

**Proyecto de Innovación Docente 2019-2020**  
**Herramienta TAPA**  
**Trabajo de Aplicación Práctica para el Alumnado**

**Grado:** Farmacia.  
**Facultad:** Farmacia.  
**Curso:** 2º.  
**Asignatura:** Química Analítica II.  
**TAPA:** 7. RULOS PRIMAVERALES.

**TAREA 1. Elección de la técnica instrumental**

Se ha decidido determinar la concentración de calcio presente en el queso gouda debido a que es uno de los elementos que se encuentra en mayor proporción en la tapa asignada. En base a esto, algunas de las posibles técnicas de análisis son las siguientes:

- Potenciometría mediante el electrodo selectivo de calcio.
- Espectroscopia de absorción atómica de llama.
- Determinación volumétrica con EDTA como reactivo titulante y calcón como indicador.
- Determinación volumétrica con EDTA como reactivo titulante y detección potenciométrica del punto final con electrodo de calcio.
- Determinación volumétrica con permanganato como reactivo titulante.

Para elegir una técnica instrumental entre las arriba expuestas nos hemos centrado en las dos primeras, ya que son las tratadas este curso en clase. A continuación, hemos tenido en cuenta las ventajas e inconvenientes de cada una de ellas, que resumidas en la siguiente tabla:

	<b>VENTAJAS</b>	<b>INCONVENIENTES</b>
<b>ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA.</b>	-Análisis en un corto periodo de tiempo -Señales estables para la mayor parte de los elementos	-Atomizar la muestra -Límites de detección relativamente altos
<b>ELECTRODO SELECTIVO DE CALCIO.</b>	-Respuesta lineal amplia. -Posibilidad de trabajar con muestras turbias -Respuesta rápida -Bajo coste -Método no destructivo -Posibilidad de analizar volúmenes pequeños	-Estudio necesario sobre posibles interferencias. -Requiere calibración frecuente - No es posible analizar concentraciones de baja concentración iónica

En base a todas las características recogidas en la tabla, y teniendo en cuenta que ambas técnicas requieren que el material se encuentre en estado líquido, nos decantamos por utilizar el electrodo selectivo de calcio, ya que posee múltiples ventajas, entre las que se encuentra un bajo coste y una habitual utilización en la industria alimenticia.

## TAREA 2.

## Descripción del fundamento de la técnica

La potenciometría directa es un método electroanalítico basado en la medida del potencial generado en una celda electroquímica, con el fin de determinar la actividad (concentración) de un analito presente en la disolución a analizar. En este caso se lleva cabo la utilización de los electrodos selectivos de iones (ESI) como electrodo indicador, cuyo potencial varía según la actividad iónica de un determinado ion. Los electrodos selectivos de iones (ESI) miden la diferencia de potencial provocada por el contacto del electrodo con el ion en cuestión ( $\text{Ca}^{2+}$  en el caso que nos atañe), respecto de la diferencia de potencial en un electrodo de referencia. Los ESI están compuestos por una disolución interna (disolución patrón) formada por los iones a los que es selectivo dicho electrodo, con una actividad del ion fija, un electrodo de referencia interno y una membrana permeable que solo responden al contacto de un determinado ion. Esta membrana selectiva se somete a una reacción específica con el ion que se quiere determinar y que es contenido en la muestra. Esta interacción electroquímica resulta en un cambio de potencial eléctrico entre la membrana y el ion en cuestión contenido dentro de la muestra. Por otro lado, hay que tener en cuenta de si el ESI además de responder al ion analito es capaz de responder a otros iones presentes en la muestra (interferentes) mediante el coeficiente de selectividad potenciométrico.

El potencial medido en la pila ( $E_{pila}$ ) depende de múltiples potenciales:

$$E_{pila} = E_{ref.externo} - E_{ref.interno} + E_m + E_{ul}$$

donde  $E_{ref.externo}$  se corresponde con el potencial del electrodo de referencia externo,  $E_{ref.interno}$  con el potencial de referencia interno,  $E_m$  con el potencial de membrana y  $E_{ul}$  con el potencial de unión líquida.

- El potencial de unión líquida aparece cuando dos disoluciones electrolíticas de composición diferente se ponen en contacto, surgiendo en la interfase de ambas como consecuencia de las diferentes movilidades de los iones.
- El potencial de membrana se desarrolla cuando se coloca una membrana entre dos disoluciones en el caso de que alguno de los iones de la disolución interaccione con la misma. El potencial de membrana, a su vez, se distribuye en diferentes potenciales:

$$E_m = E_s + E_d + E_a$$

siendo  $E_s$  el potencial de superficie,  $E_d$  el potencial de difusión y  $E_a$  el potencial de asimetría. El potencial de superficie es aquel causado por la diferencia de actividades entre los iones de la disolución interna (ai interna)

y la disolución externa ( $a_i$  muestra). Se expresa según el potencial de Nernst. ( $E_s = cte + \frac{RT}{ziF} \ln \frac{a_i \text{ muestra}}{a_i \text{ interna}}$ ). Asimismo, es posible definir potencial de difusión como aquel producido por la diferencia entre las movibilidades de los iones en la membrana, ya que cada ión cuenta con una movilidad específica. Por último, el potencial de asimetría viene causado por la diferencia entre la superficie interna y externa del desarrollo. Es necesario tener en cuenta que el potencial de asimetría varía de forma continua debido al uso del electrodo, aunque bien es cierto que lentamente. En conclusión, es posible, por tanto, definir el potencial de membrana como:

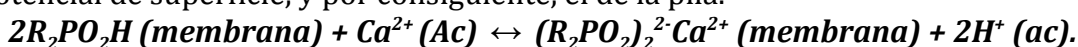
$$E_m = cte + \frac{RT}{ziF} \ln \frac{a_i \text{ muestra}}{a_i \text{ interna}} + E_d + E_a = cte' + \frac{RT}{ziF} \ln \frac{a_i \text{ muestra}}{a_i \text{ interna}}$$

De esta forma, a partir de la ecuación anterior es posible obtener la ecuación del potencial de la pila.

$$E_{pila} = K + \frac{0,05916}{zi} \text{Lg} (a_i)$$

En esta ecuación, K representa la constante del electrodo, y viene indicada por las especificaciones del electrodo, indicadas por el fabricante. Es necesario calibrar el electrodo experimentalmente utilizando disoluciones patrón para obtener el valor de K. Por su parte, el parámetro  $\frac{0,05916}{zi}$  indica la relación lineal entre el potencial y el valor logarítmico de la concentración del analito, siendo por tanto señal de respuesta lineal o nernstiana.

La reacción que va a dar lugar al potencial de la pila se lleva a cabo entre un electrodo de membrana líquida de di-(n-decil)-fosfato y la disolución problema de calcio. Dicha reacción, una reacción de complejación, es la que proporciona el potencial de superficie, y por consiguiente, el de la pila.



El complejo  $(R_2PO_2)_2^{2-}Ca^{2+}$  posee alta estabilidad, por lo que otros iones como  $Mg^{2+}$  o  $Na^+$  no podrán actuar como interferentes. Debido a esto, no es necesario emplear la ecuación del potencial de la pila donde se incluyen posibles interferentes.

$$E_{pila} = K + \frac{0,05916}{zi} \log [C_i + K_{ij}(C_j)^{zi/zj}]$$

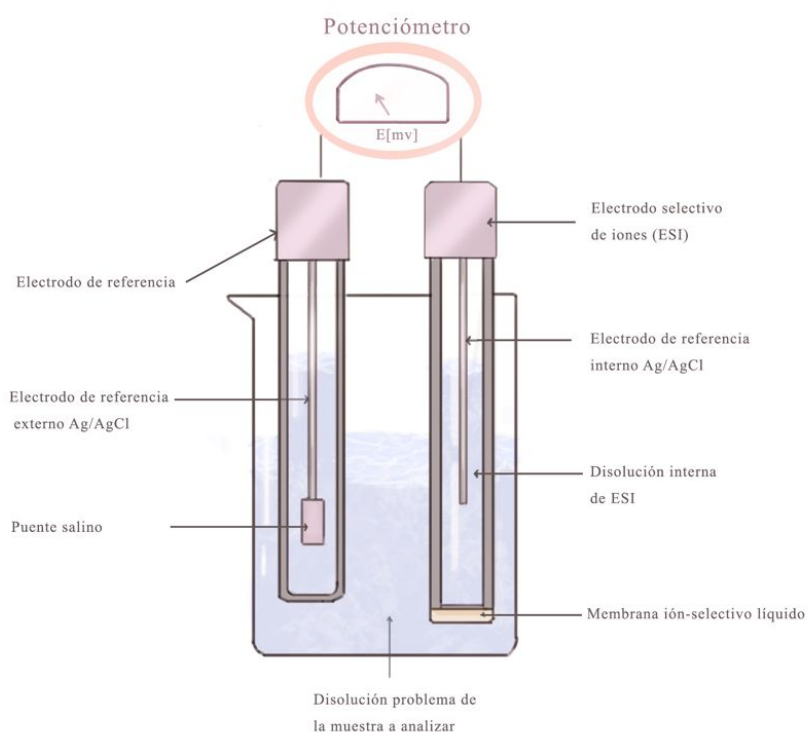
TAREA 3.

Esquema del equipo instrumental empleado

En potenciometría, para determinar la actividad o concentración de una especie de forma directa se hace uso del siguiente equipo:



El electrodo de referencia con potencial constante usado es el Electrodo Normal de Plata/Cloruro de Plata y el electrodo indicador cuyo potencial depende de la actividad iónica del ión, en este caso el  $\text{Ca}^{2+}$ , es el Electrodo selectivo de iones (ESI).



Para el análisis del  $\text{Ca}^{2+}$ , el electrodo selectivo de iones (ESI) utilizado en el análisis es el Electrodo de membrana líquida, que está formado por:

- Una **membrana** conductora hidrofóbica que responde de forma específica al ión  $\text{Ca}^{2+}$ .

En este tipo de electrodos, la membrana es un sólido poroso muy fino que se incorpora en un disolvente orgánico e insoluble en agua que lleva disuelto un intercambiador iónico orgánico, el di-(n-decil)-fosfato. Este presenta una cadena apolar orientada hacia el interior de la membrana y el grupo fosfato polar hacia la disolución acuosa de  $\text{Ca}^{2+}$ . Primeramente, el grupo polar se encuentra en su forma ácida protonada, pero una vez introducida la membrana en la disolución de iones calcio, se produce la reacción de complejación entre di-(n-decil)-fosfato y el  $\text{Ca}^{2+}$ .

- Una **disolución interna o patrón** con una concentración fija de iones calcio.
- Un **electrodo de referencia interno** de Ag/AgCl.

Para crear una pila galvánica formada por el ESI y un electrodo de referencia externo se procede del siguiente modo:

- El ESI se sumerge en una **disolución problema** o externa (de la muestra a analizar). Contiene el analito  $\text{Ca}^{2+}$ .
- El **electrodo de referencia externo** también se sumerge en la disolución problema.

Ambos electrodos se unen entre sí mediante un **punto salino**, constituyendo un potencial que se medirá a continuación en el equipo medidor.

#### TAREA 4.

#### Descripción teórica de la realización del análisis cuantitativo

Antes de llevar a cabo la realización del análisis es necesario considerar distintos aspectos que tendrán influencia en los resultados obtenidos.

- La fuerza iónica de las distintas disoluciones patrón, así como de las disoluciones problema, debe ser constante y elevada, de forma que exista relación lineal o respuesta nernstiana. Para ello, es necesario añadir un ajustador de fuerza iónica (AFI), consiguiendo así un valor de actividad constante.
- Es preciso calibrar el equipo a utilizar empleando diversas disoluciones de la muestra patrón. Cada una de las disoluciones será de concentración conocida, de forma que empleando la ecuación del potencial de la pila sea posible obtener el valor de la constante del electrodo (K).
- Existen diversos iones que pueden actuar como interferentes, y es necesario tenerlos en cuenta para obtener resultados fiables. Los interferentes del electrodo selectivo de  $\text{Ca}^{2+}$  se pueden clasificar en diversas categorías atendiendo al pH, el tipo de membrana líquida empleada o la estabilidad del complejo formado entre el calcio y la membrana. En cuanto al pH, las interferencias producidas son las siguientes:
  - Si el pH es demasiado básico (igual o superior a 11), se forma  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
  - Si el pH es demasiado ácido (igual o inferior a 4), se produce un intercambio entre el  $\text{Ca}^{2+}$  y los iones  $\text{H}^+$ .

Por otro lado, dado que la composición de la membrana es di-(n-decil)-fosfato en PVC, hay que tener en cuenta que los cationes  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  pueden interferir en la formación del complejo siempre y cuando  $K > 10^{-3}$ . Otros cationes como el  $\text{Mg}^{2+}$ , el  $\text{Na}^+$  o el  $\text{K}^+$  podrían desplazar al  $\text{Ca}^{2+}$  del complejo, pero, debido a la alta estabilidad del mismo, no se producen interferencias de este tipo.

- El tiempo de respuesta del electrodo depende del tipo de membrana del mismo. En el caso del electrodo que se va a utilizar, un **electrodo selectivo de calcio de la marca Crison**, el tiempo de respuesta oscila entre  $10^{-4} \dots 10^{-2} < 2$  minutos.
- El límite de detección depende tanto del electrodo selectivo como de las condiciones experimentales, es decir, el tipo de disolvente, la temperatura, la presencia de interferentes, etc. El límite de detección correspondiente al ESI de la casa comercial Crison es de 5 mg/L.
- Es necesario que la temperatura esté alrededor de los  $25^{\circ}\text{C}$ , es decir, que las mediciones se realicen a temperatura ambiente. Esto es debido a que oscilaciones de temperatura modifican la linealidad de la recta de calibrado.

Como se ha recalcado en los puntos anteriores, es necesario obtener una recta de calibrado donde haya un intervalo lineal bien definido. En el caso del electrodo de calcio de la casa comercial Crison se obtiene intervalo lineal entre 0,04 mg/L y 40 g/L de  $\text{Ca}^{2+}$ .

El desarrollo del análisis cuantitativo se explica a continuación:

### 1. Toma de la muestra.

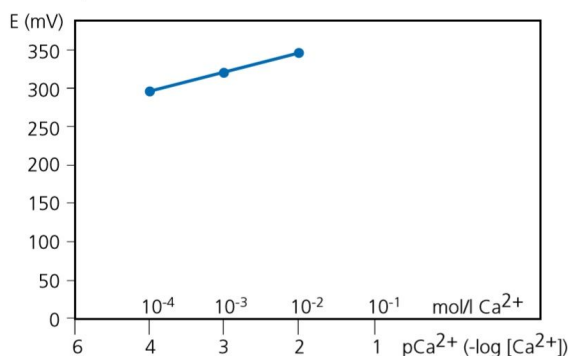
- Pesar 3 gramos de queso gouda y rallar muy fino.
- Colocar los 3 gramos de queso gouda en un vaso de precipitados, donde a continuación se añadirán 15 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .
- Si tras añadir el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  no se ha conseguido una buena disolución del queso en el ácido, calentar.
- Filtrar para eliminar cualquier posible resto de queso que no se haya disuelto.
- Neutralizar la disolución con KOH hasta un pH aproximado de 6,5. No es de gran relevancia conseguir un pH exacto, bastaría con que se encontrase en el intervalo de pH 5-8 para evitar interferentes del tipo  $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$
- Llevar aproximadamente 50 ml a un matraz aforado de dicho volumen. Si no está bien enrasado, terminar de enrasar con agua destilada hasta el volumen mencionado.
- Reservar.

### 2. Preparación del electrodo.

- Colocar el electrodo unos 30 minutos en una solución de  $\text{Ca}^{2+}$  antes de usarlo por primera vez.

- Introducir en el ESI de calcio la solución patrón comercial de  $\text{Ca}^{2+}$  0,1M. Será necesario añadir previamente ajustador de fuerza iónica, KCl 3M. Según las especificaciones del electrodo, 2 partes de AFI por cada 100 partes de disolución patrón.
- Calibrar el electrodo. Para ello, a partir de la disolución patrón comercial 0,1M de  $\text{CaCl}_2$ , se procede a realizar cinco disoluciones diferentes, todas ellas de concentración conocida. Estas disoluciones deben cubrir las concentraciones esperadas en las muestras. Al igual que en el apartado anterior, se añade como AFI 2 partes de KCl por cada 100 partes de muestra. A continuación, se añaden las distintas muestras patrón diluidas en la cubeta, de una en una. Las cinco medidas potenciométricas obtenidas se sustituyen en la ecuación del potencial de la pila ( $E_{pila} = K + \frac{0,5916}{z_i} \log Ci$ ) junto con las concentraciones conocidas. Con la calibración experimental del electrodo es posible obtener el valor de K, es decir, la constante del electrodo.

Curva típica de calibración de un electrodo de calcio



### 3. Medida en la muestra problema.

- Añadir 2 partes de KCl 3M por cada 100 partes de muestra problema para ajustar la fuerza iónica de la misma.
- Llevar a cabo 10 medidas diferentes de la muestra problema. Teniendo en cuenta que se ha realizado un correcto ajuste del pH y que otros interferentes como en  $\text{Mg}^{2+}$ , el  $\text{Na}^+$  y el  $\text{K}^+$  se encuentran en concentraciones muy pequeñas, es posible considerar que no existen interferentes y por tanto utilizar la ecuación del potencial de la pila reducida.
- Sustituir en la ecuación de la pila para obtener el valor de la concentración una vez conocido el valor de K.

De esta forma, es posible conocer la concentración de calcio presente en el queso gouda.

**TAREA 5.**

**Referencias empleadas para la realización del trabajo.**

Martín Gómez C, Ródenas de la Rocha S, Sánchez-Paniagua López M. Manual de Química analítica II. 2ª ed. Madrid: Compañía Española de Reprografía y Servicios; 2013. Vol. electrodos selectivos de iones, espectrometría de masas, métodos térmicos. Electrodos selectivos de iones.

Bibliotecavirtual.unl.edu.ar [Internet]. Universidad Nacional del Litoral (Argentina); 2012 [citado 12 de Nov 2019]. Disponible en: <https://bibliotecavirtual.unl.edu.ar:8443/bitstream/handle/11185/493/tesis.pdf?sequenc>

Dialnet [Internet]. Universidad de La Rioja: Dialnet; 2010 [actualizado 25 feb 2010; citado 12 nov 2019]. Disponible en: <https://dialnet.unirioja.es/servlet/articulo?codigo=4835829>

Crison [Internet]. 2012 [citado 16 de Dic de 2019]. Disponible en: <http://www.crisoninstruments.com/es/laboratorio/electrodos-selectivos-ise/electrodos-ise-indicadores/electrodo-ise-de-calcio>