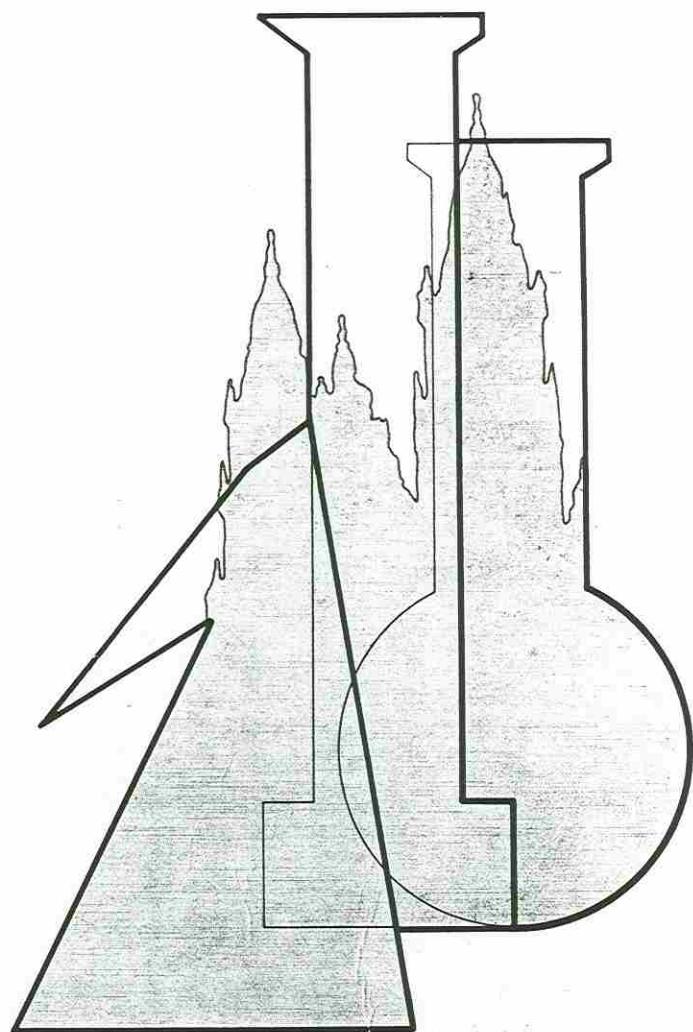


**XXI REUNION
BIENAL
DE LA
REAL
SOCIEDAD
ESPAÑOLA
DE QUIMICA**



22-26 Septiembre/1986. Santiago de Compostela. Galicia (España)

RESUMENES DE LAS COMUNICACIONES

10-005-0 ELECTRODOS DE Pt BRILLANTE COMO ELECTRODOS INDICADORES DEL pH. Por J. M^a Fernández, A. Costa y P. Tuñón Dpt^a de Química Analítica de la Universidad de Oviedo.

La medida del pH mediante el empleo de electrodos sólidos ha sido tratada por muy diversos caminos. Las ventajas y desventajas de los electrodos de hidrógeno, vidrio, quinhidrona y antimonio son bien conocidas y han sido revisadas por (R.G. Bates, J. Electroanal. Chem., 2 (1961) 93). Se han utilizado gran variedad de electrodos sólidos para llevar a cabo valoraciones ácido-base, siendo la conclusión general que si bien carecen de reproducibilidad en la medida del pH, resultan apropiados para la indicación del punto final de tales valoraciones.

En el presente trabajo se da cuenta de la respuesta al pH de tres electrodos indicadores: uno bajo polarización anódica (ánodo), otro bajo polarización catódica (cátodo) y un tercero como electrodo indicador a corriente nula.

Los electrodos son pretratados según (A.J. Miranda, A. Costa, P. Tuñón y S. Arribas, Quim. Anal. II(4) (1983) 222) y proporcionan respuestas lineales al pH en amplios rangos del mismo. Así, el electrodo indicador no polarizado da una respuesta lineal que abarca todo el rango de pH ensayado (0-14); el cátodo va desde pH 0 a 12, y el ánodo ofrece dos pendientes diferentes: una desde pH 0 hasta 11 y otra desde pH 11 hasta 14 (Fig. 1).

Los potenciales adquiridos por los electrodos polarizados son los correspondientes a las barreras de oxidación y reducción del fondo. A pesar de la complejidad involucrada, el hecho es que en un medio tamponado las únicas reacciones que tienen lugar en los electrodos respectivos son la oxidación y reducción del agua y sus iones (E. Bishop, en C.L. Wilson y D.W. Wilson, Comprehensive Analytical Chemistry, Vol IID, p. 49. Elsevier, Amsterdam, 1975). Por su parte el electrodo indicador no polarizado adopta, a cada pH, el potencial correspondiente al pie de la onda de formación del óxido de Pt, en buen acuerdo con los resultados de (I.M. Kolthoff y N. Tanaka, Anal. Chem., 26 (1954) 632

En vista de los excelentes resultados proporcionados por estos electrodos, se han llevado a cabo una serie de valoraciones ácido-base en medio acuoso. Los puntos finales de estas valoraciones son puestos de manifiesto por los electrodos indicadores de Pt con la exactitud del electrodo de vidrio y las pendientes de las curvas son comparables, y en muchos casos superiores, a las obtenidas con el electrodo de vidrio. (Fig. 2).

Hay que destacar que la evolución de los potenciales de los electrodos polarizados en el transcurso de una valoración es debida al desplazamiento de las barreras del fondo a medida que varía el pH. Por último pueden conseguirse resultados exactos pasando a través de los electrodos corrientes polarizantes más elevadas. Esto constituye un modo simple y excelente de vencer cualquier dificultad debida a la presencia impurezas electroactivas. Tales efectos indeseados pueden evitarse, simplemente, incrementando la corriente polarizante hasta un valor por encima del de la onda interferente.

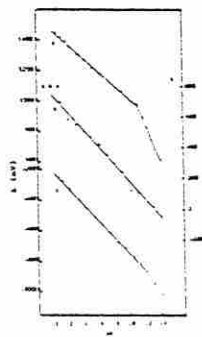


Fig. 1.- Calibración de pH para electrodos de Pt brillante. Respuestas de: 1) ánodo; 2) electrodo no polarizado; 3) cátodo. In-

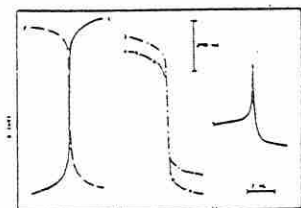


Fig. 2.- Curvas de valoración de $HClO_4$ 0.100 N con $NaOH$ 0.098 N usando (Vidrio) 2) ánodo 3) cátodo 4) electrodo no polarizado 5) diferencial (en Ca) intensidad de corriente polarizante: 2 μA .