

PROGRAMA PROPUESTO PARA EL CURSO:
"NUEVOS DISEÑOS EN QUÍMICA ANALÍTICA A MICROESCALA TOTAL"
FACULTAD DE QUÍMICA UNAM, Febrero 10-14 de 2003.

Dr. Alejandro Baeza,

Presentación

Plan y cronograma de los antecedentes del curso

- 1.0 Mi esquema jerárquico-conceptual del trabajo en Química Analítica.
- 2.0 Aspectos metodológicos de la Química Analítica a Microescala.
- 3.0 Propuesta conceptual para la enseñanza de la Química Analítica a Microescala: Métodos Químicos y Métodos Físicoquímicos.
- 4.0 Ejemplos: Guías de trabajo y Memorias del XXV congreso Latinoamericano de Química. México.
 - a) Titulometría ácido-base, redox y complejos.
 - b) Potenciometría: Determinación del pH y p_e en el monitoreo potenciométrico en titulometría.
 - c) Potenciometría. Iónica selectiva (ISE) y Microbiosensores.
 - d) Microconductimetría.
 - e) Microamperometría y Micropolarografía con *MIMP (Minimal Instrumentation Micro Polarograph)*.
 - f) Microfotocolorimetría con *MIMC (Minimal Instrumentation Micro Colorimeter)*.
- 5.0 Elementos de Desarrollo Analítico en Química Analítica a Microescala.

Algunas experiencias de Cátedra (Demostraciones experimentales en el aula) propuestas:

- a) Titulación de HCl-NaOH con fenoftaleína y con microelectrodos de pH
- b) Titulación de tiosulfato de sodio con yodo-yodurado con microelectrodos.
- c) Titulación complejométrica con indicador metalocromico.
- d) Titulación complejométrica con microelectrodo de Reilley.
- e) Titulación argentométrica con microelectrodo de plata.
- f) Microbiosensor a base de ureasa.
- g) Titulación de ácido-base con monitoreo microconductimétrico.
- h) Determinación microcronoamperométrica de ácido ascórbico en un medicamento.
- i) Determinación microcolorimétrica de hemoglobina.

Presentación:

La Química a microescala en el campo docente ha tenido un desarrollo muy vigoroso en las áreas de la Química General y de la Química Sintética (orgánica e inorgánica) para mostrar la reactividad de diversos sistemas de interés básico, ambiental, industrial, etc. con un gran impacto en la disminución de costos, tiempos de operación y residuos.

Por el contrario el microescalamiento en Química Analítica se ha desarrollado ampliamente en Investigación y Desarrollo Analítico desde la época de los años cincuentas tanto en electroquímica analítica como en espectrofotometría y sobre todo en los métodos de separación cromatográficos. La miniaturización de la tecnología electrónica permitió diseñar aparatos, instrumentos y sistemas analizadores cada vez más pequeños con la consecuente disminución de cantidades de muestras complejas.

Las reacciones químicas cuantitativas en conjunto con el uso de indicadores coloridos permite realizar valoraciones a nivel de microescala. Sin embargo no es suficiente solo ilustrar el principio de las valoraciones volumétricas. La química moderna nace con el análisis químico de Lavoisier y se consolida con la instrumentación por lo que es necesario introducir actividades de medición instrumental y el "arte de la calibración" en la labor docente a microescala como complemento natural al uso de la balanza y de las reacciones coloridas.

La instrumentación para trabajo analítico profesional es muy cara sobre todo si es a nivel miniaturizado para trabajo de monitoreo o para realizar mediciones in situ por lo que su acceso a los laboratorios docentes es muy limitado.

El presente curso corto tiene como un primer objetivo mostrar a los colegas interesados en la Química en Microescala que es posible pasar de las reacciones coloridas a las reacciones monitoreadas instrumentalmente si se construye la instrumentación mínima necesaria en el mismo laboratorio docente con materiales de bajo costo: multímetros sencillos, puntas de grafito, puntas de acero inoxidable odontológico, de tungsteno para soldar, alambre de cobre, puntas de plástico para micropipeta automática, jeringas, acrílico, resistencias, caimanes, etc.

Un segundo objetivo pretende mostrar que los resultados obtenidos son comparables con los resultados obtenidos con equipo e instrumentación a escala convencional siempre y cuando se obtengan respetando las normas de una buena práctica experimental.

Sirva pues este prólogo como una entusiasta invitación a compartir con ustedes nuestras inquietudes en el trabajo docente en microescala bajo una mirada curiosa analítica.

Dr. Alejandro Baeza

*"cierta vez un viajero pasó cerca de dos hombres que
picaban piedra.*

Se acercó al primero y le preguntó ¿qué haces?

"corto bloques de piedra" contestó.

*Al repetir la pregunta al segundo
quién trabajaba más*

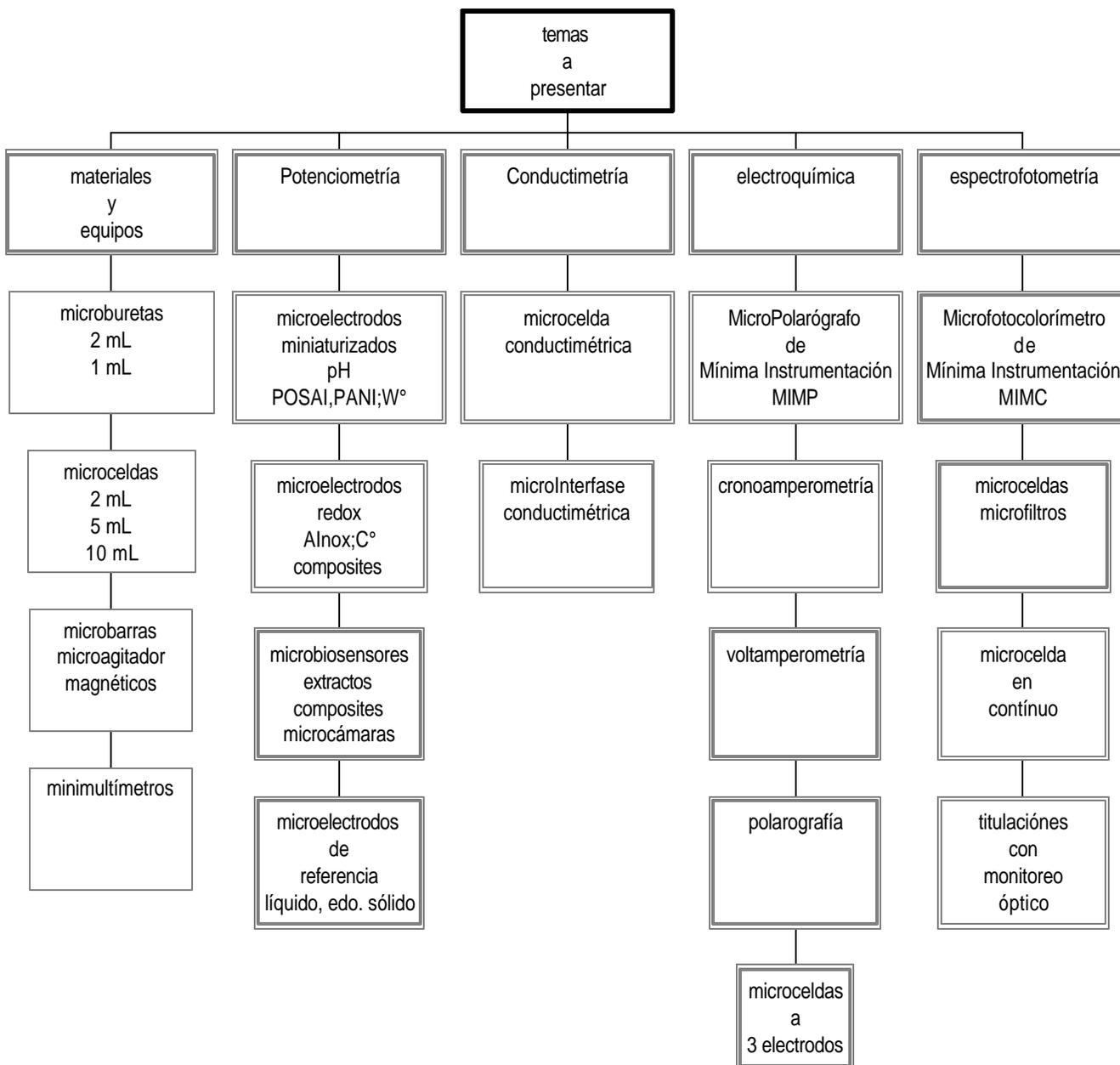
entusiastamente,

éste le contestó:

"construyo una Catedral"

PLAN DE EXPOSICIÓN:

Química Analítica a Microescala

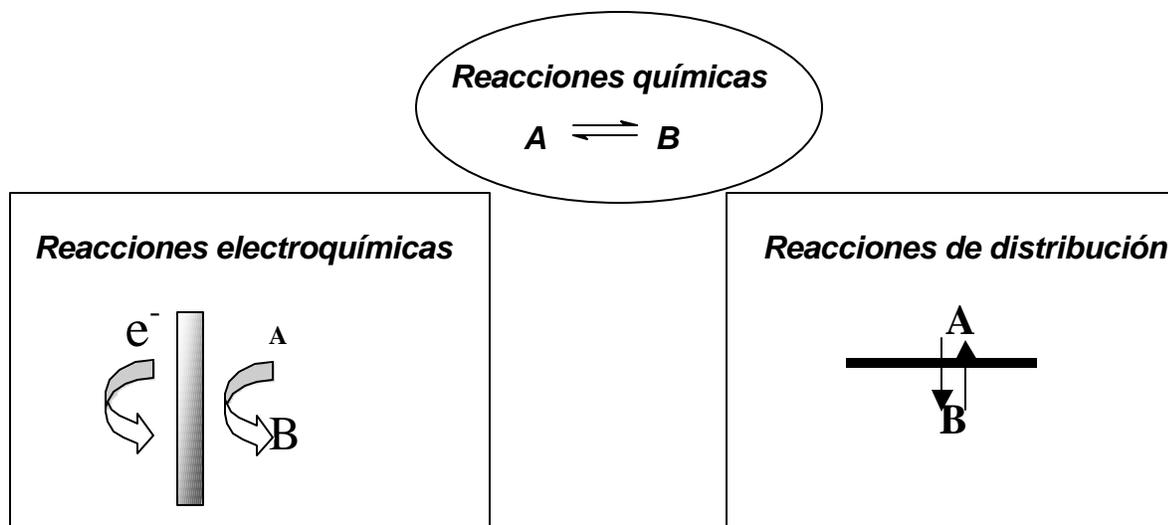


Cronograma de los antecedentes del curso

	1998	1999	2000	2001	2002	2003
Congresos Nacionales	XVII CNEQ- SQM (1)			XVI AMQA (5)		
Congresos internacionales	15TH BIENN CONF CHEM EDUC CANADA	16CONF QUIM CUBA(1)	XIV SIBAE MÉXICO(1) I CONF QUIM CUBA(3)		XXV LATINOAM SQM MÉXICO(1)	
Cursos Nacionales	VIA CN μ	FQ- UNAM TALLER VIA CN μ		FES ZARAGOZA	VIA CN μ UAT TLAX.	FQ UNAM TALLER
Cursos Internacionales				UCLV CUBA	UO URUGUAY UCLV CUBA	UMCE CHILE
Cursos regulares FQ			QAI QAII QAIII QAINST I DESARROLLO ANALITICO	QAI QAII QAIII QAINST I DESARROLLO ANALITICO	QAI QAII QAIII QAINST I DESARROLLO ANALITICO	
Tesis		TL-QFB		TL-QFB TL-Q	TL-QFB(3) TL-Q(2) TL-QA(1)	En proceso (5)
Publicaciones					Memorias(5)	artículos en proceso(5) publicados(4) Libro de texto en proceso

1.0 Ubicación de la Química Analítica como disciplina y esquema jerárquico-conceptual del trabajo en Química Analítica.

La materia interacciona entre sí en la naturaleza, en los laboratorios de los químicos y en sus mentes transformándose y transformando al entorno. Cualquiera de estas transformaciones cae dentro de tres tipos bien diferenciados de reacciones:



A través de su historia los químicos han encontrado maneras o *métodos* generales, sistemáticos, razonados y reproducibles para:

- a) analizar los fenómenos químicos en cuanto a su abundancia, su reactividad, su estructura y su interacción con el entorno.
- b) sintetizar nuevas moléculas imitando a la existentes en la naturaleza o creando otras totalmente nuevas.
- c) Analizar y/o sintetizar *teóricamente*, i.e., *diseñar*, procesos químicos.

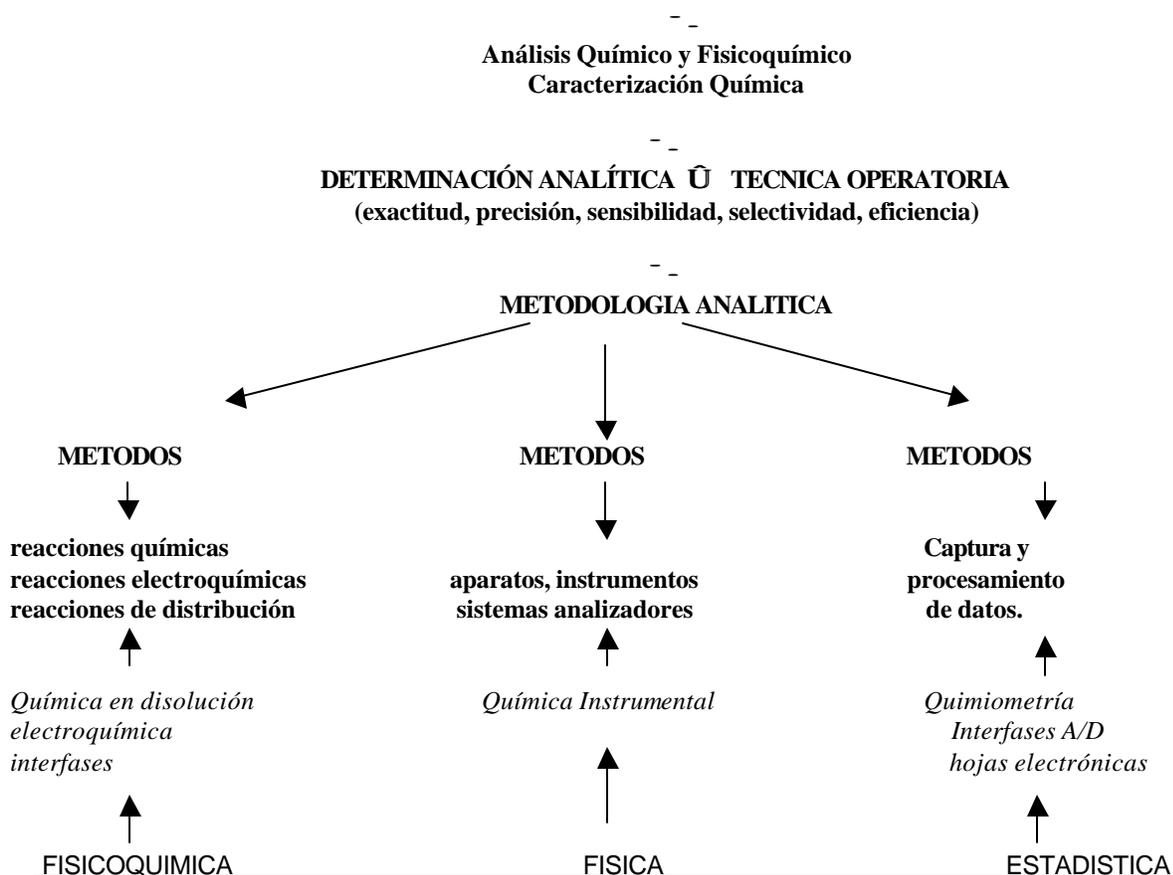
De esta manera contamos con las tres disciplinas químicas desde el punto de vista metodológico para estudiar la transformación química de la materia:

Química Analítica ⇌ **Química Sintética** ⇌ **Química Teórica**

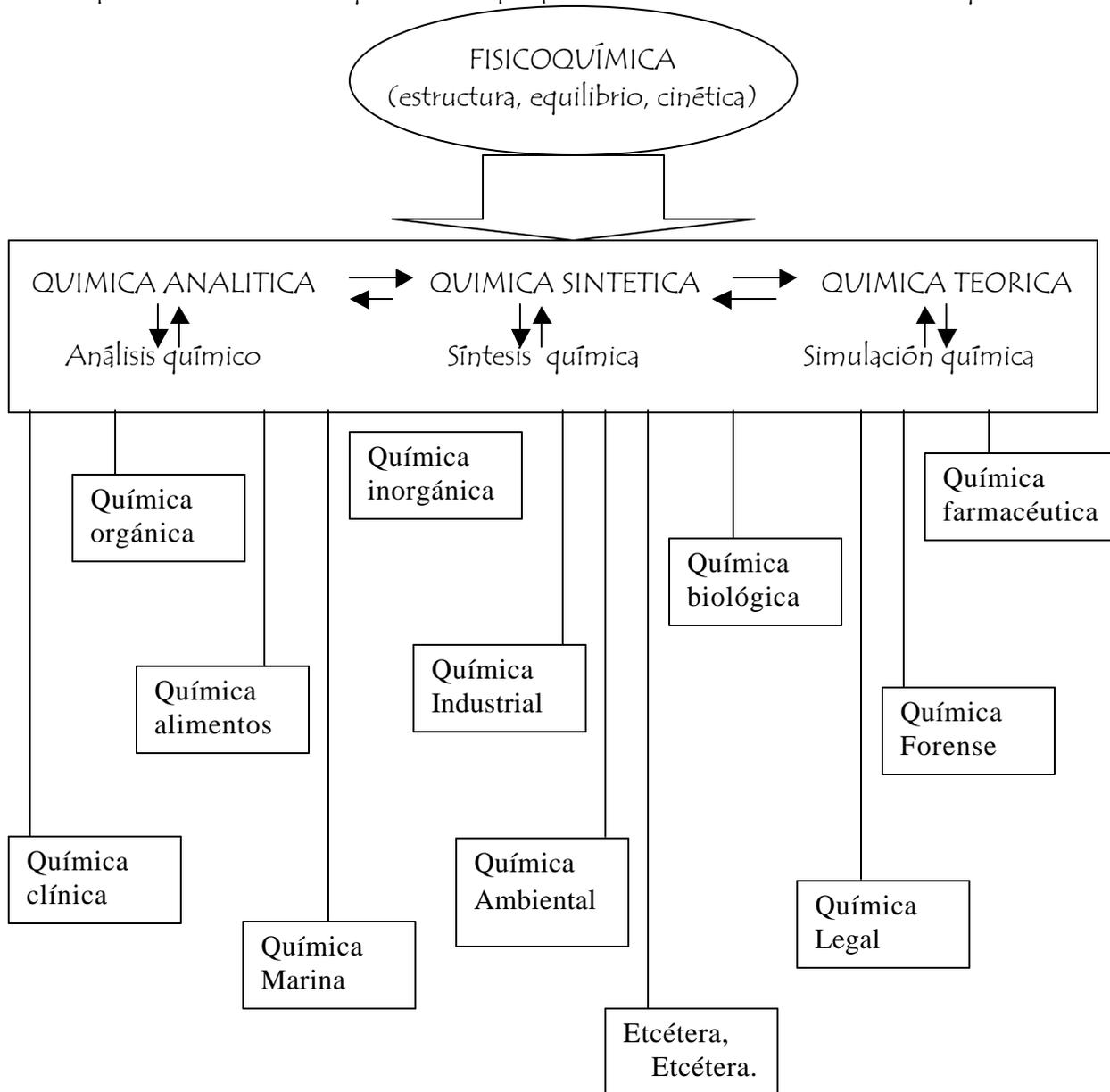
En términos generales la Química Analítica estudia los fenómenos químicos que requieren **la medición, el monitoreo y/o la caracterización** de una o más especies químicas. Para ello diseña **una metodología de Análisis** para llevar a cabo una determinación analítica por medio de una técnica operatoria. Todo ello con base diversas disciplinas científicas. Se puede proponer un esquema conceptual que jerarquiza el trabajo analítico:

Química Analítica:

**Resolución de un problema químico:
medición Û monitoreo Û caracterización**



Efectivamente la fisicoquímica proporciona las leyes y modelos que nos permiten generalizar, predecir y controlar los fenómenos químicos para estudiar metodológicamente los diferentes objetos de estudio de la química. Se ejemplifica lo anterior con las reacciones químicas:



De esta manera cualquiera que sea el objeto de estudio la Química Analítica permite determinar la composición cualitativa y cuantitativa de una muestra así como su comportamiento y estructura.

2.0 Aspectos metodológicos de la Química analítica a microescala.

El desarrollo de la Química Analítica a microescala a diferencia de lo que ocurre en Química General y Sintética (orgánica o inorgánica), exige no solo controlar las reacciones químicas, electroquímicas o de distribución empleadas sino también los instrumentos de medición utilizados para manejar estándares y analitos en las muestras a analizar. Es necesario **miniaturizar** la instrumentación pero también es necesario **microescalar** la metodología analítica. Lo anterior requiere aplicar elementos de Desarrollo Analítico para conocer hasta que punto es posible microescalar los sistemas sin sobrepasar los límites de una determinación analítica con calidad.

En Química Analítica a microescala la **exactitud** depende aún de las balanzas analíticas empleadas. La **sensibilidad** y la **selectividad** dependen del sistema químico y fisicoquímico seleccionados teóricamente o por ensayo experimental. La **precisión** es la cualidad analítica que más está afectada por el microescalamiento toda vez que es necesario diseñar, construir y caracterizar instrumentación miniaturizada para minimizar el tamaño de muestras empleadas y el espacio de operación y costos ya que los pocos equipos disponibles en el mercado presentan un alto costo de adquisición.

Se han publicado trabajos que proponen valoraciones titulométricas a microescala parcial ya que solo disminuyen los volúmenes de trabajo y los recipientes manteniendo en escala normal, electrodos, potenciometros y agitadores magnéticos lo cual aún representa un gasto elevado para el trabajo docente.

En este curso se presentan el diseño, construcción y caracterización para llevar a cabo valoraciones químicas e instrumentales a **microescala total** de los siguientes elementos de bajo costo para análisis de muestras en volúmenes $V \leq 1$ mL:

Análisis Químico:

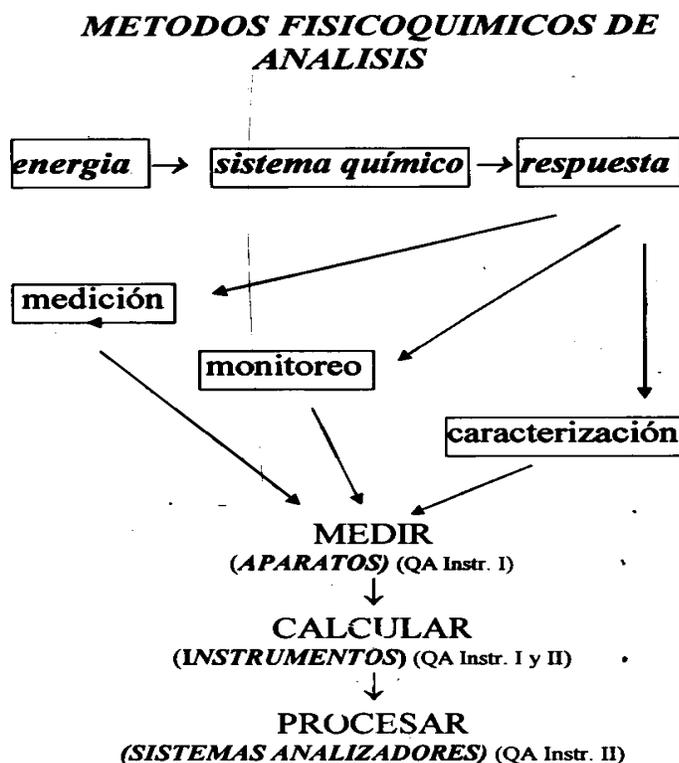
- microburetas de 2 y 1 mL
- microceldas de titulación
- microagitadores y microbarras magnéticos
- microrecipientes
- microgoteros
- microgradillas

Análisis fisicoquímico

microelectrodos de pH y redox
microelectrodos de referencia
microelectrodos selectivos
microbiosensores
micropotenciometros
microceldas de conductividad
microconductímetros
micropolarógrafos
microconductímetros
microfotocolorímetros.

3.0 Propuesta conceptual para la enseñanza de la Química analítica a microescala total

Una ventaja de usar la instrumentación mínima para efectuar mediciones a microescala radica en el hecho de que se mide una propiedad física de la disolución y posteriormente se correlaciona con sistemas estándar (**calibración química**). De esta manera el estudiante aprende los fundamentos básicos lo que le permite controlar la determinación efectuada y enfrentarse a equipos comerciales tipo "caja negra" con mayor confianza. Las siguientes figuras ilustran lo anterior:



El multímetro básico permite obtener una medición del sistema y con ésta es posible definir un parámetro adimensional por calibración. De esta manera se utiliza un mismo detector para diferentes técnicas analíticas:

APARATO:

el detector recibe señal eléctrica:
se mide la respuesta del detector



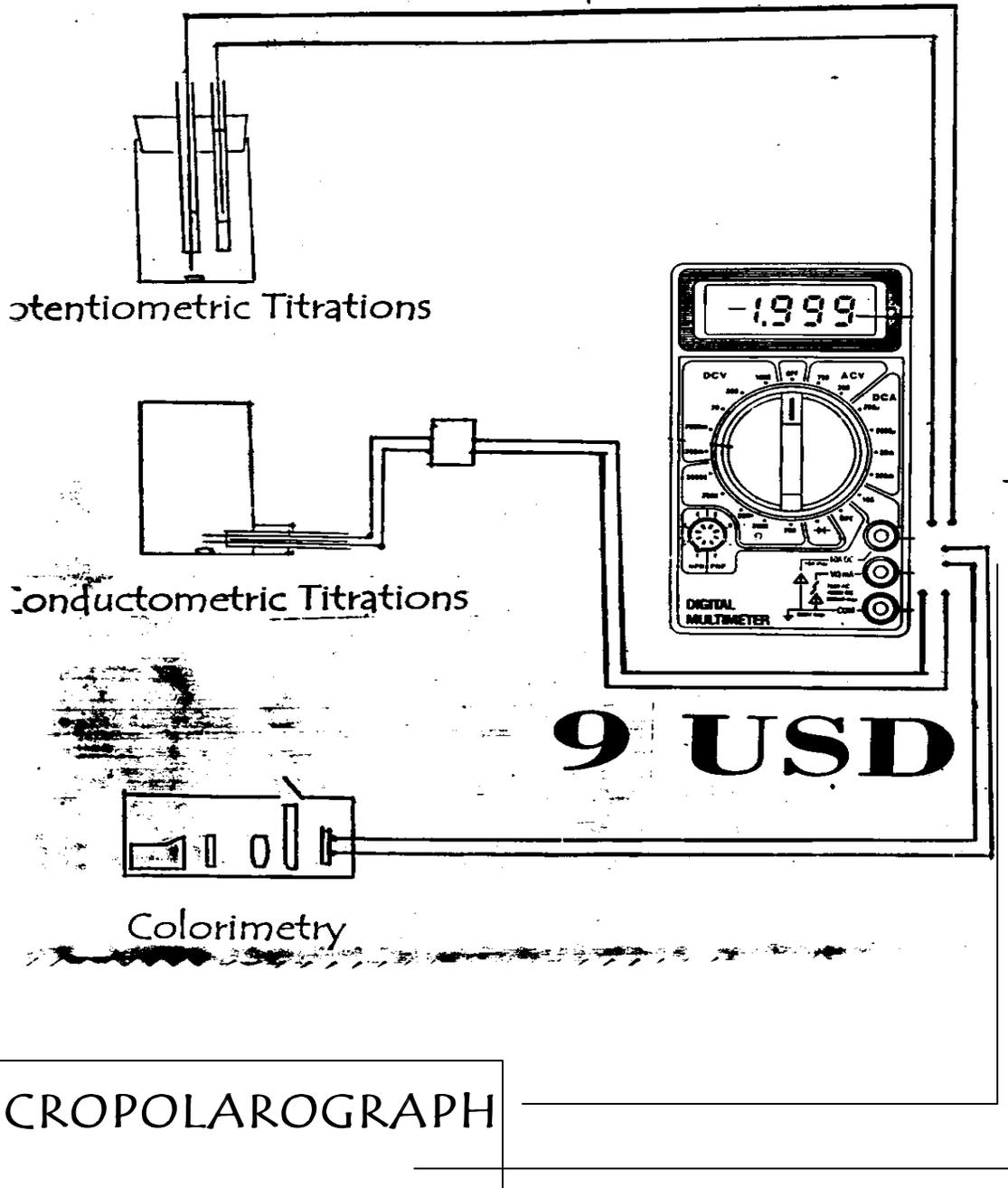
se determina un parámetro adimensional asociado
a [i] por calibración:

	respuesta del detector	parámetro adimensional
potenciometría	ΔE	pH, pe, pM, E_N
conductimetría	R_s	L, κ
fotocolorimetría	ΔE_{fot}	pT

hoja calculo
(docencia)

instrumento

The Multimeter And The Experimental Chemical Education In Analytical Chemistry.



Guías de trabajo experimental

Los experimentos propuestos están diseñados para la microburbuja de 1 mL construida con una microjeringa de insulina la cual está graduada en decenas de unidades de insulina. Una decena corresponde a 100 μL y la mínima graduación a 20 μL .

TITULOMETRIA.

1.0 Titulaciones ácido-base.

1.1 Normalización de NaOH con biftalato de potasio en presencia de fenolftaleína.

- a) Calibración de los microelectrodos. Conectar el microelectrodo de pH (polianilina-carbón-nafión) y el microelectrodo de referencia $\text{Cu}|\text{Cu}(\text{II})||$ al multímetro. Sumergir los electrodos en disoluciones de $\text{pH}=4.0$ (biftalato de potasio) y $\text{pH}=9.2$ (tetraborato de sodio).
Registrar los valores de ΔE .
- b) En una microcelda ($V=10\text{ mL}$) se vierten 0.5 mL de disolución de biftalato de potasio 0.1M, 2 mL de agua destilada y los microelectrodos.
- c) Titular con NaOH 0.1M en incrementos de 0.02 mL hasta 1.0 mL midiendo el ΔE entre cada adición.
- d) Calcular el pH a partir de los valores de ΔE de la calibración (ecuación de Nikolsky).
- e) Elaborar la gráfica $\text{pH}=f(v)$ y determinar el volumen de punto final y con él la concentración exacta y el título de la disolución de NaOH.

2.0 Titulaciones redox.

2.1 Normalización de solución de yodo-yodurado con tiosulfato de sodio y autoindicación.

- a) Conectar el microelectrodo de C y el microelectrodo de referencia Cu|Cu(II)|| al multímetro.
- b) En una microcelda (V= 10 mL) se vierten 0.5 mL de disolución de tiosulfato de sodio 0.1N, 2 mL de agua destilada y 1 gota de ácido acético concentrado.
- c) Titular con yodo-yodurado 0.1N en incrementos de 0.02 mL hasta 1.0 mL midiendo el ΔE entre cada adición.
- d) Elaborar la gráfica $\Delta E=f(v)$ y determinar el volumen de punto final y con él la concentración exacta y el título de la disolución de yodo.

3.0 Titulaciones con precipitación.

Determinación de la concentración de nitrato de plata.

- a) Conectar el microelectrodo de Ag° y el microelectrodo de referencia Cu|Cu(II)|| al multímetro.
- b) Colocar 0.5 mL de la disolución de nitrato de plata aproximadamente 0.1 M y 2 mL de agua destilada. Sumergir los electrodos y titular con NaCl 0.1 M con monitoreo potenciométrico.
- c) Elaborar la gráfica $\Delta E=f(v)$ y determinar el volumen de punto final y con él el contenido nitrato de plata exacto.

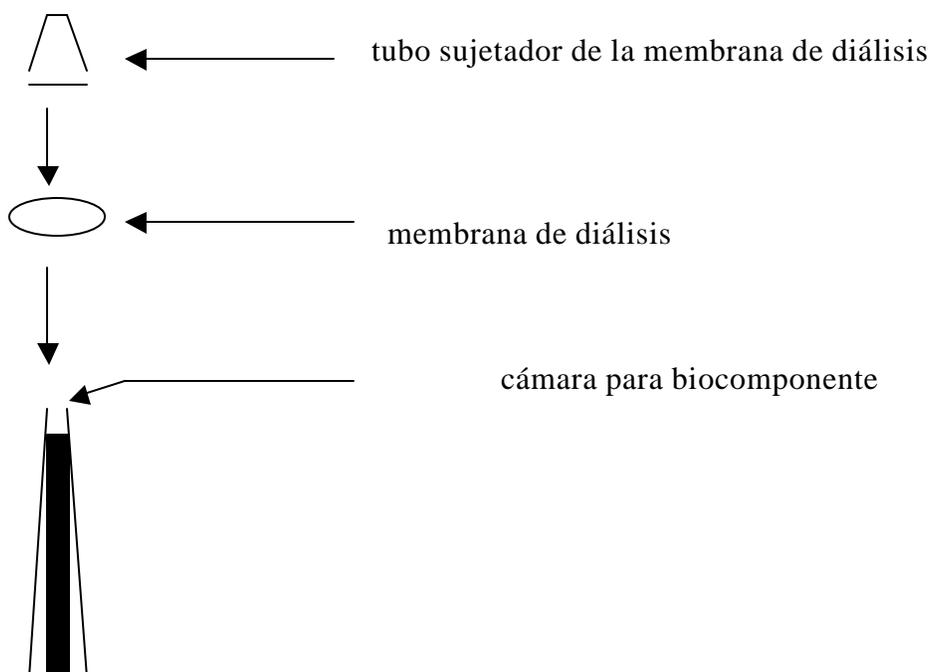
4.0 Biosensor selectivo a urea. Determinación de la curva de calibración de Nikolsky.

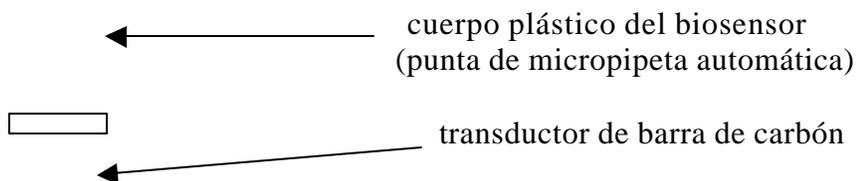
4.1 Elaboración de estándares para la curva de calibración de urea:

- a) En un tubo **1**, preparar la siguiente mezcla: 0.1 mL de **urea** 1 mol/L, 0.9 mL de H₂O.
- b) En un tubo **2**, preparar la siguiente mezcla: 0.1 mL del tubo **1**, 0.9 mL de H₂O.
- c) En un tubo **3**, preparar la siguiente mezcla: 0.1 mL del tubo **2**, 0.9 mL de H₂O.
- d) En un tubo **4**, preparar la siguiente mezcla: 0.1 mL del tubo **3**, 0.9 mL de H₂O.
- e) En un tubo **5**, preparar la siguiente mezcla: 0.1 mL del tubo **4**, 0.9 mL de H₂O.

4.2 Construcción del biosensor a base de extracto crudo de harina de soya.

- a) Sobre un portaobjetos de vidrio colocar una pequeña cantidad de harina de soya no tratada (directa del grano) y unas gotas de agua destilada. Formar una masa uniforme espesa.
- b) Colocarla de manera compacta en la pequeña cámara formada por el *transductor* (carbón) y el cuerpo del electrodo. Cubrir la cámara con una membrana de diálisis y sujetarla con un cuerpo externo de plástico, todo de acuerdo a la siguiente figura:





c) Sumergir el biosensor ensamblado en agua destilada durante 5 minutos.

4.3 Medición del potencial para la curva de calibración.

a) Introducir el microbiosensor y un microelectrodo de referentica de $\text{Cu}^{\circ}|\text{Cu}(\text{II})||$ en los tubos.y medir la diferencia de potencial (el electrodo de referencia conectando a la entrada de tierra del multímetro).

4.4 Elaborar la gráfica $\Delta E = f(\log C)$ y analizarla.

CONDUCTIMETRIA

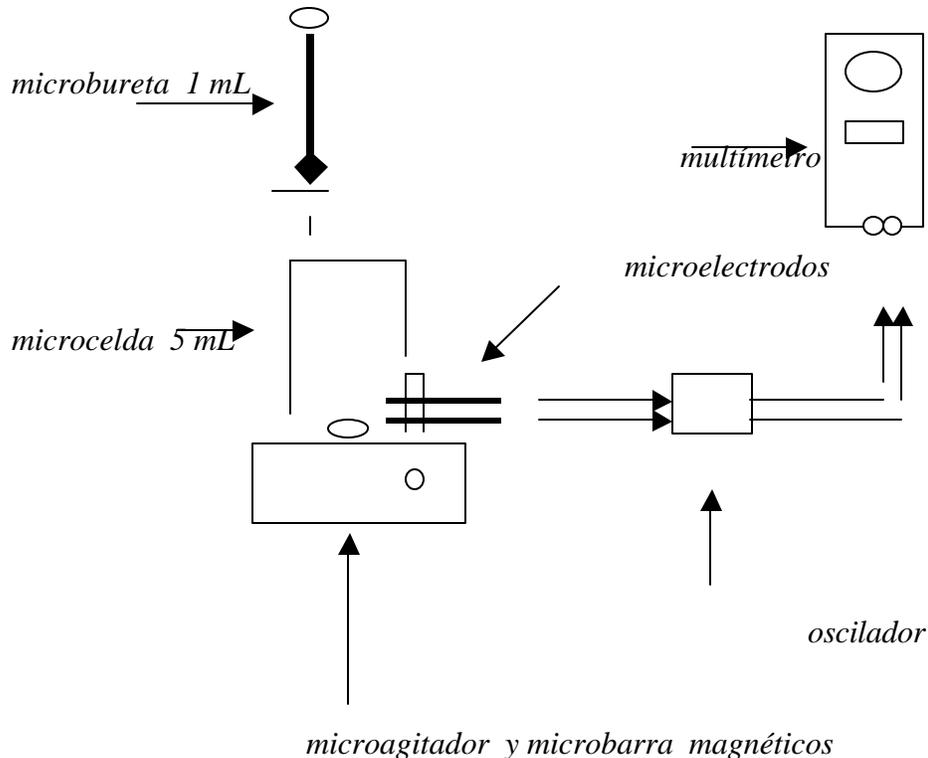
5.0 Determinación de acetilsalicílico en tabletas.

5.1 Preparación de la muestra de analito.

a) Pesarse una tableta y transferirla a un matraz volumétrico de 25 mL. Las tabletas comerciales tienen un contenido aproximado de 500 mg de principio activo. Adicionar 30 mL de etanol y agitar hasta que la tableta este finamente dispersa. Llevar al aforo con agua destilada y mezclar.

5.2 Valoración de la muestra.

b) Colocar 0.5 mL de muestra de pastilla disuelta en una microcelda de valoración con electrodos incluidos y adicionar 2 mL de agua destilada. Valorar con disolución de NaOH 0.1M en adiciones de 0.02 mL hasta 1 mL total. Mantener la disolución con microagitación magnética constante. Determinar la conductividad (por **medición de potencial** con la interfase acoplada al multímetro) de la disolución después de cada adición de titulante en incrementos de 0.05 mL con un conductímetro convencional o un voltímetro acoplado a un circuito electrónico despolarizante.



5.3 Calibración del conductímetro (opcional):

a) Medir la respuesta del multímetro o conductímetro convencional de una disolución 0.01 mol/L de

KCl. Dicha disolución tiene un valor de 1.33 mS/cm de conductividad a 25°C aproximadamente.

5.4 Elaborar la gráfica respuesta del multímetro, $R=f(\text{volumen agregado})$. Para ello calcular el valor de la conductividad con respecto a la disolución de calibración de KCl. La relación es lineal.

5.5 Determinar el volumen de punto final extrapolando los datos cerca del punto de equivalencia.

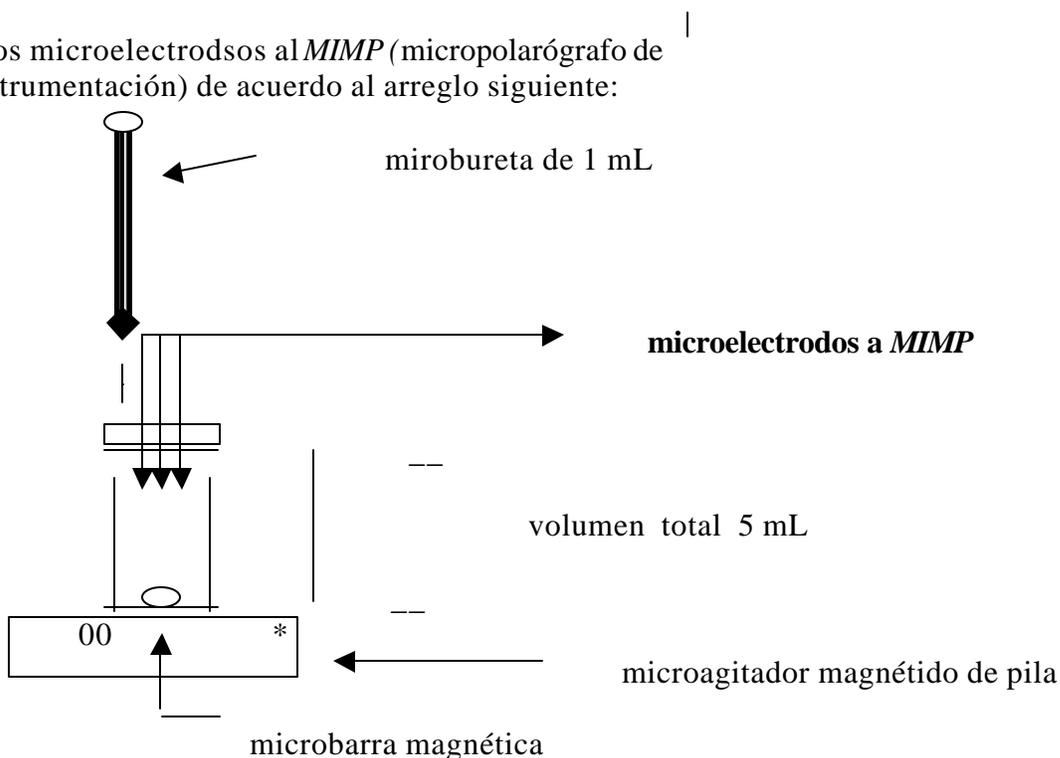
5.6 Determinar el contenido de ácido acetilsalisílico en la tableta analizada.

MICROCRONOAMPEROMETRIA

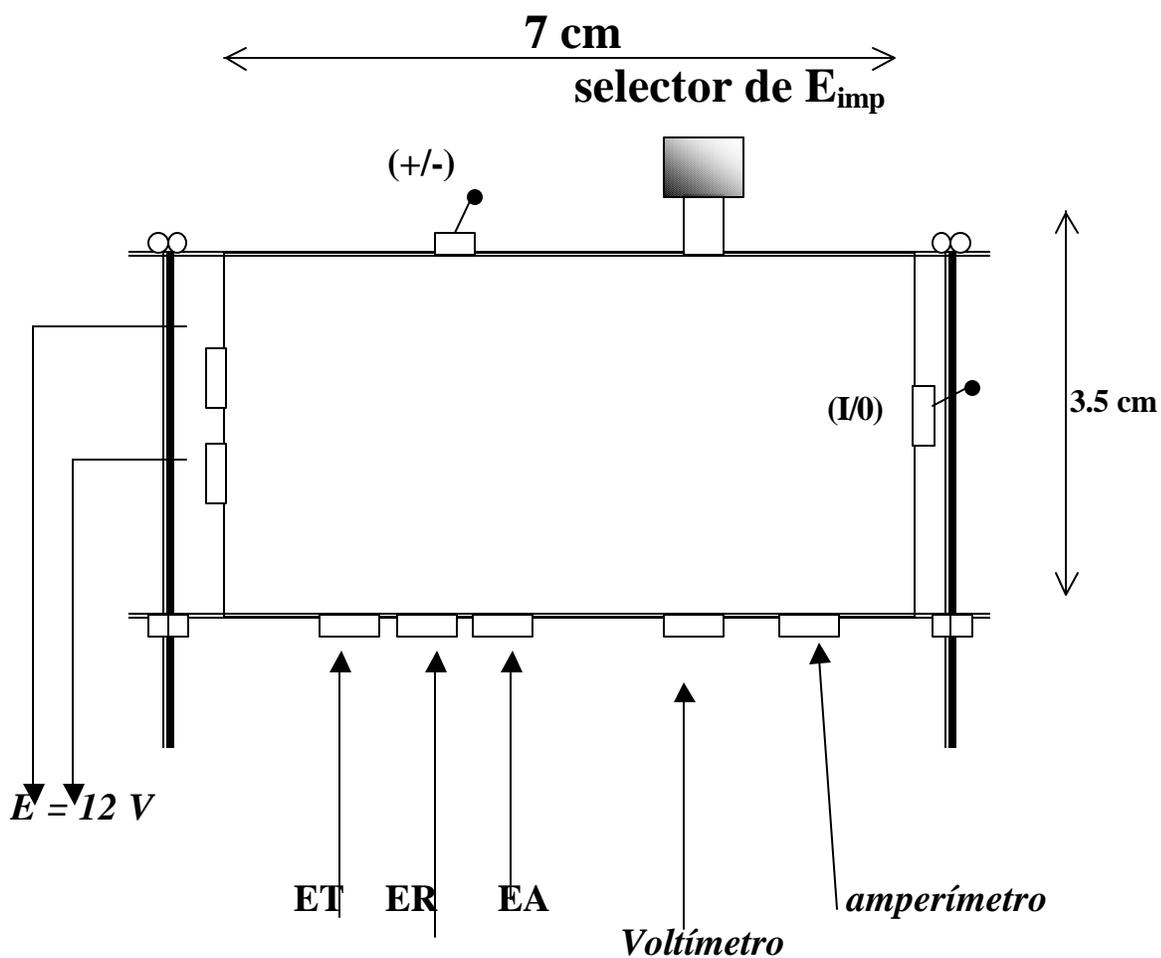
6.0 Determinación electroanalítica de ácido ascórbico en un medicamento.

6.1 Dominio de electroactividad. En una microcelda introducir 1 mL de disolución amortiguadora salina de acético-acetato 0.1M pH=5.0 con nitrato de potasio 0.1 M y el sistema de monitoreo electroanalítico de tres microelectrodos miniaturizados.

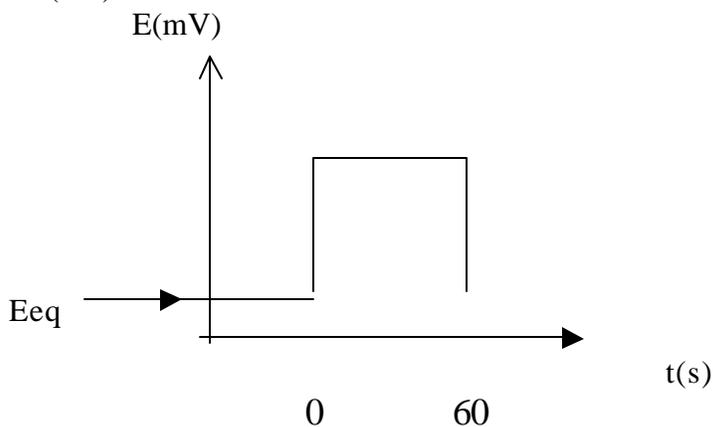
6.2 Conectar los microelectrodos al *MIMP* (micropolarógrafo de mínima instrumentación) de acuerdo al arreglo siguiente:



6.3 Conectar el MIMP a la fuente de 12V y a los multímetros (voltímetro y amperímetro):



6.4 Aplicar el siguiente programa de perturbación para el intervalo de potenciales correspondientes a las barreras anódica y catódica. Registrar la corriente a los 60 s de imposición del pulso ($t=\tau$).



Elaborar el voltamperograma $I_\tau=f(E_{imp})$ e interpretarlo.

6.5 Estudio del ácido ascórbico.

- a) En la microcelda anterior adicionar 0.1 mL de ácido ascórbico 0.1 M. Homogeneizar y aplicar el mismo programa de perturbación y registro de I_{τ} .
- b) Elaborar el voltamperograma $I_{\tau}=f(E_{imp})$ e interpretarlo. Determinar el valor de I_{lim} y $E_{1/2}$ de la onda correspondiente a la electrooxidación del ácido ascórbico.

6.6 Determinación de ácido ascórbico en un medicamento.

- a) Disolver una tableta efervescente en 250 mL de agua destilada.
- b) Adicionar a la microcelda del experimento 7.5 1 mL de disolución de muestra. Imponer un pulso de potencial aproximadamente de 400 mV y muestrear la corriente para $\tau=60$ s.
- c) De los valores de I para 400 mV impuestos, para el blanco, el estándar y la adición de muestra determinar el contenido de ácido ascórbico en la microcelda de análisis y en el comprimido completo. Elaborar el voltamperograma $I_{\tau}=f(E_{imp})$ e interpretarlo.

Bibliografía

- 1) Arthur I. Vogel
“Química Analítica Cuantitativa”
Volumen I. Volumetría y Gravimetría.
Editorial Kapelusz. 1960.
- 2) D. C. Harris
“Análisis Químico Cuantitativo”
Grupo Editorial Iberoamerica”
México. 1992
- 3) R. M. Sandoval
“Química Analítica. Curvas potenciométricas de titulación ácido-base”
Universidad Nacional Autónoma de México.
Editorial Porrúa. México. 1988.
- 4) A. Kreshkov, A. Yaroslávstsev
“Curso de Química Analítica . Análisis Cuantitativo”
MIR Moscú. 1985.

- 5) A. Baeza
Química Analítica II. Nota informativa 1.
“Redox-acidez: Reacciones redox y ácido-base del ácido ascórbico”
Facultad de Química. UNAM. 1996.
- 6) Y.I. Turyan and R. Kohen
Journal of Electroanalytical Chemistry **380**(1995)273
- 7) R. Ramette,
“Equilibrio y Análisis Químico”
Fondo Educativo Interamericano. 1983. Pág. 425.
- 8) Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos
Sexta Edición. México. 1994. Pág. 391.
- 9) A. Baeza
Química Analítica Instrumental I. Nota informativa .
“Diagrama logarítmico y $\log(i)=f(pY')$ durante la valoración de Ca por EDTA y monitoreo tipo Reilley”
Facultad de Química. UNAM. 1994.
- 10) J. S. Fritz and B.B. Garralda
Analytical Chemistry **36**(1964)737-741
- 11) B. H. Vassos, G. W. Ewing
“Electroquímica Analítica”
Ed. Limusa. 1998.
- 12) Rick. D. Lafleur, Jan.C. Myland and Keith B. Oldham
Electroanalysis **2**(1990)223-228
- 13) Adrián De Santiago
“Miniaturización, Diseño y Caracterización de metodologías electroanalíticas y ópticas para el área de Química Farmacéutico biológica.
Tesis de Licenciatura.
Facultad de Química, UNAM.
2002.

Memorias del XXV Congreso Latinoamericano de Química

Cancún, México, 2002

ANÁLISIS INSTRUMENTAL A MICROESCALA PARA LA DOCENCIA

Patricia Diaz, Adrián De Santiago, Alejandro Baeza. Facultad de Química UNAM. CU Delegación Coyoacán
CP 04510. Tel. 5622-37-50. baeza@servidor.unam.mx.

Introducción

Las técnicas y metodología a microescala han sido muy desarrolladas en la Química General y Química Sintética (orgánica e inorgánica) pero no así en Química Analítica. Una de las limitantes de la situación anterior es la falta de equipo de *medición* a microescala de aceptable precisión y sobre todo de bajo costo.

Parte experimental

Potenciometría.

Se elaboran electrodos de carbón (minas HB) soportadas en una puntas de plástico de micropeta automática. Puede sustituirse el carbón por alambre de acero inoxidable odontológico. Estos electrodos se usan como electrodos de trabajo en titulometría redox, electrodos auxiliares o de trabajo en voltamperometría. Como sensores de pH se utiliza la punta de carbón recubierta con un polímero conductor (polianilina) el cual se deposita por electrólisis de sulfato de anilina 0.1M en ácido sulfúrico 0.5M aplicando un potencial de 9V con una pila y cerrando el circuito con otro alambre de carbón o acero inoxidable. Es posible usar un pequeño alambre de W como sensor de pH. Como electrodos auxiliar se utiliza una punta de micropipeta con un tapón de algodón. Se rellena con disolución de nitrato de Cu(II) 0.01M y se sumerge un alambre de Cu°. Este electrodo tiene un potencial constante e igual a 0.030 V con respecto al ECS [1]. Se usa un multímetro para medir el potencial de la celda. Se utilizan vasos de precipitados de 5 mL y un soporte de hule para los electrodos. En el caso de los biosensores se forma una cavidad con un electrodo de carbón y una punta de micropipeta la cual se cubre con un pequeño cuadro de membrana de diálisis la cual a su vez se sujeta con un anillo a presión hecho con otra punta de pipeta.

En el interior de la cámara se coloca previamente una solución enzimática o un extracto enzimático (glucosa oxidasa 15 mg/mL, extracto de ureasa de harina de soya, extracto de peroxidasa de papa). Estos electrodos tienen una medida de 3 cm de alto por 0.5 cm de ϕ .

Conductimetría:

Se emplean dos microelectrodos de carbón o , de acero inoxidable fijos con un soporte de plástico como celda de conductimetría. La medición se realiza conectando un multímetro a una interfase (3cmx2cmx7cm) construida por nosotros mejorada de la literatura [2].

Microelectroquímica (cronoamperometría y polarografía):

Se construye un micropolarógrafo de mínima instrumentación (MIMP) de tres electrodos mejorando un diseño reportado en la literatura de solo [2] dos electrodos. Las dimensiones de este MIMP son 7cmx7cmx6cm de alto. Esta hecho de un cuerpo de lámina de acrílico de 0.3 cm . Se conecta la pared con un eliminador de 9V o bien con una pila de 9V. Este equipó se utiliza con microelectrodos sólidos de carbón (arriba descritos) o goteante de mercurio para trazar cronoamperometria en difusión pura o polarografía clásica. Se utilizan un multímetro para medir el potencial impuesto (incrementos mínimos de 10 mV) y otro para medir la corriente de electrólisis.

Microfotocolirimetría:

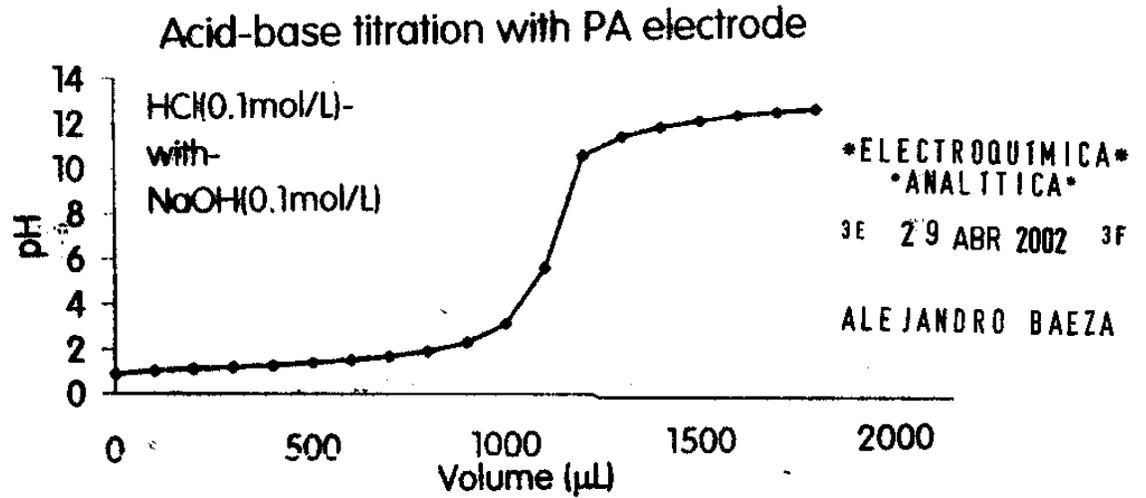
Se construye un microfotocolorímetro de 10cmx4cmx2xm utilizando un LED como fuente de luz, una microcelda fotorresistiva como detector conectada a un multímetro. Se utilizan tubos de Durham como celdas para muestras ($V = 300 \mu\text{L}$) y para soluciones coloridas usadas como filtros. Se mide la respuesta del detector en ohmios con la luz apagada (R_r), del blanco (R_o) y de la muestra y se calcula el $-\log T = (R - R_r / R_o - R_r) = pT = \text{Absorbancia}$.

Se usa una microbureta construida con una pipeta serológica (2/100) con una base de acrílico y una llave de tres pasos de venoclisis para llenarla y verter. Se construye un microagitador con un ventilador de computadora de 4cmx4cm, una pila de 9V, una resistencia de 130 Ω y un imán interno. Las microbarras de agitación se construyen con un pedazo de "clip" encapsulado en un capilar de vidrio sellado con lampara de alcohol.

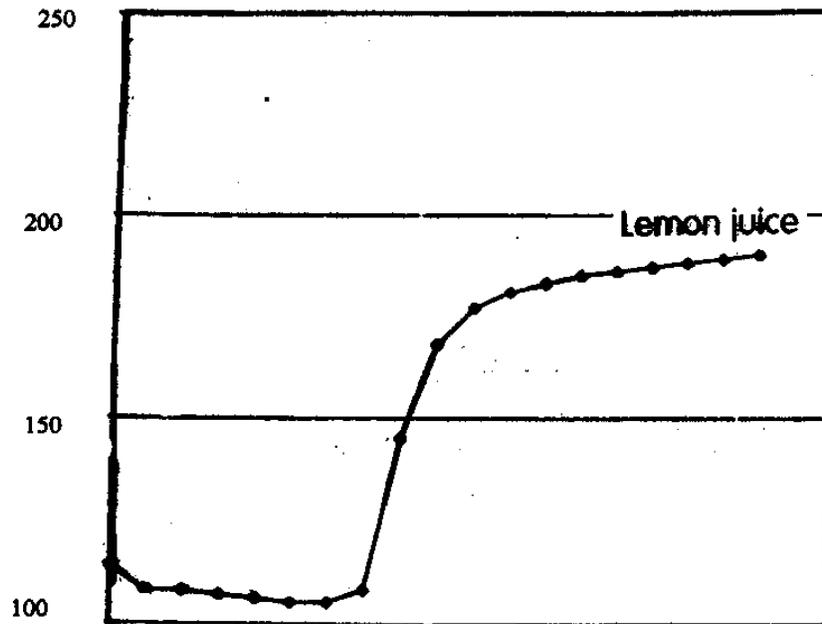
Resultados y Conclusiones.

Se muestran las gráficas típicas de diversas determinaciones analíticas. Se muestran las curvas de calibración respectivas ($r^2 > 0.99$) para microbiosensores, fotocolorimetría y amperometría, y las curvas de valoración ácido-base, redox, complejométricas, precipitación y conductimétricas con estándares y muestras. Los resultados han sido probados durante 4 años con estudiantes regulares, en cursos nacionales de microescala así como en el extranjero (Cuba, Uruguay) con resultados satisfactorios.

Microvaloraciones Potenciométricas Acido-Base

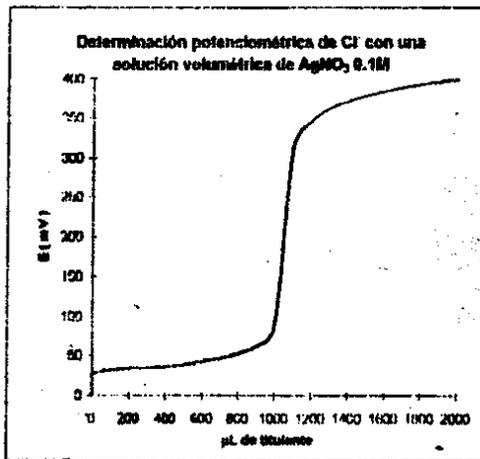


A food sample: Titration of ascorbic acid from lemon juice in microscale conditions



Calibración de una microbureta por la técnica operatoria: valoración con precipitación (Método de Mohr) y monitoreo potenciométrico.

Vol.(mL)	E (mV)
0	26
100	31
200	33
300	34
400	36
500	38
600	42
700	46
800	52
900	62
1000	88
1100	312
1200	348
1300	362
1400	372
1500	378
1600	384
1700	388
1800	388
1900	388
2000	388



ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

3E 29 ABR 2002 3F

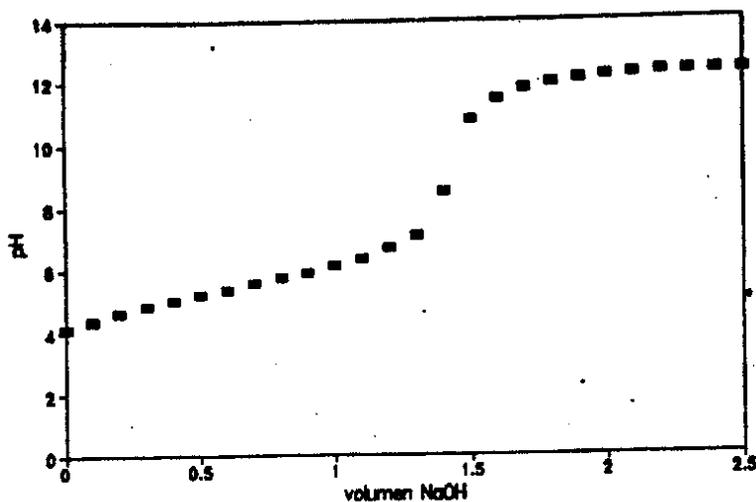
V₀: 1 mL de estándar primario de NaCl 0.100 mol/L

electrodo indicador: Ag⁺

electrodo de referencia: Cu⁺/Cu(NO₃)₂ 0.1 M //

ALEJANDRO BAEZA

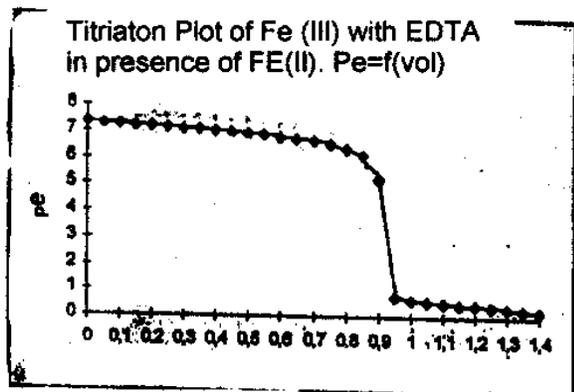
Valoración de 36.2mg de biftalato de potasio con NaOH c.a 0.1M. Microelectrodo de polianilina y microelectrodo de Cu⁺



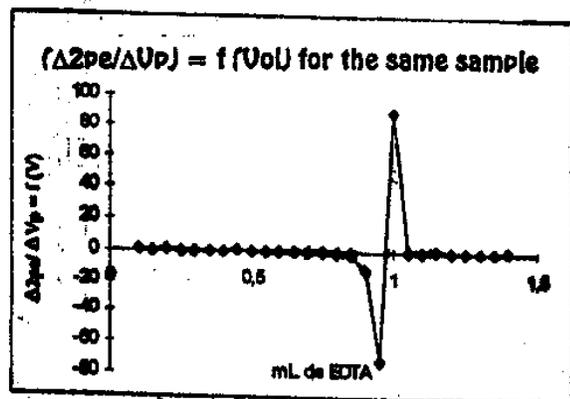
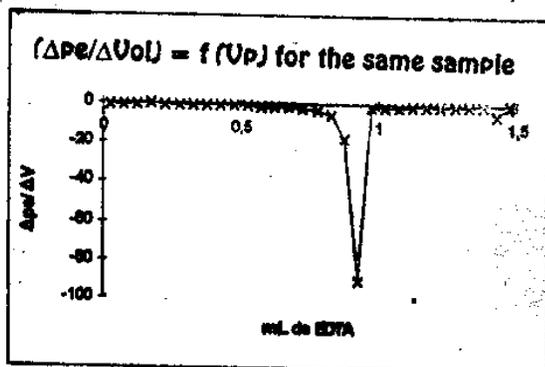
2

Microvaloraciones Potenciométricas Complejos

**Complexometric titration of Fe (III) with EDTA
in presence of Fe (II) in microscale conditions.**



WE: C-minirod RE: Cu(IU)|Cu⁰.



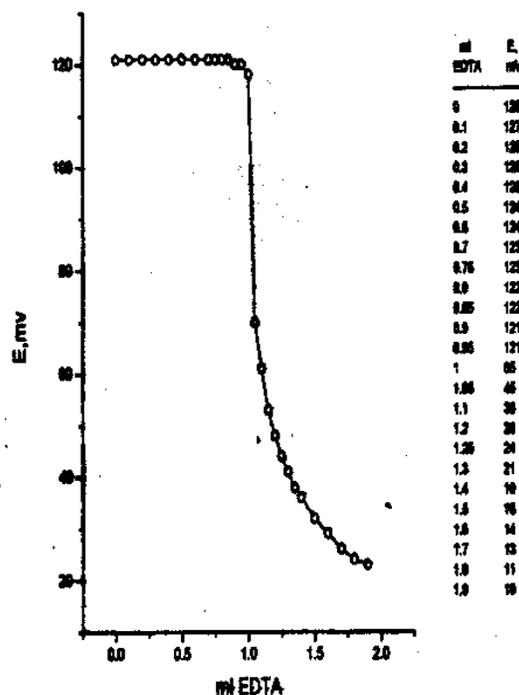
ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

3E 29 ABR 2002 3F

ALEJANDRO BAEZA

PQ DIZAM

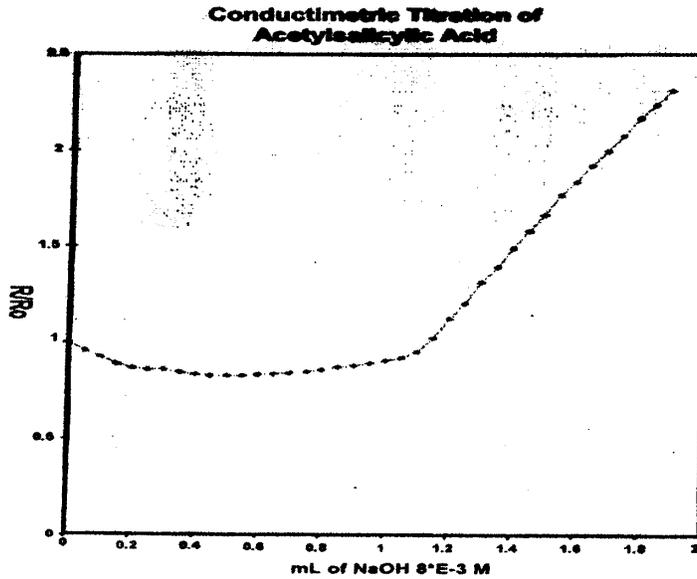
O. Tarras Yurrova, Robert Esteves, A. Baeza



Valoracion Concentraciones utilizadas: +
EDTA 0.05 M; Na₂B₄O₇ 0.1M, 1mL;
Ca(NO₃)₂ 0.05M, 1mL; AgNO₃ 0.01M,
30-μL

Microelectrodos miniaturizados: E_r=Ag⁰; E_{nr}=Cu⁰/Cu (II)/

Microvaloraciones Conductímetricas

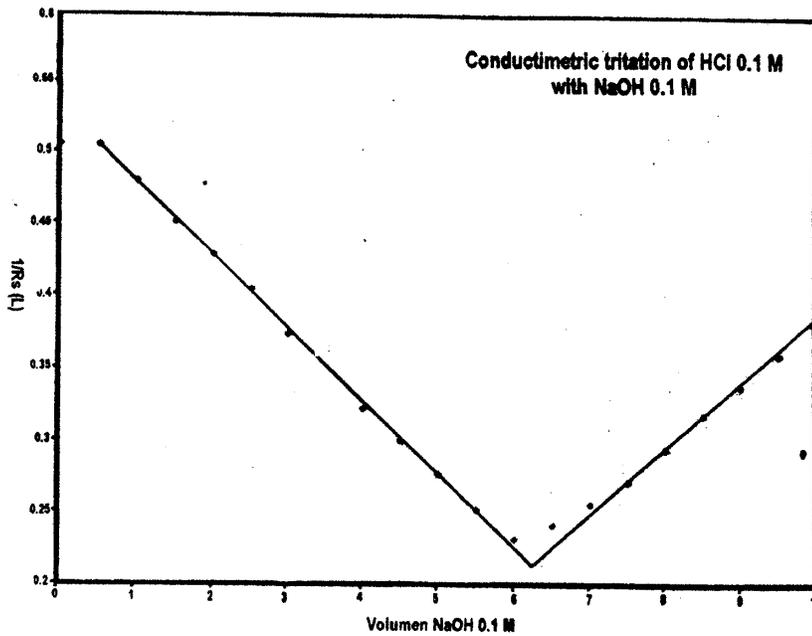


ELECTROQUÍMICA
ANALÍTICA

3E 29 ABR 2002 3F

ALEJANDRO BAEZA

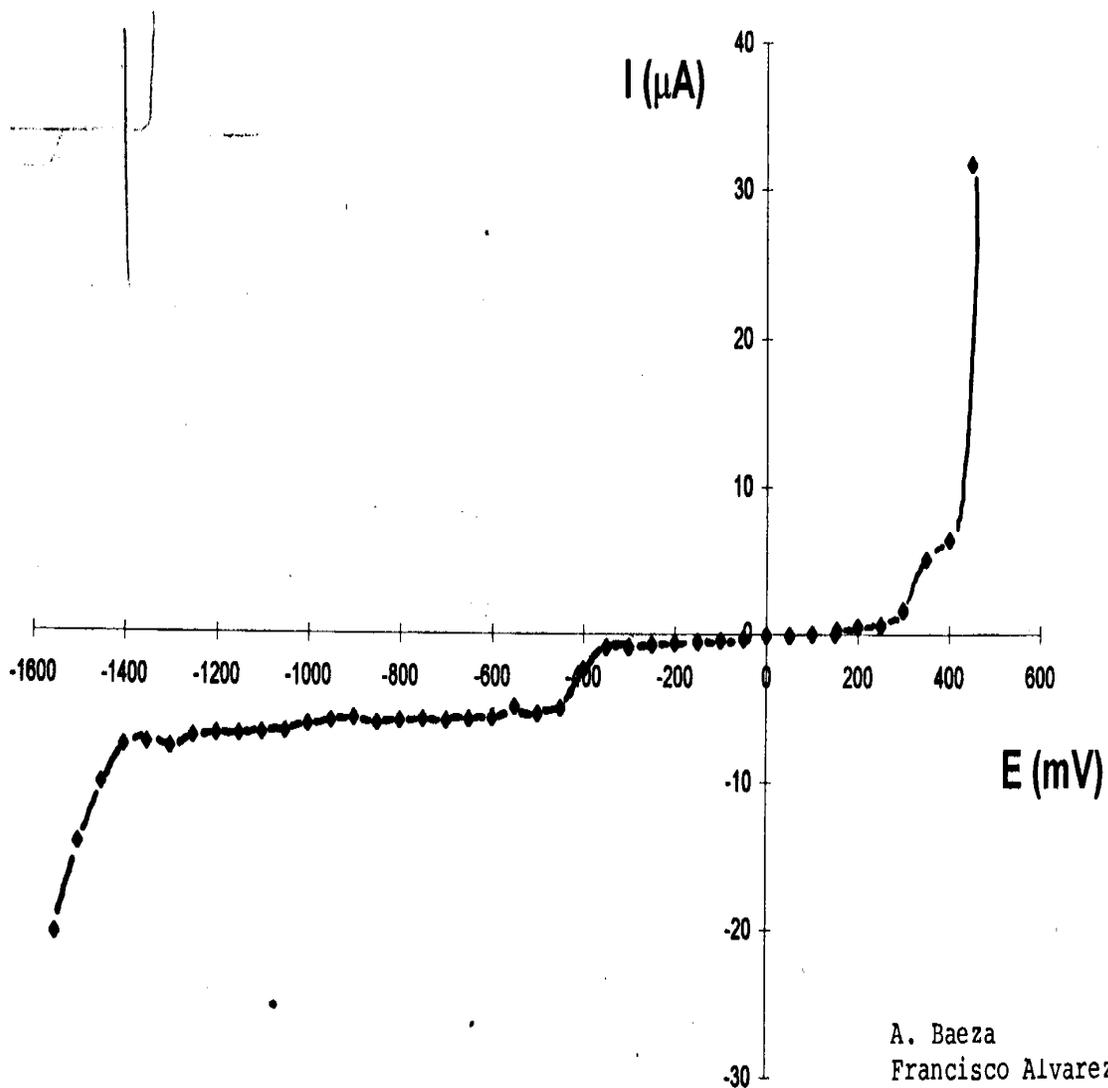
Determination of acetylsalicylic acid (aspirin) in commercial aspirin tablets with NaOH 8×10^{-3} M



POLAROGRAMA CON MICROPOLAROGRAFO DE MINIMA INSTRUMENTACION
ET: EGM; ER: microelectrodo de refe. Cu⁰/Cu(II); EA: Acero inox.

14 nov. 2K

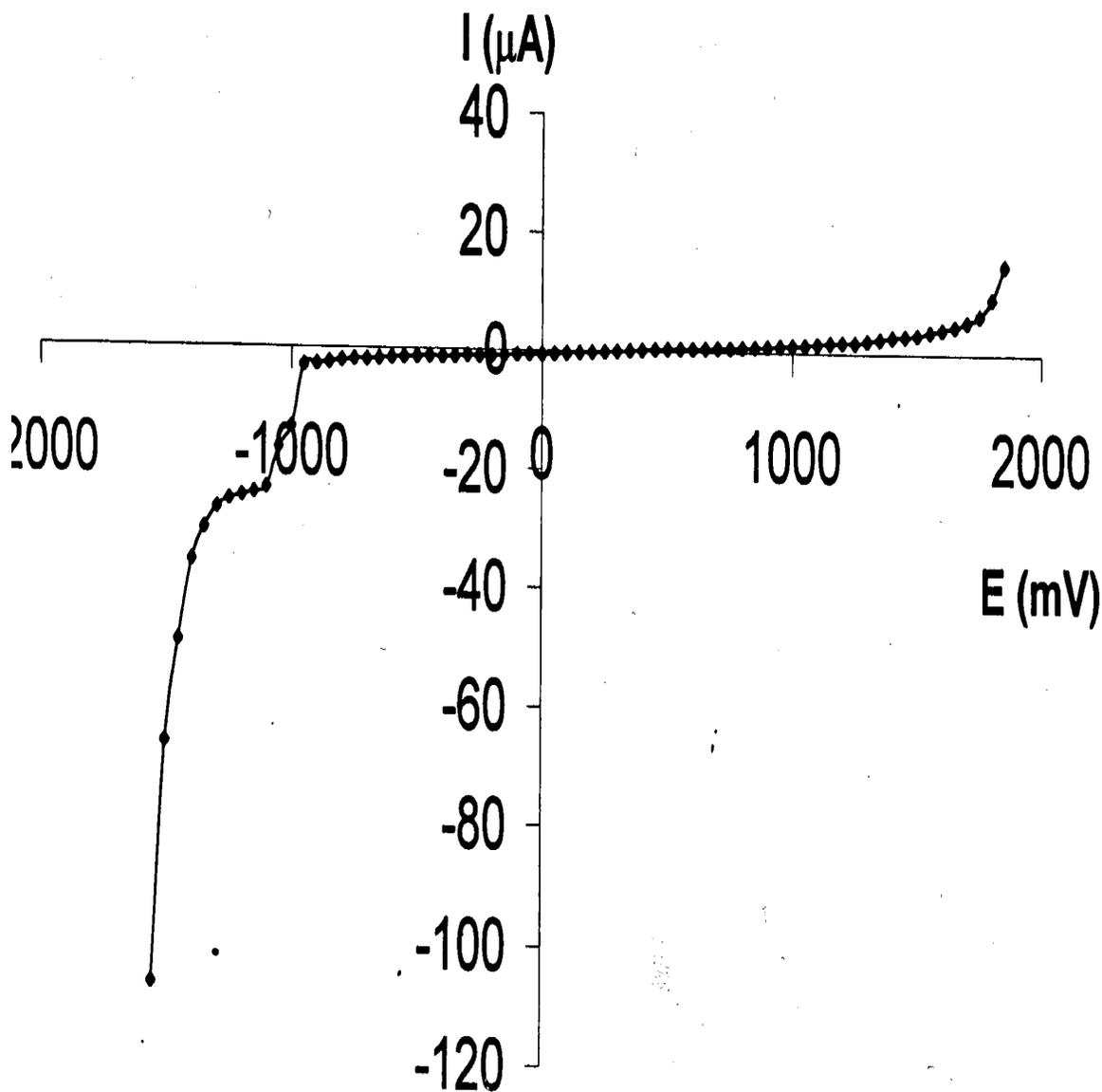
Polarograma (Pb²⁺ 1 mM)

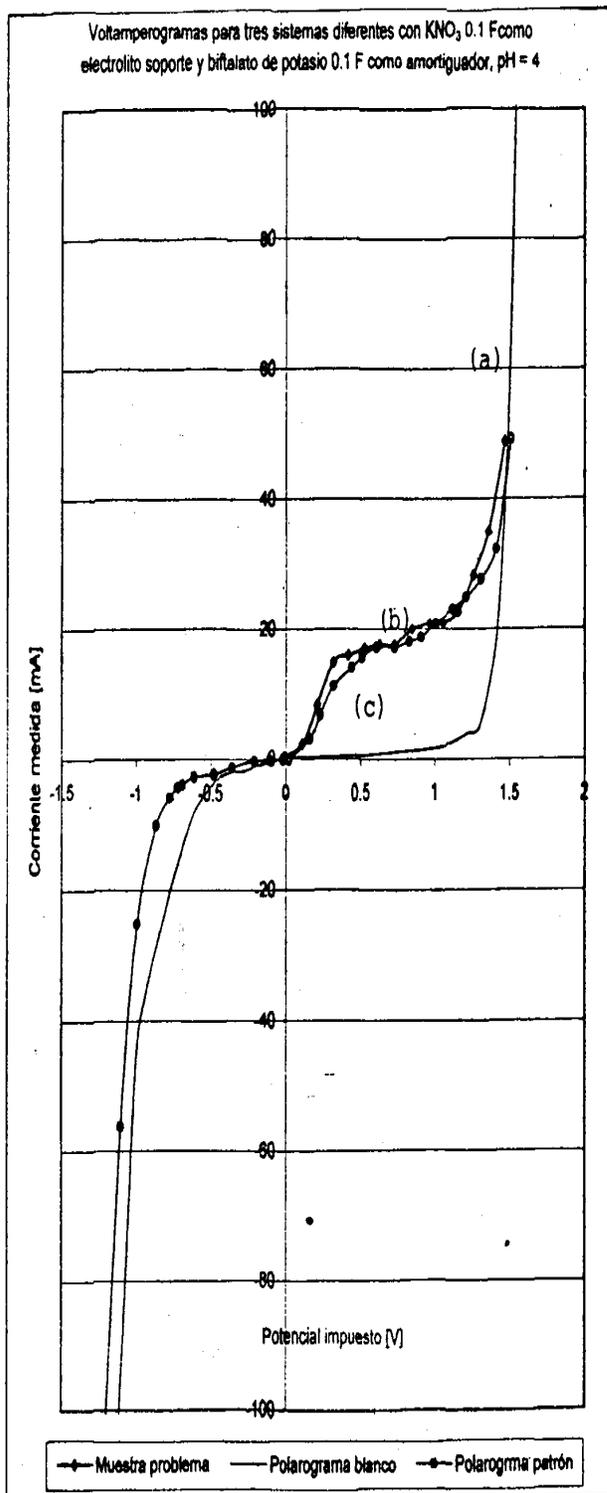


A. Baeza
Francisco Alvarez
Julio Cesar Aguilar
Jorge Uribe

VOLTAMPEROMETRÍA DE METRONIDAZOL

MIMP (ET: Electrodo de disco de Pt, ER: Ag/AgCl, EA: Alambre de acero inoxidable)





FACULTAD DE QUIMICA

UNAM

MICROVOLTAMPEROMETRIA CON "MIMP"

MICROCELDA: ET: C
EA: AI
ER: $\text{Cu}^0/\text{Cu(II)}$ //
V θ : 1 mL

- a) ES: Biftalato de K y Nitrato de K
50 mM 100 mM
- b) BS + Acido ascórbico 10 mM
- c) BS + redoxon disuelto (1 tabl/250 mL)

Est. Eduardo Galicia
DR. Alejandro Baeza

ELECTROQUIMICA
ANALITICA

3E 26 NOV 2002 3F

ALEJANDRO BAEZA

a) $E = 250 \text{ mV}$

b) $E_r: \text{Pt}$ $E_{\text{ref}}: \text{Ag}^\circ | \text{AgCl}$ $E_{\text{aux}}: \text{C}^\circ$

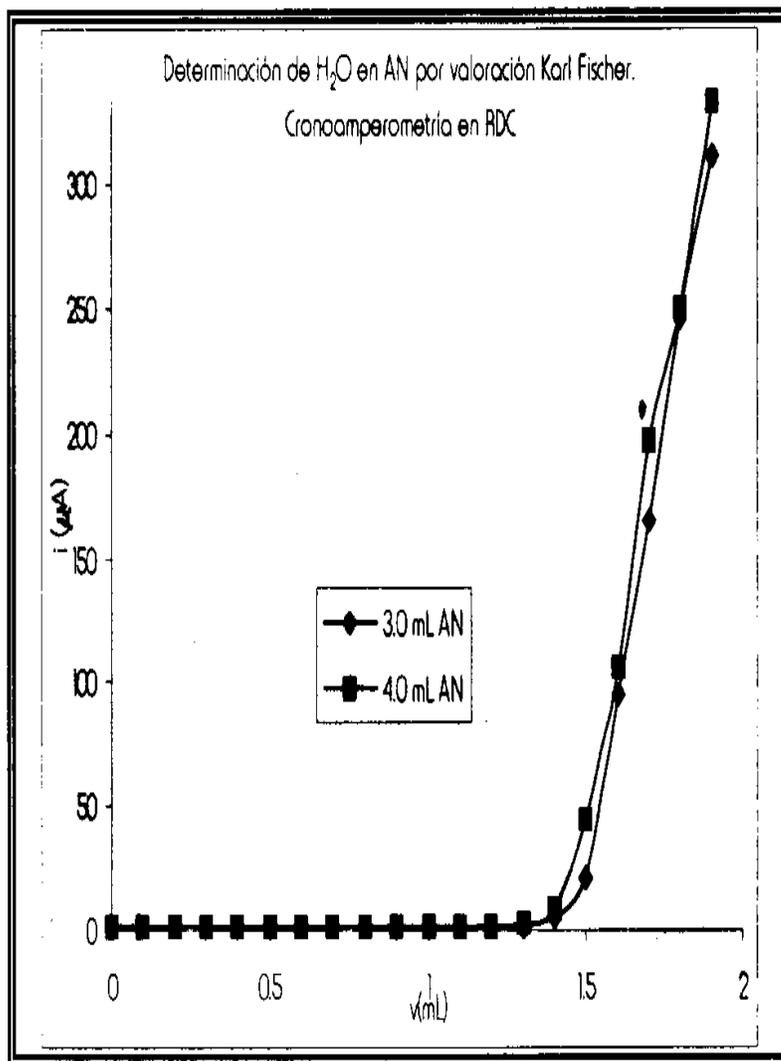
c) $\tau = 20 \text{ s}$

e) RDC

Gráfica 33.

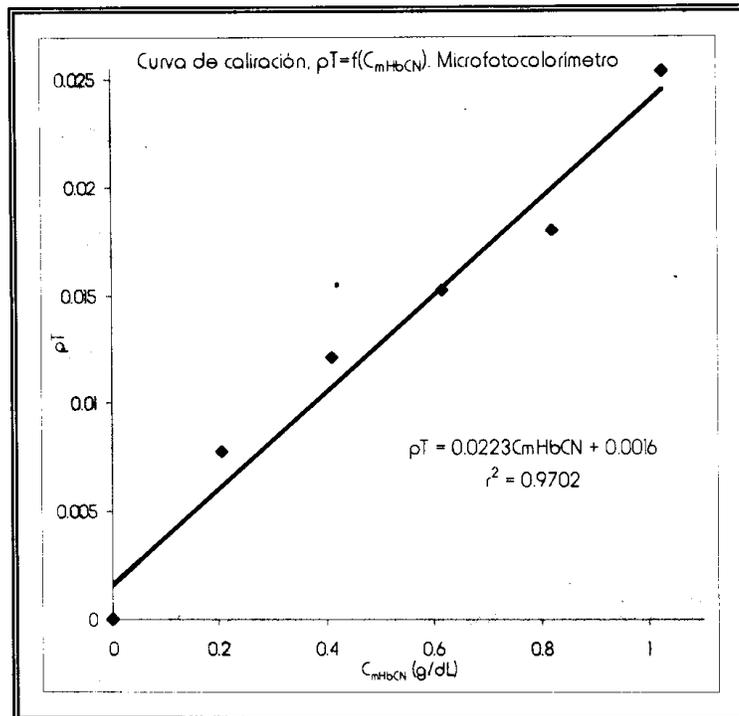
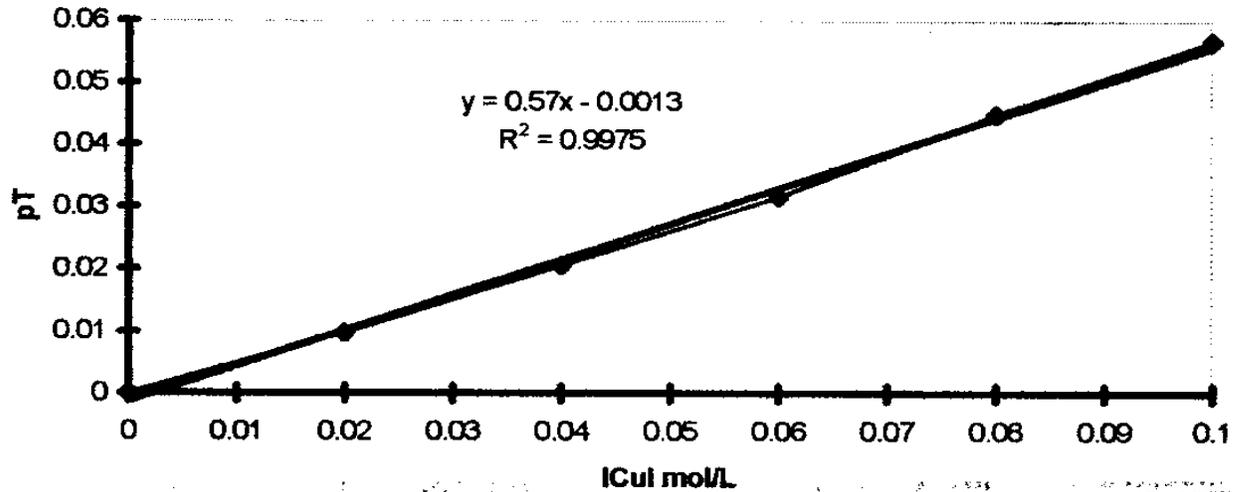
Cronoamperometría para la valoración "punto por punto" de agua en AN puro, por valoración Karl Fischer. Se presenta el resultado para la valoración en dos muestras de análisis.

En ambos casos: $E_r: \text{Pt}$
 $E_{\text{ref}}: \text{Ag}^\circ | \text{AgCl}$ $E_{\text{aux}}: \text{C}^\circ$



CURVA DE CALIBRACIÓN $pT = f(Cu)$

Rosas Perla, Peralta Angelica, Cordero Viviana



Gráfica 42. Curva de calibración, $pT=f(C_{mHbCN})$, para el sistema de determinación de Hb en sangre. Nótese que la respuesta es lineal.

Determinación del pT por medición microfotométrica de bajo costo. Ejercicio práctico 1

Alejandro Baeza⁽¹⁾, Adrián de Santiago⁽²⁾, Juan Manuel Martínez⁽²⁾

(1) Departamento de Química Analítica, Química Instrumental I. Sem. 1-97

(2) Programa “Jóvenes a la Investigación”

Introducción.

Al hacer incidir un haz de luz *monocromática* de intensidad incidente I_0 , a través de una disolución que contiene un *í-ésimo* analito de concentración $[i]$, durante una longitud de paso óptico l , la intensidad de la luz en cualquier punto del paso óptico de la disolución es una función de $[I]$ y de l , y dicha función tiene la forma de una diferencial total^[1]:

$$dI = (\partial I / \partial l)_{[i]} dl + (\partial I / \partial [i])_l d[i] \quad (1)$$

para $[I] = \Phi_i C_0$

De acuerdo a la ley de Lambert:

$$(\partial I / \partial l)_{[i]} = -k_l I$$

y de la acuerdo a la Ley de Beer y de Bouger:

$$(\partial I / \partial [i])_l = -k_{[i]} I$$

Sustituyendo las respectivas proporcionalidades de Lambert-Beer-Bouger en la ecuación diferencial (1), y multiplicando por -1 ambos miembros de la ecuación:

$$-dI = k_l I dl + k_{[i]} I d[i] \quad (2)$$

Si la ecuación (2) se divide entre I:

$$\frac{-dI}{I} = k_l dl + k_{[i]} d[i] \dots \dots \dots (3)$$

Esta ecuación (3) se integra desde $l=0$, $[i]=0$ cuando $I=I_0$, hasta $l=l$ y $[i]=[i]$ cuando $I=I$:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_{(0,0)}^{(l,[i])} k_l dl + k_{[i]} d[i] \dots \dots \dots (4)$$

El término de la derecha de la ecuación 4 es una línea integral que de acuerdo al *teorema de Green*^[2],

se reduce a:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l \int_0^{[i]} \left(\frac{dk_l}{d[i]} - \frac{dk_{[i]}}{dl} \right) dl d[i] \quad (5)$$

Si k_l y $k_{[i]}$ son funciones lineales de $[i]$ y de l , respectivamente, la ecuación anterior se convierte en:

$$-\int_{I_0}^I \frac{dI}{I} = \int_0^l \int_0^{[i]} (k_1 - k_2) dl d[i] \quad (6)$$

donde k_1 y k_2 son constantes definidas por $dk_1/d[i]$ y $dk_{[i]}/dl$, respectivamente. Resolviendo la integral y reorganizando $(k_1 - k_2) = K$, entonces se obtiene la conocida ley de Lambert-Beer-Bouguer:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -Kl[i]$$

Determinación experimental de I/I_0 y del pT:

La relación I/I_0 se puede determinar experimentalmente si se mide la respuesta de un detector sensible a la luz. Los fotodetectores usados en fotocolorimetría proporcionan una respuesta en forma de diferencia de potencial eléctrico que puede medirse con un voltímetro. Se busca que el detector responda de acuerdo a la siguiente ecuación^[3]:

$$R = R_r + k I; \quad I_u < I < I_{sat}$$

donde R_r es la *respuesta residual*, es decir la respuesta del detector a la poca luz que se filtra conocida como luz parásita; k es una constante que representa la *rapidez* de respuesta *lineal* del detector, dR/dI ; I_u es la *intensidad umbral*, esto es, la mínima cantidad de luz que genera una respuesta lineal del detector; I_{sat} es la *intensidad de saturación*, es decir la máxima cantidad de luz que proporciona una respuesta lineal y se caracteriza por $(dR/dI) \rightarrow 0$.

Un detector adecuado para fotocolorimetría o para espectrofotometría es aquel que presente las siguientes características fueran: $R_r \cong 0$, $I_u \cong 0$, $I_{sat} \uparrow$ y $k \uparrow$.

La determinación del cociente I/I_0 , conocido como *transmitancia*, T , puede efectuarse experimentalmente si se determina R_r (la respuesta con la luz apagada), R_o (la respuesta de la disolución *blanco o medio reaccional*) y R_i (la respuesta de la disolución del analito absorbente de concentración molar $[I]$), ya que:

para el *blanco*:

$$I_o = \frac{R_o - R_r}{k}$$

para la disolución de analito absorbente:

$$I_i = \frac{R_i - R_r}{k},$$

entonces es posible **determinar** el *parámetro adimensional* T , conocido como *transmitancia*, por medio de la **medición** de la respuesta R del detector, de la siguiente manera:

$$T = \frac{I_i}{I_o} = \frac{R_i - R_r}{R_o - R_r}$$

Este trabajo práctico tiene como propósito demostrar que con instrumentación sencilla es posible determinar el parámetro adimensional T y con éste, un segundo parámetro adimensional, $-\log T$, es decir el pT , conocido comunmente como *absorbancia*^[4]:

$$A = -\log T = pT$$

La absorbancia o pT se asocia a los valores de concentración de disoluciones estándar para obtener una gráfica llamada *curva de calibración* ($pT=f(C)$), la cual puede usarse para calcular, por interpolación, la concentración del analito absorbente en muestras de concentración desconocida, al determinar también el parámetro adimensional pT de dicha muestra^[5].

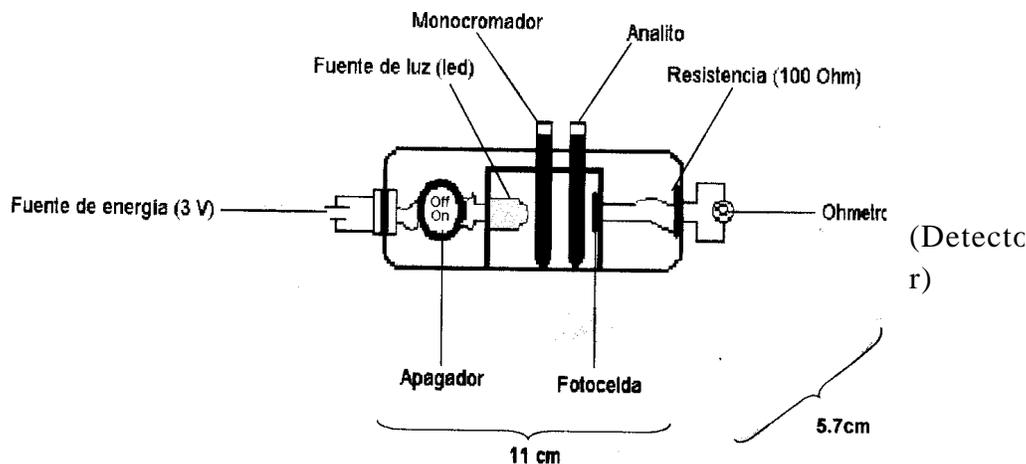
Parte experimental

- 1) Fabricación del colorímetro. Este aparato esta compuesto de los siguientes elementos colocados en línea^[6] con elementos electrónicos de bajo costo y tamaño:

- 1] fuente de luz (*led amarillo 15 mA, 2.1V, 31.5 mW*)
- ↓
- 2] sistema dispersivo (solución colorida 0.3 mL)
- ↓
- 3] paso óptico (microcelda de 0.5 mL)
- ↓
- 4] detector (microcelda fotoresistiva 10 Mg/ohms y $R=500 \Omega$)
- ↓
- 5] captura y procesamiento de datos (multímetro de bajo costo 7USD)

Los elementos se arman en una caja negra de 2.15cm(alto) x 5.75 cm(ancho) x 11.5 cm

Los componentes del 1 al 4 deben estar aislados de luz externa. En esta práctica el paso 5 es sustituido por procesamiento independiente por los estudiantes con hoja de cálculo o calculadora.



- 2) Preparar disoluciones de nitrato de cobre en medio amoniacal concentrado de acuerdo al siguiente esquema de preparación:

muestr a	mL CuNO ₃ 100 mF	mL BS
0	0.0	2.0
1	0.1	1.9
2	0.2	1.8
3	0.3	1.7
4	0.4	1.6
5	0.5	1.5

- 3) Se coloca como sistema dispersivo un microfiltro de color rojo ya que las disoluciones formadas de especie absorbente, Cu(NH₃)₄⁺ son de color azul^[7], color complementario del rojo^[8].
- 4) Se lee en el multímetro conectado a la fotocelda resistiva, el valor de ΔE que se denota por R (*respuesta del detector*) y se vierten los resultados en la siguiente tabla, en la cual se indica el procesamiento de los valores de R para cada muestra:

muestr a	R _i	R _i -R _r	T=(R _i -R _r)/(R _o -R _r)	pT=-logT
-----*	R _r =			
0	R _o =			
1				
2				
3				
4				
5				

* luz apagada

- 5) Elaborar la curva de calibración $pT=f(C_{Cu})$ y someterla a un análisis de regresión lineal por cuadrados mínimos.

Bibliografía

- 1.0 F. H. Lohman,
“The mathematical combination of Lambert’s Law and Beer’s Law”
Journal of Chemical Education, **32**(1955)155
- 2.0 Earl W. Swokowski,
“Cálculo con geometría analítica”
Grupo Editorial Iberoamericana (1982)
Teorema de Green, pág. 953
- 3.0 C. Reilley and C. M. Crawford
“Principles of precision colorimetry. A general approach to photoelectric spectrophotometry”
Analytical Chemistry, **27**(1955)716
- 4.0 “Spectrometry nomenclature”
Analytical Chemistry, **46**(1974)2257
- 5.0 R. W. Ramette
“Equilibrio y análisis químico”
Fondo Educativo Interamericano
1983
“Curvas estándar en análisis químico” Pág. 71
- 6.0 H. H. Willard, L. L. Merritt, J. A. Dean, F. A. Settle
“Métodos instrumentales de análisis”
Grupo Editorial Iberoamérica
1991
“Espectrofotometría de ultravioleta y radiación visible-instrumentación” Pág. 115
- 7.0 F. Burriel, F. Lucena, S. Arribas, J. Hernández
“Química Analítica Cualitativa”
Ed. Paraninfo
1988
“Propiedades analíticas y reactivos de los elementos metálicos y de sus cationes. Cobre” Pág. 486
- 8.0 R. A. Day, A. L. Underwood
“Química Analítica Cuantitativa”
5a. Edición
Prentice Hall
1989
“Espectrofotometría” Tabla 14.1 Pág. 461

5.0 Elementos de desarrollo analítico en Química Analítica a microescala.

La instrumentación diseñada y construida en el laboratorio docente debe ensayarse para determinar la calidad de las determinaciones hechas en términos estadísticos. Por ello deben realizarse un número grande de mediciones con sistemas estándar y procesar los datos para estimar la dispersión de los datos obtenidos.

En el caso de las **microburetas** se han realizado las gráficas de calibración correspondiente y estudios de comparación de precisión entre buretas de 50, 25, 10, 5 mL (comerciales), 2 y 1 mL. Se demuestra que si bien la precisión es menor en las microburetas de bajo costo son aceptables para análisis titulométrico y trabajo docente.

En el caso de los **microsensores de pH** se han realizado curvas de calibración $E=f(\text{pH})$ demostrándose que son selectivas y de precisión aceptable con respecto al electrodo de vidrio combinado.

Los **microelectrodos de referencia** se ensayan con curvas de titulación y cronopotenciometría a corriente nula. Se demuestra que el potencial es estable y de precisión comparable al electrodo de referencia de calomel saturado comercial.

El **micropolarógrafo de mínima instrumentación, MIMP**, se ensaya con celdas ficticias para determinar la Ley de Ohm comparada con la obtenida con un Potenciostato comercial (*Radiometer-Tacussel*). La precisión en las regresiones lineales de las rectas $I=f(E)$ son estadísticamente iguales.

El **microcolorímetro de mínima instrumentación, MIMC**, se ensaya con curvas de calibración ponderadas. Se encuentra que el uso de reguladores de voltaje integrados al microaparato arroja coeficientes de variación, CV%, que compiten con los obtenidos con un espectrofotómetro comercial y de precisión adecuada para el trabajo docente.

La **interfase conductimétrica** acoplada al multímetro para mediciones de conductimetría fue el equipo que presentó la mejor estabilidad en la medición. Se obtuvieron las curvas de calibración de Kohlrausch, $\Lambda = f(C^{1/n})$, con el microconductímetro y con un conductímetro y celdas comerciales Metrom.

En todos los casos se muestra que los equipos son aceptables para la enseñanza de la Química Analítica a microescala toda vez que se obtienen resultados con la calidad suficiente para el trabajo docente y de campo.

ANEXO

PROGRAMA TENTATIVO

	LUNES	MARTES	MIERCOLES	JUEVES	VIERNES
10-11	Introducción	Microelectrodos De pH	Microbiosensores	MIMP	Ejercicio Libre
11-12	Materiales y Equipos	Microelectrodos Redox	Micro- conductimetría	MIMC	Ejercicio Libre
12-12 :15	Receso	Receso	Receso	Receso	Receso
12.15-13	Titulación Ac-base- indicador.	Titulación Ac-bas-potenc	Microbiosensor A urea	Curvas I/E	Discusión
13-14	Titulación Redox- Indicador	Titulación Redox-potenc	Titulación conductimétrica	Curva A=f (conc)	Conclusiones

*Artículos propuestos.

A. Baeza.

"Microbureta a Microescala Total para Titulometría"
Revista Chilena de Educación Científica **I-2**(2003)4-7

A. Baeza

"Titulaciones ácido-base Potenciométricas a Microescala Total con Microsensores de pH y de Referencia de Bajo Costo"
Revista Chilena de Educación Científica . **Sometido**, 2003.

A. Baeza

"Análisis Instrumental para la Docencia"
Memorias de la II Conferencia Internacional de Química
Universidad Central de las Villas, Santa Clara, Cuba. 2003.

A. Baeza, A. de Santiago, E. Galicia

"TITULACION DE HALOGENUROS A MICROESCALA TOTAL CON MICROSENSORES DE Ag Y DE MICROREFERENCIA DE BAJO COSTO SIN PUENTE SALINO.
Revista Chilena de Educación Científica . **Sometido**, 2004.