dado que el cobre es un nutriente limitante para las algas sólo por debajo de aproximadamente 40  $\mu\text{g/L}$  en agua. La potenciometría con electrodo de cobre ofrece un método sencillo, rápido y con límites de detección bastante bajos.

#### COMPLEJANTE BUFFER ANTIOXIDANTE

Con el fin de medir con éxito concentraciones de iones cúpricos en muestras de agua, un tampón antioxidante complejante (CAB) se tiene que añadir a la muestra. La solución tampón de stock consiste en una mezcla de acetato de sodio 0.10 M y ácido acético 0.10 M, 0.02 M de fluoruro de sodio, y finalmente,  $2.0 \times 10^{-3}$  M formaldehído. La solución CAB se utiliza 1:1 con la solución problema. La función de esta solución es ajustar el pH, acompleja al ion cúprico, regula la fuerza iónica, y proporciona un medio reductor moderado.



La medición potenciométrica de cobre requiere un medio moderadamente ácido. En un medio que tenga valores de pH por encima de la neutralidad, la formación de hidróxidos insolubles cúpricos, carbonatos, fosfatos interfiere con las mediciones potenciométricas de concentración de ion cúprico.

Una apreciable formación del complejo hidroxilo,  $\text{CuOH}^+$ , se produce en un pH superior a 6, lo que resulta en una desviación del potencial y errores en la concentración medida. A valores de pH muy bajos, el electrodo no funciona correctamente y da erróneamente altos valores de concentración de ion cúprico. El pH de un tampón equimolar de sodio-acetato de ácido acético (pH 4.8) es el óptimo para la medición de la concentración de ion cúprico, y este sistema se eligió para el ajuste del pH.

### 3. MATERIALES Y REACTIVOS

- Medidor de pH-mV digital con electrodo selectivo para iones cobre
- Agitador magnético con barra de agitación
- 10 fioles de 100 mL
- 01 fiola de 250 mL
- 01 fiola de 200 mL
- 02 vaso de 100 mL
- 04 vasos de 50 mL
- 01 luna de reloj
- 01 Pipeta volumétrica de 5 mL
- 01 Pipeta volumétrica de 10 mL
- 01 Pipeta volumétrica de 20 mL
- 01 Pipeta volumétrica de 50 mL
- 01 propipeta de goma
- Solución estándar de 2000 ppm de Cobre (200 mL): pesar con exactitud cobre metálico puro (pureza, 99.9 %) y trasvasar cuantitativamente a un vaso de 100 mL. Agregar lentamente ácido nítrico concentrado en campana teniendo cuidado con el desprendimiento de gases, hasta la reacción total de la muestra. Registrar el volumen de ácido agregado. Completar con agua, enrasar y homogenizar
- La solución buffer antioxidante de complejante (CAB) (250 mL): preparar una solución buffer de 0.20 M en acetato total (0.1 M de ácido acético, 0.1 M de acetato de sodio), de un pH de 4.8, añadir 0.21 gramos de NaF, y 0.50 mL de solución de formaldehído de 1.0 M. La mezcla resultante se diluyó a 250 mL.

### 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### Construcción de un electrodo selectivo de primera clase

El electrodo de primera clase consta de un electrodo de referencia y un electrodo indicador. En esta práctica se usará un electrodo de referencia de  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  y un alambre de cobre electrolítico como electrodo indicador.

---

**Construcción de un electrodo de referencia de  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$** 

Cuerpo del electrodo: Como cuerpo del electrodo de referencia se utilizará una punta de micropipeta de 1 mL. En la punta se colocará un poco de algodón con la finalidad de que cumpla el rol de puente salino. Posteriormente, se agregará una solución sobresaturada de sulfato de cobre.

Preparación del electrodo de referencia. Limpiar cuidadosamente el alambre de cobre con una solución de  $\text{HNO}_3$  (diluido, 1 M), para ello se sumerge el alambre de cobre en esta solución (aproximadamente por 2 a 3 minutos). Posteriormente, el alambre de cobre se sumerge en una solución de sulfato de cobre saturado contenido en la punta de micropipeta.



Fig 01. Electrodo de referencia de  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$

**Electrodo indicador**

Como electrodo indicador se usará un alambre de cobre electrolítico.

**Montaje de un electrodo selectivo de primera clase**

Montaje del circuito. Utilizando un voltímetro, conectar el electrodo indicador con el polo positivo de la fuente (cable rojo, punto de voltaje del voltímetro) y luego conectar el polo negativo de la fuente de poder (cable negro, punto “com” del voltímetro) con el electrodo de referencia.

**Curva de calibración, determinación del rango lineal**

Para calcular el rango lineal, preparar diluciones del ion cobre a partir de la solución estándar de 2000 ppm; para ello mida 50 mL de la solución estándar de cobre, transfiera a una fiola de 100 mL y enrase con agua destilada (estándar 01). Luego, mida 10 mL de la solución estándar 01 de cobre, transfiera a una fiola de 100 mL y enrase con agua destilada (estándar 06). Repita el procedimiento hasta obtener un total de 09 estándares.



Estándar	[ ] <sub>dil</sub> concentración del estándar	V <sub>dil.</sub>	[ ] <sub>conc</sub>	V <sub>conc.</sub>
Std 01	1000	100 mL		
Std 02	600	100 mL		
Std 03	400	100 mL		
Std 04	200	100 mL		
Std 05	100	100 mL		
Std 06	50	100 mL		
Std 07	20	100 mL		
Std 08	10	100 mL		
Std 09	5	100 mL		

Medir 20 mL de CAB, transferir a un vaso de 50 mL, añadir 20 mL del estándar diluido, agitar e introducir el electrodo combinado selectivo para iones cobre y medir el potencial de la celda (en mV). Repetir el procedimiento para cada uno de los 08 estándares.

Registra los potenciales obtenidos para cada estándar y construir una tabla de concentración (ppm Cu<sup>2+</sup>) vs potencial (mV).

#### **Muestra problema (Agua potable)**

Una porción de 20 mL de muestra y 20 mL de CAB se añaden en un vaso precipitado de 50 mL, agitar la mezcla con ayuda de un agitador magnético para posteriormente sumergir los electrodos de referencia e indicador. Esperar el tiempo necesario hasta que el voltaje de la celda se estabilice.

#### **5. REFERENCIAS:**

Skoog, "Principios de Análisis Instrumental". CENGAGE Learning, Sexta Edición, 2008.

Harris, "Análisis químico cuantitativo", EDITORIAL REVERTÉ, Tercera Edición, 2007.