



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“APLICACIONES ANALÍTICAS DE LA ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA
ELECTROQUÍMICA: CARACTERIZACIÓN DE MEMBRANAS Y ELECTRODOS
MODIFICADOS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

OMAR DE JESÚS QUAN KIÚ RASCÓN

MÉXICO, D.F.

2009





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: Adolfo García Osuna

VOCAL: Profesor: Aurora de los Angeles Ramos Mejía

SECRETARIO: Profesor: Julio César Aguilar Cordero

1er. SUPLENTE: Profesor: Juan Manuel Martínez Núñez

2° SUPLENTE: Profesor: José Juan Monarca Rodríguez

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA: LABORATORIO 3-C, EDIFICIO A;

LABORATORIO 113, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO;

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, FACULTAD DE QUÍMICA

ASESOR DEL TEMA: JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO

SUSTENTANTE : OMAR DE JESÚS QUAN KIÚ RASCÓN

AGRADECIMIENTOS

La realización de este proyecto fue posible gracias al financiamiento otorgado por PAPIIT y CONACYT.

Este proyecto fue iniciado en Abril de 2006. La parte experimental que sustenta esta tesis fue desarrollada, en su mayoría, durante el verano de 2008, un período de muchos cambios, y finalmente, decisivo en mi vida.

Agradezco a la Dra. Josefina de Gyves y al Dr. Eduardo Rodríguez, antes que nada, por el recibimiento en su laboratorio, y después, por la facilitación para el uso de los equipos requeridos en mi investigación. En especial, agradezco a Lucía, Minerva y Ana por su compañía durante largas tardes de trabajo.

A mis compañeros en el laboratorio 3-C, Adriana, Ismael y Germán, por igual un agradecimiento por el tiempo compartido y haber hecho de este sitio un lugar más cálido.

Un especial reconocimiento a los profesores que, mediante su vocación, me impulsaron a desarrollar esta tesis, Román Tejeda Castillo y Aurora Ramos Mejía.

A Julio, por todo el apoyo brindado a lo largo de tres años, tanto como profesor, asesor y amigo.

Agradezco en especial a mis padres por aguantar hasta este último momento. Singularmente a mi padre, por haberme enseñado a ser perseverante (o aferrado...).

Este trabajo es dedicado en especial a la memoria de mi abuelo, Froylán Rascón Rascón, sobre todo por esa última plática que tuvimos....

Y por último, a una persona que hoy está lejos, pero que durante el desarrollo de este trabajo dio su hombro y apoyo en cada momento que fue necesario.

Omar

Aplicaciones Analíticas de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica: caracterización de membranas y electrodos modificados.

*Trabajo presentado por Omar Quan Kiú Rascón.
Asesor: Dr. Julio César Aguilar Cordero*

INDICE:

I. Resumen y abstract	6
II. Antecedentes teóricos	9
II.1 Usos y peligros del plomo	9
II.2 El uso de electrodos selectivos	12
II.2.1 Generalidades	12
II.2.2 Potenciometría: sistemas de medición de p(ión)	13
II.2.3 Teoría de electrodos selectivos	18
II.2.3.1 Potencial de un electrodo selectivo.	18
II.2.3.2 Potenciales presentes en una membrana.	20
II.2.3.3 Límites de detección.	21
II.2.3.4 Selectividad. Algunos métodos para el cálculo del coeficiente de selectividad.	24
II.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica	26
II.3.1 Fundamentos básicos	26
II.3.2 Representación de impedancias	34
II.3.2.1 Resistencia electrolítica.	34
II.3.2.2 Capacitancia de doble carga.	35
II.3.3.3 Difusión.	35
II.3.3.4 Elementos de fase constante.	37
II.3.3.5 Constante de tiempo.	37
II.3.3 El modelado de circuitos	38
II.4 Membranas	41
II.5 Funcionalización de electrodos selectivos y caracterización y transducción mediante Espectroscopia de Impedancia: sensores impedimétricos.	42
II.6 Electrodos selectivos sólidos	42

III. Objetivo General e Hipótesis	45
IV. Desarrollo experimental	46
IV.1 Preparación de soluciones	49
IV.2 Preparación de las membranas selectivas	49
IV.3 Preparación y acondicionamiento de los electrodos selectivos	51
IV.4 Preparación del electrodo de referencia Ag/AgCl	51
IV.5 Mediciones de potencial eléctrico (Potenciometría)	52
IV.6 Mediciones de Impedancia Electroquímica	53
V. Resultados y discusión	55
V.1 Mediciones de Potenciometría	56
V.2 Mediciones de Impedancia Electroquímica	60
V.3 Implementación sobre los límites de detección	62
V.4 Influencia del plastificante y el acarreador en la membrana	64
V.5 Tratamiento estadístico de los electrodos evaluados mediante Potenciometría.	70
V.6 Validación de los resultados de Espectroscopia de Impedancia	73
VI. Conclusiones	77
VII. Anexos	80
VIII. Bibliografía	82

I. RESUMEN

El trabajo desarrollado aborda los primeros estadios en la construcción de un electrodo de contacto sólido selectivo a iones Pb^{2+} . Bajo esta descripción, es de imaginarse que tópicos de diversa índole convergen en los antecedentes y en la justificación de la elaboración de este dispositivo, tales como la situación actual del plomo en las diferentes industrias, o el comportamiento de las membranas utilizadas para la implementación de dicho electrodo selectivo.

Una parte importante de este trabajo fue el encontrar una composición para el adecuado funcionamiento de la membrana, ya que se empleó como acarreador un compuesto macrocíclico que si bien ha sido reportado en el diseño de electrodos selectivos de membrana líquida en la literatura, no se ha utilizado anteriormente en electrodos de contacto sólido. Para evaluar la respuesta potenciométrica de los electrodos preparados, se realizaron calibraciones de los electrodos selectivos construidos (probándolos a diferentes concentraciones del ion referido) mediante potenciometría. La curva de calibración deberá poseer, al menos en cierto intervalo, una respuesta de tipo nernstiano. Posteriormente se procedió a la caracterización del dispositivo mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). Esta técnica electroquímica, a diferencia de otras, permite el análisis de propiedades y comportamiento *in situ* y de manera no destructiva. Además, con ella pueden correlacionarse directamente propiedades de transporte con la estructura o composición del material a estudiar.

En este trabajo se han puesto en evidencia los efectos que sobre la respuesta y desempeño de los electrodos tienen las cantidades de acarreador y plastificante presentes en las membranas preparadas. Si bien aún no ha sido establecida una cantidad ideal para cada uno de estos compuestos, sí han sido identificados intervalos de composición adecuada para un buen desempeño del sensor diseñado.

Por otra parte, con los resultados obtenidos mediante potenciometría y espectroscopia de impedancia, ha quedado claro que el método mediante el cual la membrana fue soportada en el metal conductor no es el más adecuado

para la obtención de una respuesta clara y reproducible a lo largo del tiempo. Con este trabajo quedan sentadas las bases para la continuación en el desarrollo de este sensor electroquímico, y posteriormente poder evaluar propiedades como constante dieléctrica, permeabilidad, etc.

ABSTRACT

The present work deals with the first steps related to the development of an ion selective electrode (ISE) for lead(II). Therefore, one can imagine that many different topics will intertwine in the background and as the main motivation for this selective electrode design, such as the actual situation of lead usage in many industries, or the physical and chemical behavior in the membranes employed for the selective electrode implementation.

Much of this work was focused on finding a composition which permitted an adequate membrane function. A macrocyclic carrier was employed that been previously reported in the liquid membrane and selective electrodes related literature, but not in the all solid state electrodes one. Calibration of the various prepared electrodes was performed for evaluating its response to the presence of lead(II), using potentiometric analysis and testing each one with solutions of the ion in different concentrations. Also, the characterization of the devices was made using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Employing this technique, the properties and behavior of different systems can be analyzed *in situ* and in a non destructive way. Besides, it can be used to correlate transport properties with structure or composition. In this way, the consequences that the changes of carrier and plasticizer content within membranes imply were studied. An ideal amount for each of these components has not yet been fully defined. However, quantity ranges of both species have been successfully so as to construct a fully capable Pb(II) ISE. Also, the results obtained by potentiometric analysis and EIS showed that the procedure by which the membrane was deposited on the metal surface is not optimal, and that the membrane geometry, as well as the metal/membrane interphase, was not well defined. Thus, the basis for continuing the development of this electrochemical sensor was settled in this work. Properties like the dielectric constant and the permeability of the membranes, among others, will be evaluated in further investigations.

II. ANTECEDENTES TEÓRICOS.

II.1 Usos y peligros del plomo.

El plomo es un elemento químico que difícilmente se encuentra en la naturaleza en su estado elemental. Comúnmente se le encuentra en minerales como la galena, en forma de sulfuro de plomo, siendo además este mineral la mayor fuente del metal **(1)**. Se le encuentra en otros minerales de uranio y de torio, dado que en ellos se origina como subproducto del decaimiento radiactivo natural de aquellos elementos (existen 29 isótopos de plomo). El isótopo de uranio U-235 decae hasta formar un átomo de plomo de número atómico 207 (Pb-207), el cual es estable y ya no decae radiactivamente. Las rocas donde se encuentran contenidos estos compuestos no se encuentran casi nunca en estado elemental puro, sino que consisten en una serie de diferentes minerales mezclados. Por ello, es posible que alguna cantidad de plomo existiera junto con el uranio original cuando se formó la roca. En general, en todos estos minerales la composición en peso del plomo puede variar desde un 3 hasta un 10% **(1)**. También puede encontrarse en compañía de otros elementos metálicos, tales como zinc, cobre, oro y plata. De ahí que muchos estudios de separación de metales abocados al plomo, incluyan la presencia de los últimos.

La gran mayoría de las aplicaciones del plomo están orientadas a la elaboración de aleaciones y otros materiales de carácter metálico. Otro uso notable de este elemento es en la producción de baterías eléctricas recargables (celdas electroquímicas secundarias). En el caso de la industria petroquímica se encuentra el uso del tetraetilplomo ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$). Este compuesto era añadido a las gasolinas para incrementar el octanaje y reducir el golpeteo de los pistones en los motores de combustión interna de alta compresión. Normalmente se añadía no más de 4.23 g de plomo por galón de gasolina. También eran utilizadas mezclas de tetrametilplomo y tetraetilplomo, así como todos los intermediarios alquilados de plomo **(1)**. El uso indiscriminado que se hizo de estos compuestos, sobre todo entre los años setentas y noventas, provocó la acumulación de cantidades importantes y nocivas de plomo en el medio ambiente, cuyos efectos se conocen desde hace más de 80 años. **(27)**

Una de las características que hacen al plomo atractivo para su empleo en ciertas industrias es su resistencia a la corrosión. Al ser inmerso en disoluciones de ácido sulfúrico, el plomo se recubre formando una capa de sulfato de plomo, lo que evita que el metal continúe reaccionando. Es por esto que el plomo es empleado en la fabricación y manejo de ácido sulfúrico. También es ampliamente manejado en la producción de recubrimientos para cables de teléfono y televisión dada su ductilidad, ya que puede estirarse para formar un forro continuo alrededor de los conductores internos **(1)**.

También debe mencionarse el desarrollo en la síntesis de compuestos organoplúmbicos, los cuales están destinados a aplicaciones tales como: catalizadores para la producción de espuma de poliuretano; aditivos para las pinturas de embarcaciones marítimas y plataformas marinas, a fin de evitar la incrustación en los cascos de las naves (agentes molusquicidas, agentes antihelmínticos); agentes biocidas contra las bacterias grampositivas e inhibidores para la corrosión de acero. Gran variedad de compuestos de plomo tales como silicatos, carbonatos y sales de ácidos orgánicos son empleados en la industria del PVC, ya que proveen estabilidad contra la luz y el calor a los plásticos del polímero. Los arsenatos de plomo son frecuentemente utilizados como insecticidas en la protección de cultivos. Otro compuesto orgánico de este metal, la azida de plomo, un detonador común de explosivos **(1)**.

En diversas aplicaciones de la industria de pinturas, los usos del plomo vieron un descenso significativo al reducirse los contenidos permisibles de los compuestos de plomo utilizados, como el carbonato de plomo. Sin embargo, algunos de ellos se siguen utilizando normalmente, como el sulfato de plomo.

Puede notarse de las líneas anteriores la amplia gama de usos que hay para este metal. Sin embargo, es un elemento con cierto grado de riesgo en su manipulación ya que es uno de los metales que más daño provoca al ser humano, debido a que puede penetrar en el organismo por diversas vías, tales como agua, aire y alimentos. En el caso de estos últimos, su contaminación puede producirse si se emplean compuestos de plomo como insecticidas **(1)**. En el caso del agua, el plomo puede provenir de la corrosión de tuberías en las cuales está presente dicho elemento en forma de "plomo rojo" (Pb_3O_4) **(1)**, que es un agente inhibidor de corrosión; además, puede suceder que el agua sea ligeramente ácida y con esto se presente la disolución del plomo que conforma

la aleación de la tubería. Las afecciones que el plomo puede causar son diversas y graves: daño a riñones; incremento de la presión sanguínea; perturbación de la biosíntesis de hemoglobina y anemia; disminución de la fertilidad del hombre debido a daños en espermatozoides. En el caso de las mujeres embarazadas, el plomo puede pasar al feto a través de la placenta de la madre, lo que puede ocasionar serios problemas al sistema nervioso y en desarrollo de aquél.

En cuanto a los efectos que el plomo puede tener en el medio ambiente, debe hacerse mención sobre el tetraetilplomo. El uso de este compuesto tiene la característica de no ser recuperable. En las máquinas de combustión interna de los motores se presenta la acumulación de óxidos de plomo originados a partir de la combustión de los compuestos orgánicos de plomo contenidos en la gasolina. Para evitar esto, se añaden ciertos haluros orgánicos como el dibromuro de etileno. Durante la combustión, los haluros orgánicos evitan la adhesión del plomo a las superficies de la cámara de combustión, desprendiéndose en forma de vapor cuyo contenido, principalmente, son bromuros y óxidos de plomo, que después será desprendido al medio ambiente. Al salir por el escape del automóvil, gran cantidad de las partículas se asientan en el suelo dado su peso y otras pocas, más ligeras, se dispersan. El plomo, dependiendo en qué forma se encuentre, puede diseminarse en los mantos acuíferos, dispersarse en el aire, etc.. Parte de este plomo disperso caerá al suelo cuando llueva. Desafortunadamente el uso de este compuesto por parte del hombre ha desequilibrado la proporción en que en la naturaleza se encuentran distribuidos los compuestos de plomo que las tierras pudieran poseer, por lo que hoy la contaminación de suelos y mantos acuíferos por gasolinas, y combustión de derivados del petróleo es un tema delicado en todo el mundo. Al penetrar en suelos y en los mantos acuíferos, el plomo puede ser absorbido por los diversos organismos acuáticos y terrestres, provocando desde intoxicaciones hasta mutaciones **(1)**.

II.2 El uso de electrodos selectivos.

II.2.1 Generalidades

Hoy en día el electrodo selectivo de mejor funcionamiento y con más años de uso es sin duda el electrodo de vidrio utilizado para mediciones de pH, descubierto a principios del siglo pasado y que además se convirtió en un estándar de laboratorio en la década de los treinta **(2)**. Debido a esto, la creación de electrodos selectivos a otros compuestos comenzó a desarrollarse rápidamente. En la actualidad existen electrodos de vidrio comerciales cuyo fin es la cuantificación de iones de diversos metales, en particular alcalinos. Gran parte de este avance se debe a que en los sesenta fueron construidos electrodos de membranas heterogéneas, además del descubrimiento del electrodo selectivo a fluoruros **(2)**.

El campo de aplicación de los electrodos selectivos se amplía aún más con la inclusión de las membranas de intercambio iónico, membranas con compuestos macrocíclicos eléctricamente neutros, electrodos enzimáticos y sensores de gas **(2, 3)**. Esto hace posible que muchas sustancias puedan ser cuantificadas directamente mediante mediciones potenciométricas. Sin embargo, muchos otros compuestos pueden ser cuantificados con los mismos electrodos de manera indirecta., mediante cálculos sobre el equilibrio químico entre las especies presentes **(2, 4)**.

La construcción de un electrodo selectivo depende básicamente de la naturaleza fisicoquímica de la sustancia electroactiva, además del propósito de aplicación. Hoy en día existen ya varias compañías que comercializan electrodos selectivos útiles para la determinación de iones, que quizá emplean la misma sustancia electroactiva para un ion dado, pero difieren en características esenciales como el límite de detección o la selectividad sobre otros iones **(2)**. Esto se debe a variantes en la cantidad de sustancia electroactiva empleada, o al uso de diferentes solventes, plastificantes y matrices poliméricas para la membrana **(2, 3)**. Incluso se han encontrado variaciones en el comportamiento de electrodos de un mismo tipo, producidos por el mismo fabricante, debido al desgaste producto de las mediciones, el manejo y el paso del tiempo **(2, 3, 4, 5)**. Este tipo de deterioros se presenta predominantemente en electrodos selectivos de membrana líquida. Como consecuencia esto hace necesaria una calibración constante del electrodo, el

pulido de la membrana en el caso de un electrodo de cristal único con contacto sólido, o incluso el reemplazo del electrodo en los de contacto líquido.

Debe mencionarse que el electrodo cuya elaboración y funcionamiento se describe en este documento es de contacto sólido. Recientemente se han hecho avances en el campo de este tipo de dispositivos. Ello es debido en gran parte a que dentro de los procesos industriales son requeridos sensores que puedan ser posicionados al interior de las corrientes de proceso sin que las membranas o componentes líquidos empleados se vayan desgastando, lo que puede provocar desviaciones en las medidas de potencial que el electrodo proporcione. Esto tiene como consecuencia que los electrodos selectivos carecerán de mantenimiento, y por tanto, deben de ser más robustos. Una primera aproximación a la exención del mantenimiento en los sensores se ha alcanzado eliminando la solución interna, creando sensores sólidos (ASSE, por sus siglas en inglés; all solid state electrodes). También, la miniaturización y la producción en serie han sido decisivas en el desarrollo de estos dispositivos, en particular de los sólidos, dado que ha resultado más fácil producirlos sin componentes líquidos **(2, 3, 5, 6, 7, 8)**.

Por otro lado, es evidente que tanto el análisis clínico y ambiental requieren de dispositivos de análisis de fácil manejo y que puedan ser transportados en unidades pequeñas. A diferencia de otras técnicas de análisis, los electrodos selectivos pueden ser utilizados bajo estas condiciones, teniendo una baja demanda energética.

II.2.2 Potenciometría: sistemas de medición de $p(ión)$.

Ya han sido comentados algunos de los motivos que hacen rentable el uso de los electrodos selectivos y los equipos adicionales requeridos para cuantificar la concentración de un analito específico. Resta explicar cómo es integrado un electrodo selectivo a un sistema de medición analógico, para poder obtener una señal de respuesta que permitirá cuantificar la presencia del ión o especie monitoreada.

La instrumentación requerida para este tipo de mediciones consiste en cuatro partes: un electrodo sensor, un medidor de $p(ión)$ que contiene un amplificador operacional de entrada de alta impedancia para medir y señalar el

potencial de la celda, un electrodo de referencia y la solución a la cual se le determina la concentración del analito.

Para obtener una reproducibilidad adecuada en las unidades de $p(ión)$ (respuestas de magnitud similar cuando se evalúa el mismo sistema, e independientes del momento en que se realice la medida) se requiere de un amplificador cuya reproducibilidad sea de al menos 0.2 mV. Otro factor importante que hay que considerar es la alta resistencia eléctrica que presentan las membranas (5-500 M Ω), como la de vidrio utilizada en mediciones de protones (5-500 M Ω) (9), o como las estudiadas en los experimentos hechos en esta investigación ($10^8 - 10^{10} \Omega$). En el proceso de medición debe circular una corriente de magnitud despreciable a fin de evitar fenómenos como el intercambio de concentración iónica en la superficie del electrodo y asociado a esto, la aparición de un error debido a la caída de potencial a través de la resistencia inherente a la celda electroquímica. Una magnitud recomendable para dicho parámetro es de 10^{-12} A (9).

El principio de toda esta instrumentación es explicada a continuación con el funcionamiento de un pHmetro. En sí, el instrumento es un voltímetro con ciertas funciones adicionales. No sólo mide la diferencia de potencial entre el sistema del electrodo selectivo y el de referencia, sino que, a una temperatura dada, convierte la medida de la diferencia de potencial a $p(ión)$, y proporciona mecanismos para corregir el comportamiento no ideal del sistema electródico. La base del circuito de un medidor de iones de tipo potenciométrico es el amplificador operacional. Éste no sólo sirve como voltímetro de alta impedancia, sino que proporciona estabilidad y automaticidad de operación mediante un circuito cerrado de retroalimentación. Posteriormente, la señal obtenida es enviada a un convertidor analógico-digital donde es procesada numéricamente para ser mostrada en una pantalla. El diagrama esquema de la instrumentación descrita se muestra a continuación:

Por último se hace mención a cómo operan el compensador manual de temperatura y el control de calibración descrito en el diagrama incluido. La correlación entre la fuerza electromotriz (FEM) de un conjunto electródico y de $p(ión)$ es:

$$E = k \pm KT(p \text{ ión}) \dots (Ec.1)$$

El electrodo de referencia y el selectivo deben de tener un punto donde la diferencia entre sus potenciales sea cero, el cual es denominado punto de isopotencial **(9)** . Este punto expresa un desplazamiento nulo en términos de $p(\text{ión})$ y se identifica con el $p(\text{ión})$ de una solución en la cual la FEM del conjunto de las concentraciones no varía con la temperatura.

La pendiente apropiada FEM / $p(\text{ión})$ implica el ajuste del factor ***KT*** de la **ec. (1)** es de 59. 2 mV por unidad de $p(\text{ión})$ a una temperatura de 25 °C. el cual se realiza mediante el compensador de temperatura. Recuérdese que el factor $K = R/z_iF$. En la siguiente gráfica se comprende mejor esta manipulación.

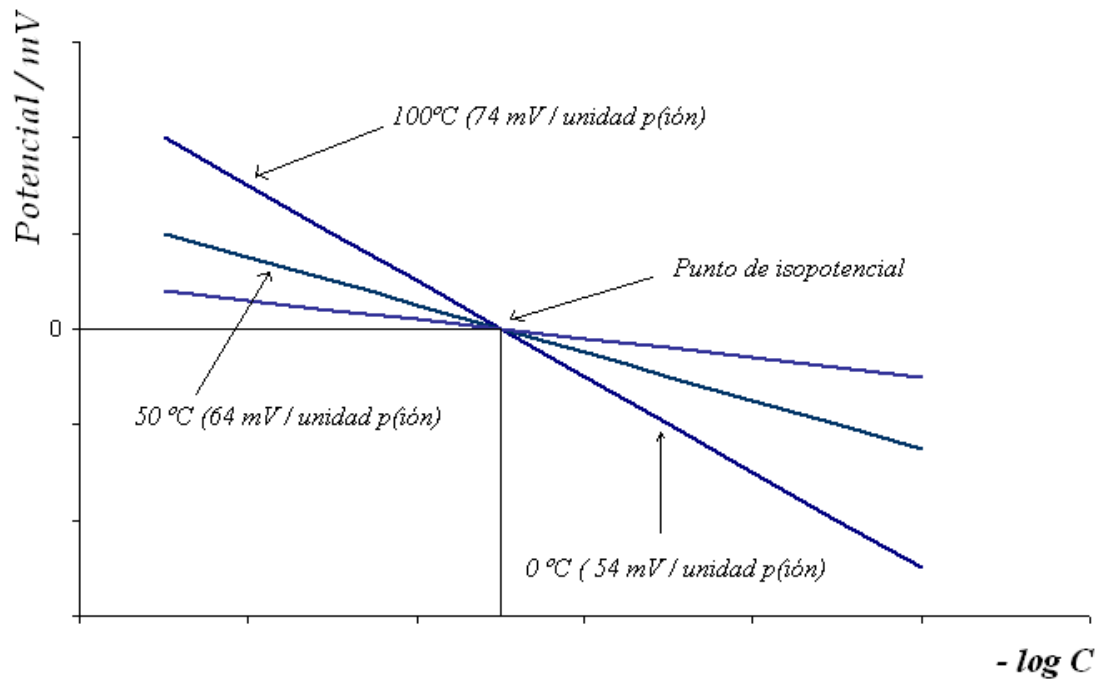


Figura 1- Efecto de la temperatura en la curva de calibración de un medidor de pH o p(ión).

Muchos medidores de pH permiten hoy en día, mediante una conexión adicional en el equipo, incluir otros electrodos diferentes a los de membrana de vidrio para la cuantificación de otras especies químicas, cuya señal de respuesta en el equipo, en lugar de estar expresada en términos de pH, aparece en términos de potencial eléctrico.

Para mantener, o estandarizar un solo punto (el isopotencial) es necesario, en el caso de las mediciones de pH, sumergir el electrodo selectivo correspondiente en una solución amortiguadora de pH estándar, y de referencia, cuyo valor esté próximo al del pH esperado para la muestra a evaluar. La lectura del medidor se sobrepone con un valor estándar, ajustando el control de intersección. Este control desplaza la curva de respuesta lateralmente hasta que pasa por el punto de isopotencial (**fig. (2)**). El procedimiento ocasiona la adición o sustracción de un voltaje de corriente directa para corregir el potencial compensado (del punto de isopotencial). Una vez hecho esto, el control de estandarización debe permanecer intacto, a menos que se repita todo el proceso de estandarización. Debido a que los términos K y T afectan la pendiente de respuesta de pH, tanto la estandarización como la calibración se llevan a cabo a la temperatura prevista para la muestra. Sin embargo, la estandarización realizada usando un solo

valor de pH no asegura la validez de las lecturas a otros valores de pH alejado considerablemente del valor de la solución amortiguadora estándar de referencia. En medidores de pH que permiten la calibración usando dos puntos, un segundo paso implica la calibración del medidor con una segunda solución amortiguadora estándar de referencia. Después de la primera calibración, el conjunto electródico se transfiere a una solución amortiguadora estándar de referencia básica o ácida, de manera que el pH esperado de la muestra quede comprendido entre los valores de pH de las dos amortiguadoras. El valor de pH de la segunda solución amortiguadora se coloca en el medidor ajustando el control de la pendiente (ganancia, calibración). En realidad lo que se realiza es un ajuste de la ganancia del amplificador para corregir cualquier comportamiento no nernstiano del electrodo indicador. Esto corresponde a ajustar el término K en la **ec. (1)**.

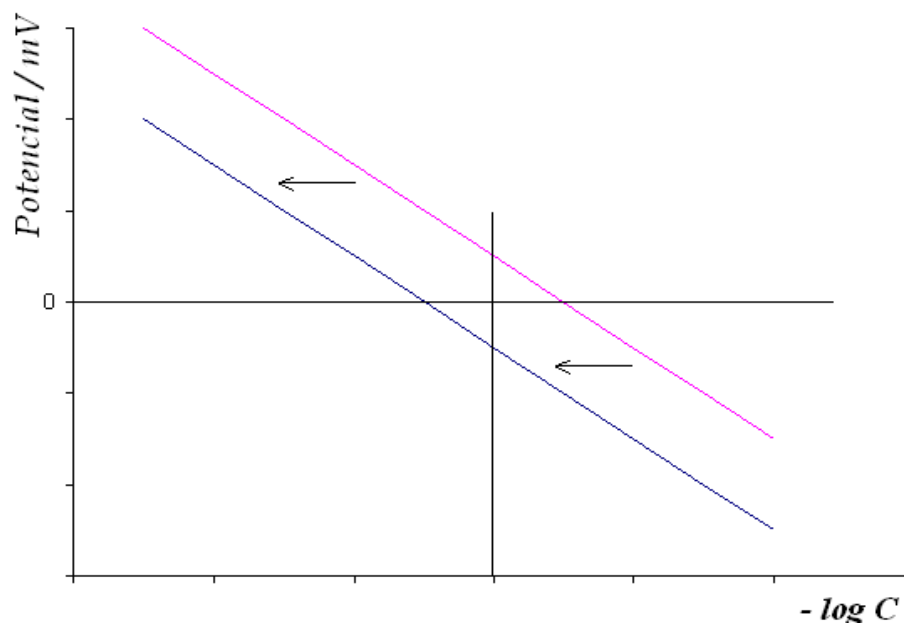


Figura 2- Desplazamiento de las curvas de calibración de un medidor de pH

Esta discusión es válida para medidores de pH tradicionales en los cuales un circuito amplificador sirve para ajustar la señal del electrodo a fin de que pueda leerse directamente en unidades de pH **(9)**.

II.2.3 Teoría de electrodos selectivos.

Dentro del marco teórico correspondiente a dichos dispositivos, se encuentran varios conceptos que se describen a continuación:

II.2.3.1 Potencial de un electrodo selectivo.

El sistema más sencillo con el que se pueda explicar este concepto es una celda con dos electrodos, dado que se tiene que establecer un valor arbitrario (referencia) para uno de ellos mientras que el valor del otro es comparado con el de dicho electrodo de referencia. Para explicar esto en términos fisicoquímicos, se debe pensar que cuando dos fases que contienen partículas con carga eléctrica (iones, electrones o dipolos) entran en contacto, se establece una diferencia de potencial en su interfase. Asumiendo que el sistema se encuentre en equilibrio, el potencial electroquímico de ambas fases debe ser igual., es decir:

$$\tilde{\mu}_i 1 = \tilde{\mu}_i 2 \dots \dots \dots \text{(Ec.2)}$$

Descomponiendo el potencial electroquímico en la suma del potencial eléctrico y el potencial químico:

$$\mu_i^0(1) + RT \ln a_i(1) + z_i F \varphi(1) = \mu_i^0(2) + RT \ln a_i(2) + z_i F \varphi(2) \dots \dots \dots \text{(Ec.3)}$$

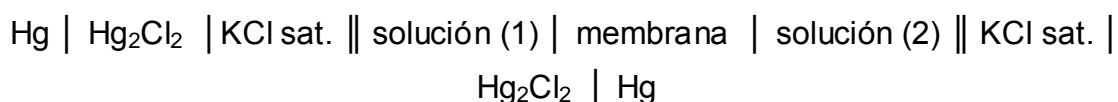
y resolviendo para la diferencia de potenciales, se obtiene la ecuación de Nernst:

$$\Delta\varphi = \varphi(1) - \varphi(2) = \frac{\mu_i^0(1) - \mu_i^0(2)}{z_i F} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(1)}{a_i(2)} = \text{const} + \frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i(1)}{a_i(2)} \dots \dots \dots \text{(Ec.4)}$$

De acuerdo a esta expresión, un gran número de sistemas podrían ser utilizados como electrodos para determinar la actividad de una especie determinada en solución. Sin embargo, hay dos limitantes importantes en este sentido: primero, la mayoría de las sustancias que muestran un comportamiento de conductividad electrónica predominante (en especial metales, varias formas de carbono y otras sustancias) son excluidas ya que son sensibles como sistemas de óxido – reducción, y no a iones particulares.; segundo, que el material debe exhibir una preferencia entre varias especies iónicas, e idealmente sólo deberá responder a la seleccionada. Esto puede lograrse cuando las especies iónicas poseen diferentes movilidades en la

membrana o el material que se utilice como intercambiador iónico. En el monitoreo de especies químicas se requiere que en la interfase solución-electrodo (o membrana) exista un rápido intercambio iónico –o complejación de un un metal, p.ej.- para estabilizar el potencial eléctrico de la interfase. Por otro lado, en el caso del uso de membranas el transporte de las especies monitoreadas a través de ellas debe ser despreciable, en el intervalo de duración del monitoreo **(10)**.

Para poder realizar la cuantificación de la especie química de interés, el material selectivo tendrá que ser incorporado a un electrodo, cuyo potencial será medido como ha sido explicado ya. Para esto, el compuesto selectivo puede mezclarse con el resto de los compuestos que integran la membrana, sumergiendo posteriormente el material conductor en dicha solución. Así se habrá formado un recubrimiento sobre el conductor, ya que los disolventes empleados en la solución de la membrana son altamente volátiles. Aunque esta manera muestra ventajas en la construcción de electrodos selectivos, tiene inconvenientes desde el punto de vista teórico: primero, la diferencia de potencial formada en la interfase entre el material selectivo y el conductor, termodinámicamente no se encuentra bien definida, y segundo, que la actividad de las especies monitoreadas en el material activo del electrodo no está establecida. De esta manera, el material selectivo opera de manera similar a una membrana electroquímica que separa la solución a medir de la solución estándar. Por lo tanto, el potencial medido corresponde a la diferencia entre dos electrodo de referencia, uno inmerso en la solución a medir (1) y otro en la solución de concentración conocida (2). Como es sabido, las celdas electroquímicas son representadas mediante una notación designada por la IUPAC **(27)**; para la celda descrita, dicha representación es:



La diferencia de potencial que existe entre las soluciones (1) y (2) corresponde al potencial de membrana. En las membranas selectivas el seno de la membrana no se encuentra en equilibrio con el seno de las fases (1) y (2),

dato que ocurre un fenómeno de transferencia de masa a través de la fase permeable.

Dentro del potencial del electrodo selectivo puede verse que es necesario conocer el comportamiento de la membrana con respecto a esta característica.

Las respuestas de los electrodos en potenciometría son clasificadas como nernstianas, si la pendiente en la ecuación 4 es igual al valor teórico de $\pm 59.2 \text{ mV} / p(\text{ión})$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (para iones monocargados), o no nernstianas (súper o subnernstianas), si la pendiente mencionada es mayor o menor que la calculada de acuerdo con la ecuación de Nernst (**4, 5, 6, 11**). Para iones bivalentes, el valor absoluto de la pendiente a esa misma temperatura deberá de ser de $29.6 \text{ mV}/p(\text{ión})$, el mismo valor esperado en los experimentos potenciométricos llevados a cabo en el presente trabajo. El signo de la pendiente dependerá de si el potencial es graficado contra $\log (C_{\text{ión}})$ o $-\log (C_{\text{ión}})$, y de si la especie cuya actividad o concentración se mide es un catión o a un anión (el signo positivo de la pendiente de la relación entre la diferencia de potencial medida y el logaritmo de la concentración corresponde a la determinación de la actividad de un catión, y el caso del signo negativo corresponderá a la respectiva de un anión).

II.2.3.2 Potenciales presentes en una membrana.

El comportamiento más sencillo de la membrana puede reducirse a retardar la rapidez de mezclado de dos fases sin impedir el transporte de masa de las especies en la interfase. Esto da lugar a un gradiente de potencial, debido a que todas las especies que puedan estar presentes en ambas fases presentan diferentes magnitudes en su rapidez de transporte, el cual es denominado **potencial de unión líquida, o potencial difusivo**. Experimentalmente resulta difícil calcular con precisión este potencial, por lo que se propone minimizar su valor lo más posible o mantenerle constante durante la medición. Esto puede lograrse añadiendo electrolitos inertes en altas concentraciones a la solución de medición. El caso opuesto ocurre cuando la membrana sólo permite la transferencia de una o más especies determinadas a través de su superficie. La difusión se presenta de la solución de concentración mayor a la de menor, lo cual da lugar a la formación de una doble capa

eléctrica en ambas interfases de la membrana, y con ello una nueva diferencia de potencial. A este fenómeno se le conoce como el **potencial de Donnan (2)**. Para estudiar el comportamiento de las diferentes membranas empleadas en el desarrollo de electrodos selectivos se debe asumir que el potencial de membrana es la suma del potencial en las dos interfases y el potencial difusivo en la membrana.

Las membranas selectivas pueden presentar comportamientos diferentes de acuerdo al ionóforo¹ elegido. Las más empleadas son: membranas con sitios fijos de intercambio iónico; con intercambiadores disueltos, con acarreadores eléctricamente neutros. Todas ellas, mediante las consideraciones y adecuaciones experimentales pertinentes, pueden ser descritas mediante el modelo siguiente **(2)**:

$$E = A + \frac{RT}{z_1 F} \ln \left[a_1 + \sum_{i=2}^n k_{IJ}^{Pot} a_i^{z_1/z_i} \right] \dots \dots (Ec.5)$$

el cual incluye n iones presentes en la disolución; el signo + corresponde a cationes y el signo negativo para aniones. Esta expresión es conocida como la ecuación de Nikolsky-Eisenman. Dado que se ha planteado que el potencial de unión líquida debe permanecer constante durante los experimentos, dicho término así como los correspondientes a la solución de composición constante se encuentran incluidos en el término **A**. Esto tiene como consecuencia que el término **A** sea diferente para un determinado tipo de electrodo selectivo, y para un conjunto de condiciones experimentales, por lo que dicha magnitud deberá calcularse mediante una previa calibración.

II.2.3.3 Límite de detección.

La IUPAC proporciona una definición sobre esta característica **(2)**, que como todo método instrumental poseen los que involucran el uso de electrodos selectivos de iones. Experimentalmente, se requiere un ión primario en solución, en diferentes concentraciones, así como un ión interferente que se mantenga en una concentración determinada. El método consiste en graficar el potencial de electrodo en función del cologaritmo de la actividad (o de la concentración) del ion, E vs. pa_i (donde $pa_i = -\log a_i$). En las concentraciones

¹ Ionóforo – molécula hidrofóbica con capacidad de disolverse en una capa lipofílica (membrana). Con esto, se logra que la membrana sea permeable a ciertos iones.

más bajas –las cuales, como se ha mencionado previamente, pueden diferir para cada electrodo selectivo, aunque suelen encontrarse en valores de 10^{-6} M hasta 10^{-9} M-, la concentración crítica será encontrada al extrapolar los dos segmentos lineales de la curva de calibración obtenida al probar el electrodo en las diferentes soluciones del ión primario. Dicho comportamiento se muestra en la siguiente figura:

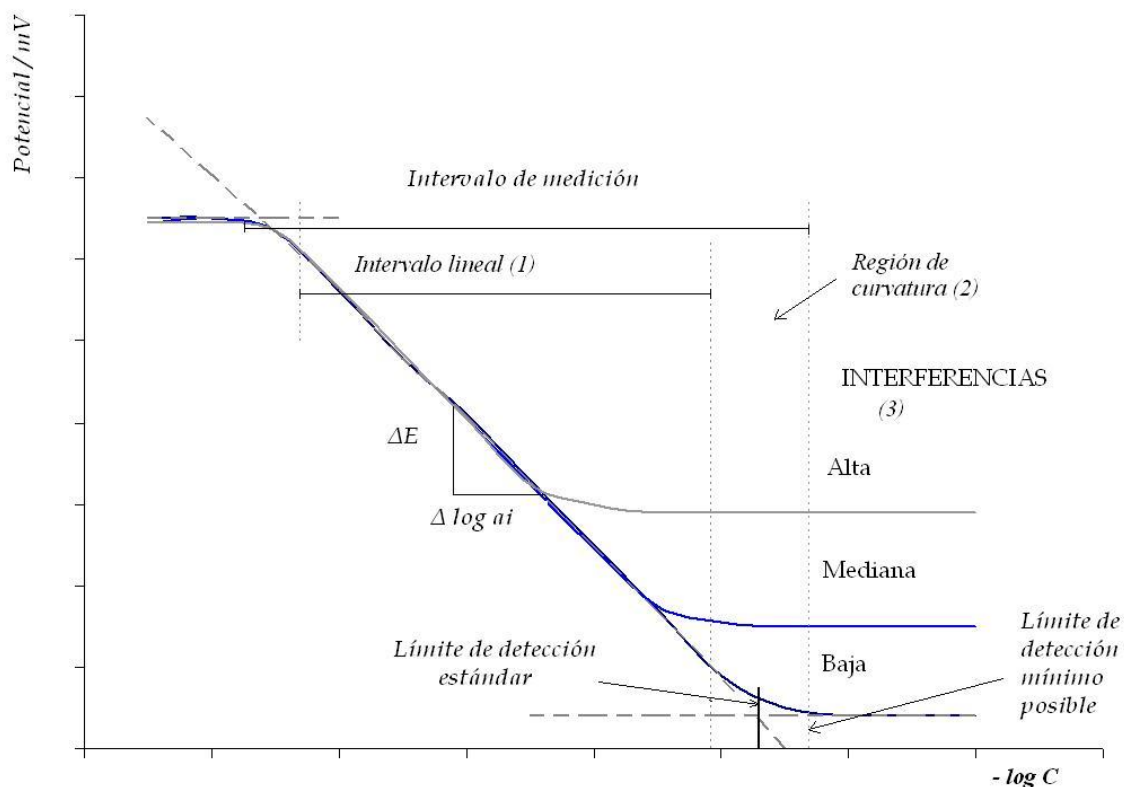


Figura 3- Curva de calibración para un electrodo selectivo. Descripción de los límites de detección, intervalos de medición e interferencias.

La curvatura que se puede apreciar en la imagen a mayores valores de $-\log C$ es producida por diferentes fenómenos, como son la solubilidad de la membrana, o la adsorción de especies en la superficie de la membrana. La consecuencia de la magnitud relativa de estos fenómenos es un límite de detección establecido para un electrodo determinado. Cuando el ión interferente se encuentra presente en bajas concentraciones, la curvatura ocurrirá en concentraciones bajas del ión primario, mientras que al aumentar la concentración del interferente, puede notarse cómo la curvatura se extenderá también hasta concentraciones mayores del ión primario.

En la respuesta predicha por la ecuación con la que se describe el potencial eléctrico de un electrodo selectivo de membrana (**ec.5**) pueden observarse tres regiones (ver figura 3):

- (1) la primera, donde el segundo término en los corchetes puede ser despreciado en comparación con la actividad del ión primario (a_i), que corresponde al intervalo lineal de medición, y donde la pendiente en la respuesta debe de poseer un comportamiento nernstiano. Al hacer una regresión lineal de este segmento, los puntos incluidos no deberán presentar desviaciones por encima de 2 mV.
- (2) Esta región corresponde a la curvatura, y numéricamente ocurre cuando los dos términos entre los corchetes son de magnitudes comparables.
- (3) Por último, esta zona se da al despreciar la contribución de la actividad del ión primario, en comparación con la magnitud del segundo término.

Las complicaciones durante la experimentación para la sección (3) son tales como la irreproducibilidad y las variaciones sobre la respuesta del potencial, por lo que el valor para el límite de detección estándar se calcula en dicha sección, comparando la curva experimental de calibración con la de la regresión lineal (aplicada al intervalo lineal de la primera), buscando que la diferencia entre ambas iguale la relación $18/z$, (esto en el caso de un ión primario de carga equivalente a z).

Debe considerarse que el método experimental utilizado para describir el límite de detección es un método empleado normalmente en la determinación del coeficiente de selectividad propio de un electrodo. A estas condiciones se les conoce como “método de soluciones mezcladas”. En el siguiente apartado se tratará más este punto, dado que estos procedimientos sirven principalmente para el cálculo del parámetro de selectividad.

II.2.3.4 Selectividad. Algunos métodos para el cálculo del coeficiente de selectividad.

En las secciones anteriores se ha incluido tanto en las expresiones, así como en la discusión, una variable denominada coeficiente de selectividad. Es importante que sea mencionado este parámetro, ya que es la fuente de información básica para conocer el comportamiento de un electrodo selectivo frente a diferentes iones.

Un electrodo selectivo, en la situación ideal, debería responder exclusivamente a un solo ión, además de presentar una respuesta de tipo nernstiano, lo cual no siempre resulta cierto. La selectividad depende en muchas ocasiones de factores tales como la naturaleza de las interacciones entre analito y acarreador o ligante; de las condiciones experimentales, tales como las concentraciones del ión primario y el ión interferente, así como la fuerza iónica fijada en la solución. Los valores de los coeficientes de selectividad pueden obtenerse mediante diferentes métodos entre los cuales se cuentan el de soluciones separadas, y el de soluciones mezcladas. Es importante notar que estos métodos hacen la consideración de que todo electrodo debe responder a la teoría planteada por Nernst, lo cual no siempre resulta cierto. Por otra parte, las variaciones en las condiciones experimentales, como ya fue señalado, tendrán su repercusión en el valor del coeficiente; simplemente la modificación de la fuerza iónica o de las actividades de los iones modificará dicha magnitud. Es recomendable, como consecuencia, que sea mencionado el método empleado para el cálculo de este parámetro, así como las condiciones a las que se recurrió. Desafortunadamente, en muchas ocasiones en la literatura se hace omisión de este tipo de detalles. En el primero de los métodos mencionados, la medición del potencial del electrodo selectivo se hace en soluciones de concentraciones similares tanto del ión primario *I*, como del interferente *J*. Una condición más es que tanto el ión *I* como el *J* deben poseer la misma carga eléctrica, pudiendo calcularse el coeficiente a partir de la ecuación siguiente:

$$\frac{(E_J - E_I)}{\left[\frac{RT}{z F} \right]} = \ln k_{IJ}^{pot} \dots (Ec. 6)$$

Este método puede simplificarse realizando las mediciones en soluciones separadas de los iones **I** y **J** de varias concentraciones. Al conocer las actividades, e igualando los potenciales, puede encontrarse que:

$$k_{IJ}^{POT} = \frac{a_I}{a_J} \dots (Ec. 7)$$

En los métodos de soluciones mezcladas, el potencial del electrodo es medido en un conjunto de soluciones que contienen diversas concentraciones del ión primario, y en todas, una concentración constante del ión interferente. En la figura 1, puede observarse una extrapolación entre los dos segmentos lineales que componen la curva de calibración del electrodo. En la intersección de éstos se localiza la concentración "crítica" **a_i**; la concentración **a_J** es conocida. Así entonces, a partir de la Ec.6, puede obtenerse el valor de k_{IJ}^{POT} . Como ya se mencionó, el segmento horizontal de la curva de calibración es difícil de mantener constante, y de reproducir en experimentos posteriores, por lo que la actividad crítica **a_i** se determina a partir de la recomendación establecida en los límites de detección.

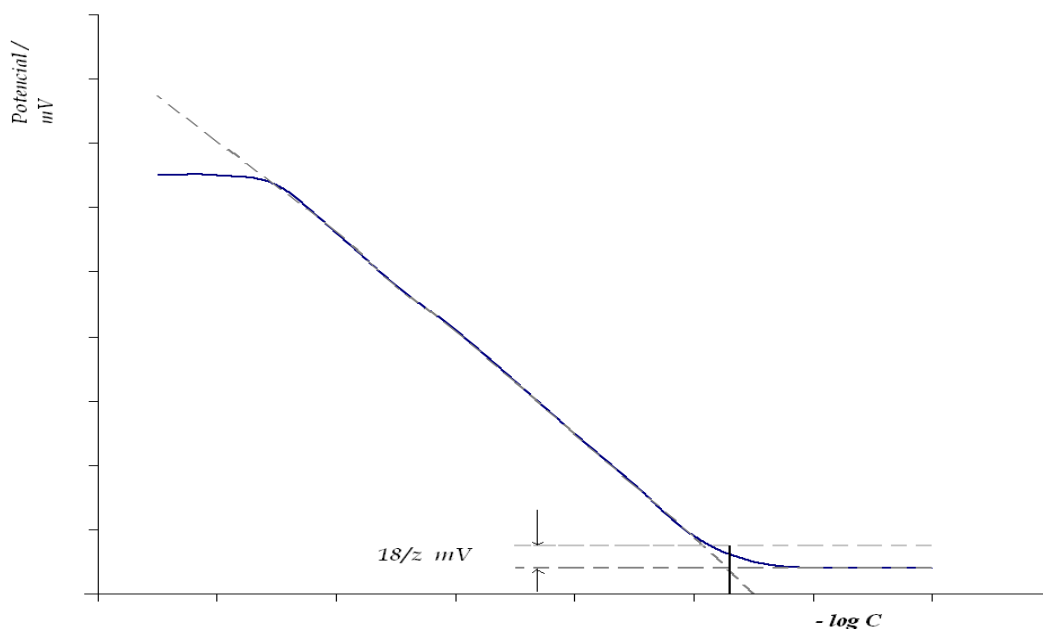


Figura 4 - Determinación de la concentración crítica, de la recomendación de la IUPAC (2).

II.3 Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (12, 13, 14 y 15).

II. 3. 1 – Fundamentos básicos.

Esta técnica de análisis presenta como principal diferencia frente al resto de las técnicas electroquímicas, el uso de corriente alterna como señal de perturbación en los sistemas de estudio. Además, con esta herramienta es posible representar dichos sistemas mediante un arreglo denominado *circuito equivalente*, el cual debe apegarse lo más posible al fenómeno físico observado. Es por esto que se considera pertinente repasar los fenómenos eléctricos, y su representación en circuitos eléctricos, así como las modificaciones que implica, matemáticamente, el uso de una perturbación sinusoidal (corriente alterna), a las ecuaciones propuestas para los elementos bajo el flujo de una corriente directa.

El concepto de resistencia eléctrica es definido como la habilidad de un elemento de un circuito para impedir el flujo de corriente eléctrica. Matemáticamente, este comportamiento es descrito por la ley de Ohm, donde la resistencia R está definida en términos de la relación entre la diferencia de potencial impuesta E , y la corriente eléctrica I .

$$R = \frac{E}{I} \dots\dots (Ec. 8)$$

Sin embargo, el uso de esta ecuación está limitado al resistor ideal, el cual está definido a partir de las siguientes simplificaciones: obedece la ley de Ohm para cualquier magnitud en la diferencia de potencial y en la corriente; el valor de la resistencia es independiente de la frecuencia de la onda de perturbación (dado que la última es despreciable); tanto la corriente y la diferencia de potencial, empleando corriente alterna, permanecen en fase una con otra. Es en donde el concepto de impedancia define de manera más precisa el comportamiento complejo de una resistencia. Al igual que la resistencia, la impedancia es la medida de la habilidad que presenta un elemento de un circuito eléctrico para impedir el flujo de corriente eléctrica, aunque omite las simplificaciones utilizadas para el resistor ideal.

En la Espectroscopia de Impedancia, se aplica una diferencia de potencial, para medir la corriente producida, ambas bajo el régimen de corriente alterna. Esto se muestra en la figura 5:

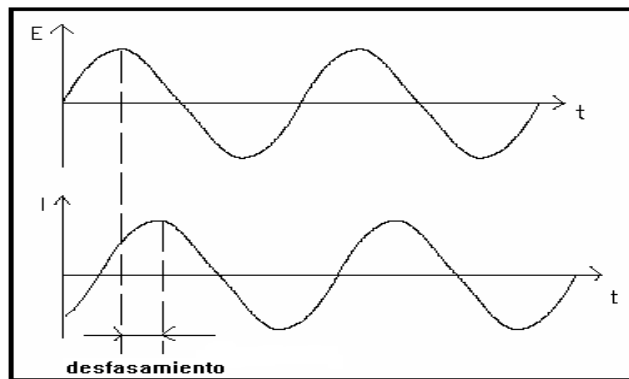


Figura 5 - Desfasamiento producido entre la señal de perturbación y la de respuesta.

Como puede notarse, es producido un desfase entre la señal de perturbación, y la señal de respuesta. La señal de excitación puede representarse como:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \dots \dots \dots \text{(Ec. 9)}$$

donde E_t representa la diferencia de potencial para cualquier tiempo t , E_0 es la amplitud de la señal incidente, y ω es la frecuencia radial. La frecuencia radial ω y la frecuencia f se relacionan con la siguiente expresión:

$$\omega = 2\pi f \dots \dots \dots \text{(Ec. 10)}$$

En un sistema de comportamiento *lineal*, la señal de respuesta I_t tiene un cambio de fase; lo anterior se traduce al siguiente modelo:

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \dots \dots \dots \text{(Ec. 11)}$$

Entonces puede definirse, de manera similar a la resistencia en (1), la expresión matemática de impedancia (Z):

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \dots \dots \dots \text{(Ec. 12)}$$

donde la impedancia queda expresada en términos de la magnitud Z_0 y el cambio de fase ϕ .

El tratamiento matemático de los circuitos eléctricos en corriente alterna hace uso de números complejos, por lo que la impedancia puede ser tratada como una función de variable compleja, a partir de la relación de Euler:

$$\exp(j\omega) = \cos(\phi) + j \sin(\phi) \dots \dots \dots \text{(Ec. 13)}$$

Entonces, tanto el potencial E_t como la corriente eléctrica I_t son planteadas como a continuación se muestra:

$$\begin{aligned} E_t &= E_0 \sin(\omega t) \rightarrow E_0 \exp(j\omega t) \\ I_t &= I_0 \sin(\omega t + \phi) \rightarrow I_0 \exp(j\omega t - \phi) \end{aligned} \dots \dots \text{(Ec. 14)}$$

Por lo tanto:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 (\cos(\phi) + j \sin(\phi)) \dots \dots \text{(Ec. 15)}$$

Hasta esta sección, sólo hemos tratado el elemento de mayor importancia –que incluso da el nombre a la técnica de análisis-, pero en la teoría de los circuitos eléctricos elemental, se hace uso de otros dos elementos importantes: el capacitor y el inductor. La representación física del primero obedece a dos placas conductoras, separadas por un medio no conductor –al cual se la llama *dieléctrico*-. La magnitud de la capacitancia C dependerá del área de sección transversal de las placas A , la distancia que las separe d , una constante propia del dieléctrico ϵ_r (asociada al material), y la constante de permitividad del vacío ϵ_0 ; se expresa como:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \dots \dots \text{(Ec. 16)}$$

En sí la capacitancia expresa la cantidad de carga que un material determinado puede retener.

El concepto de inductancia (L) describe al inductor; este fenómeno hace alusión a una corriente eléctrica generada por un campo magnético. Es importante señalar que en Electroquímica no existe un fenómeno que pueda representarse mediante inductancias, por lo que varios investigadores asocian la existencia de comportamientos inductivos en los espectros como errores provocados por cableado, o por el comportamiento de los potencióstatos.

Debe notarse que la impedancia del resistor es independiente de la frecuencia y, por tanto, no posee la componente imaginaria. Al sólo estar definida por la componente real, la corriente que fluye a través de un resistor permanece en fase con la diferencia de potencial asociada al resistor. En el caso del inductor, la impedancia se incrementará conforme la frecuencia aumente. En la expresión correspondiente, se observa que los inductores sólo están descritos por la parte imaginaria. Como resultado, la corriente que pasa a través de uno de estos elementos eléctricos, se encuentra desfasada -90° con respecto al voltaje. Por último, en el caso del capacitor el comportamiento es opuesto al del inductor. Esto es, la impedancia del capacitor disminuye

conforme la frecuencia aumenta, y por tanto, el cambio de fase que presenta la corriente es de 90° con respecto al voltaje.

Para completar el tratamiento matemático que se les da a los circuitos eléctricos, sólo resta explicar las combinaciones que pueden hacerse en el ordenamiento físico de los componentes básicos descritos. Estas combinaciones son las conexiones *en serie*, y *en paralelo* (**fig.6**):

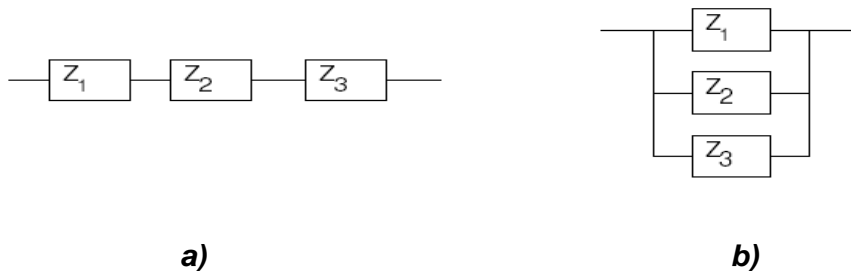


Figura 6 - Circuitos de impedancias a) en serie y b) en paralelo.

La impedancia equivalente de un circuito cerrado en serie puede ser calculada como la suma de las impedancias de los elementos involucrados:

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 \dots \dots \dots \text{(Ec. 17)}$$

mientras que en el circuito en paralelo se hace a partir de los valores recíprocos de cada una de las impedancias, mediante la expresión:

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} \dots \dots \dots \text{(Ec. 18)}$$

Como fue comentado al inicio de esta sección, el interés por la teoría de circuitos eléctricos se fundamenta en que las celdas electroquímicas analizadas mediante Espectroscopia de Impedancia, pueden ser modeladas con un circuito equivalente, el cual debe asemejar lo más posible los fenómenos físicos que intervienen. También, es momento de explicar lo que se entiende por un circuito eléctrico de comportamiento lineal, y el por qué es de interés para la teoría y fundamentos de la EIS.

La teoría de circuitos eléctricos hace una división de acuerdo al comportamiento: sistemas lineales y sistemas no lineales. El tratamiento matemático para los sistemas lineales es más sencillo, que el que pudiera hacerse al segundo grupo. Se entiende por sistema lineal aquél que es caracterizado por superposición: si la señal de entrada consiste en la suma de

varias señales, entonces la señal de respuesta será simplemente la superposición, también como una suma de las respuestas proporcionadas por el sistema a cada una de las perturbaciones incididas. Como ya ha sido explicado, en una celda electroquímica polarizada, la perturbación del sistema estará definida en términos de la diferencia de potencial impuesta, y la respuesta de acuerdo a la corriente producida. Desafortunadamente, las celdas electroquímicas no obedecen un comportamiento lineal. Sin embargo, puede lograrse una aproximación lineal tomando una porción lo suficientemente pequeña de la curva de polarización (corriente eléctrica vs. potencial), como se muestra en la figura 7:

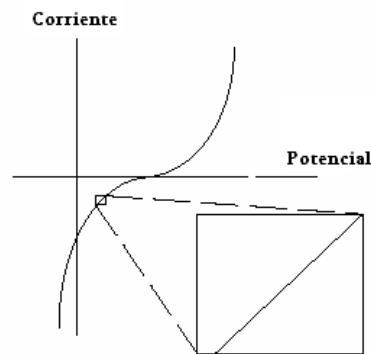


Figura 7 – curva de polarización; aproximación lineal mediante un segmento

Para lograr lo anterior, en EIS se emplea una perturbación de corriente alterna cuya magnitud es pequeña (1 a 10 mV), con lo que podrá garantizarse la aproximación pseudo-lineal.

Los sistemas lineales también tienen como característica la ausencia de armónicos en la señal de respuesta. Algunos investigadores, al trabajar con sistemas no lineales, utilizan amplitudes considerables en el voltaje para generar armónicos en la respuesta, y utilizarlos para determinar la curvatura en la curva de polarización.

Por último, otra característica importante que debe poseer el sistema en estudio, es que sus propiedades se encuentren en régimen permanente, o en equilibrio. Un barrido en Espectroscopia de Impedancia puede tomar desde menos de un minuto hasta horas - el uso de frecuencias menores implica tiempos experimentales demasiado grandes, ya que el tiempo de obtención de datos es inversamente proporcional a la frecuencia-, por lo que si no se ha

alcanzado esta condición, muy probablemente existan problemas en el análisis de los fenómenos involucrados en la celda. Ejemplos de este problema, son la posible adsorción de impurezas sobre el electrodo, formación de un recubrimiento de óxido, aumento en la temperatura, etc.

Todo lo anterior puede resumirse en cuatro puntos, los cuales son requisito para poder estudiar un sistema empleando la Espectroscopia de Impedancia:

- i. La respuesta del sistema debe estar relacionada sólo con la señal de excitación y no contener componentes de fuentes espurias (relación causal).
- ii. La respuesta del sistema a una suma de perturbaciones individuales debe ser igual a la suma de las respuestas individuales (relación lineal). Prácticamente, esta condición implica que la respuesta debe ser independiente de la magnitud de la perturbación.
- iii. El sistema debe ser estable, no debe cambiar con el tiempo ni seguir oscilando cuando se elimina la señal de excitación, es decir, el sistema debe ser pasivo y volver a su estado original al eliminar la perturbación.
- iv. La respuesta del sistema debe ser finita en todas las frecuencias usadas, incluyendo $\omega \rightarrow 0$ y $\omega \rightarrow \infty$.

Para ratificar que los cuatro puntos comentados se cumplen en un experimento de espectroscopia de impedancia se emplea la técnica de transformadas de Kronig-Kramers. Consiste básicamente en tomar los datos de cualquiera de las partes de la impedancia (real o imaginaria), y con ellos se calculan los datos complementarios, los cuales son comparados con los obtenidos experimentalmente. Con este método se validan las respuestas experimentales obtenidas con esta técnica instrumental **(16)**.

El cumplimiento de la última condición de las cuatro enlistadas, no es crítica para la aplicación práctica de las transformadas K-K, pero sí es necesario para ello que el sistema cubra las condiciones restantes. La interdependencia de las partes real e imaginaria de la respuesta del sistema en Espectroscopia de Impedancia se muestra claramente en las transformadas integrales K-K. Para la parte real se tiene:

$$Z_{re}(\omega) = R_{\infty} + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{xZ_{im}(\omega) - \omega Z_{im}(x)}{x^2 - \omega^2} dx \dots \dots (Ec. 19)$$

y la parte imaginaria puede obtenerse de:

$$Z_{im}(\omega) = -\left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z_{re}(x) - Z_{re}(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \dots \dots (Ec. 20)$$

Como sucede en las diversas técnicas espectroscópicas (UV-visible, IR, Raman, etc.), la representación gráfica de los datos experimentales se conoce como espectro. En el caso de la EIS comúnmente se manejan dos de estas representaciones. Para la primera, es necesario recordar la expresión derivada para la impedancia en términos de la frecuencia $Z(\omega)$ – ecuación (8)-; tal propiedad estará expresada en términos de una componente real y la otra imaginaria. Si los valores imaginarios son representados en el eje de las ordenadas en un plano complejo (ImZ), y los reales (ReZ) en el eje horizontal, el gráfico que se obtiene es conocido como *diagrama de Nyquist o de Sluyters (fig.8)*. El principal inconveniente en esta representación es que no pueden conocerse directamente los valores de la frecuencia a la que fueron obtenidos los diferentes puntos experimentales; sin embargo, es sabido que las frecuencias menores son representadas al lado derecho del diagrama, mientras que las altas frecuencias se aproximan al origen del plano.

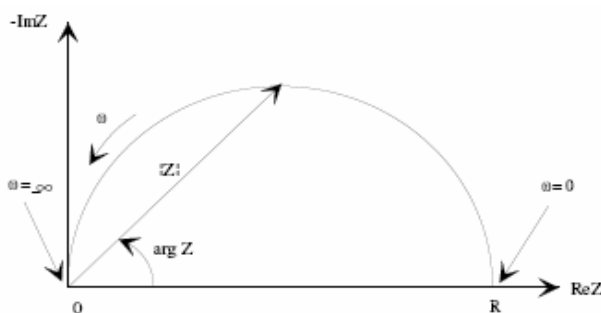
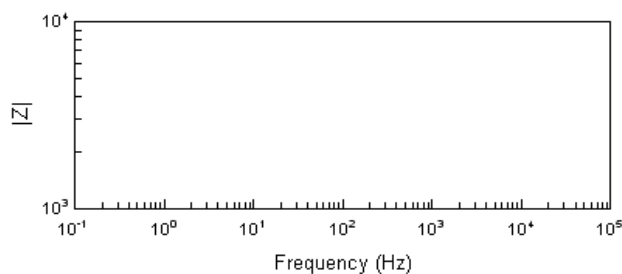


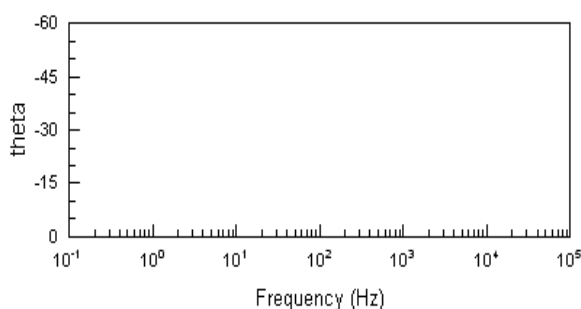
Figura 8 – diagrama de Nyquist

En este espectro, la impedancia a cada frecuencia puede ser representada como un vector, descrito por una magnitud Z_0 y un ángulo ϕ . Cabe mencionar que la figura 7 obedece a la representación física de un circuito equivalente comprendido por un capacitor y un resistor conectados en paralelo.

Otro plano donde pueden representarse los espectros de impedancia, utilizado para los barridos de frecuencia, es conocido como *diagrama de Bode (fig.9a)*. En éste, son tabulados sobre el eje de las abscisas el logaritmo de la frecuencia $\log(\omega)$, y sobre el eje vertical la magnitud de la impedancia. En algunos casos, en el mismo diagrama se representa el cambio de fase θ , en otro eje vertical, también contra el logaritmo de la frecuencia (*fig.9b*). La paquetería disponible para la captura y representación de datos en EIS ofrece las opciones para representar cada uno de los diagramas de Bode por separado, de manera conjunta, e incluso la representación en tres dimensiones de los dos últimos con el de Nyquist (*fig.10*).

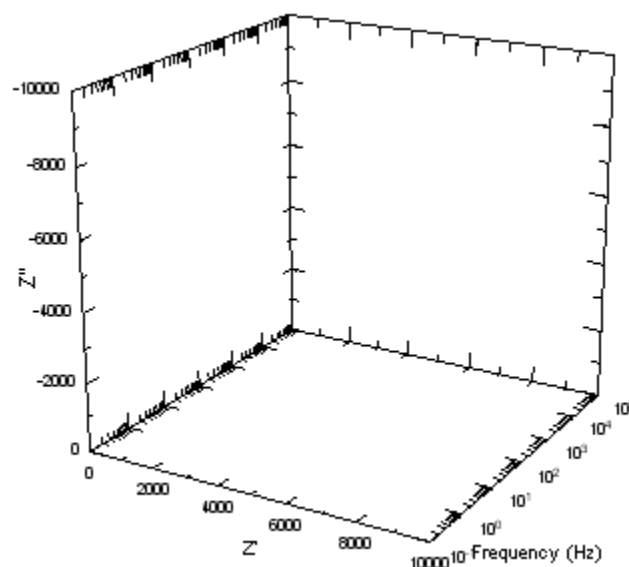


← **Figura 9a – diagrama de Bode**
 Z_0 vs. $\log(\omega)$



← **Figura 9b – diagrama de Bode**
 θ (fase) vs. $\log(\omega)$

Figura 10 – diagrama en 3D, →
Bode + Nyquist



Una vez tratada la representación gráfica de los espectros, es necesario conocer y tomar en cuenta los fenómenos que pueden encontrarse al interior de una celda electroquímica. Asimismo, cada uno de estos puede ser expresado en términos de un componente de un circuito eléctrico, y así, la celda puede visualizarse como un circuito equivalente. Por ello es necesario definir a continuación el comportamiento equivalente a resistencias (o impedancias) que pueden presentar los diferentes fenómenos fisicoquímicos involucrados.

II.3.2 Representación de impedancias.

II.3.2.1 Resistencia electrolítica.

Al modelar una celda electroquímica es importante considerar la resistencia que existe en la solución, entre los electrodos donde se establece la diferencia de potencial (electrodos de referencia y de trabajo). Esta resistencia se presenta en soluciones donde las especies se encuentran en forma ionizada, y por tanto, dependerá de la concentración de iones, además de factores como la temperatura y la geometría del área donde la corriente es transferida. Lo anterior puede representarse matemáticamente como:

$$R = \rho \frac{l}{A} \dots \dots \text{(Ec. 21)}$$

donde A expresa el área de flujo de corriente, l la longitud que separa los electrodos, y ρ la resistividad de la solución. Este último parámetro es una propiedad intensiva, mientras que R , como puede deducirse a partir de la relación anterior, dependerá de la geometría de la celda, y por tanto será una propiedad extensiva. Sin embargo, el término de resistividad es poco empleado, y en su lugar se utiliza el recíproco de dicha propiedad, el cual es conocido como conductividad κ . Sustituyendo en la ecuación 18, se puede obtener:

$$R = \frac{1}{\kappa} * \frac{l}{A} \Rightarrow \kappa = \frac{l}{RA}; \dots \dots \text{(Ec. 22)}$$

En la literatura especializada pueden hallarse valores de conductividad para soluciones específicas. Para otras, el cálculo de la magnitud puede realizarse a partir de las conductancias específicas para cada ión. La conductividad se expresa en unidades de siemens por metro (S/m).

Desafortunadamente, el comportamiento de la mayoría de las celdas electroquímicas en la distribución de corriente a lo largo de cierta área no es uniforme. El mayor problema en el análisis de resistencias de soluciones concierne a la determinación del “camino” por el cual fluye la corriente, y la geometría de la celda. La ventaja que se nos presenta al emplear EIS es que la resistencia de la solución no es calculada mediante conductancias iónicas, sino que es calculada al realizar el ajuste del circuito equivalente al espectro experimental.

II.3.2.2 Capacitancia de doble carga.

Este es uno de los fenómenos electroquímicos al cual han sido propuestas muchas explicaciones; la descripción más sencilla consiste en un fenómeno de interfase entre el electrodo polarizado, y el electrolito que rodea al anterior. Esta doble capa, por un lado presenta a los iones en solución, con cierta carga, “adheridos” al electrodo. Sin embargo, las cargas del electrodo y las cargas de los iones, son separadas por un espacio sumamente reducido, la gran mayoría del orden de ángstrom ($1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$). Dicho espaciamiento es representado como un dieléctrico, y con las cargas separadas el conjunto puede ser considerado como un capacitor. El valor de capacitancia de la doble capa depende de muchas variables, como el potencial de electrodo, temperatura, concentraciones iónicas, tipo de iones, capas de óxidos, aspereza del electrodo, adsorción de impurezas, etc.

II.3.2.3 Difusión.

El fenómeno difusivo también puede provocar un comportamiento resistivo, al cual se le conoce como *impedancia de Warburg*. Esta frecuencia depende notoriamente de la frecuencia empleada para el potencial de la señal perturbadora en el barrido. El uso de una frecuencia elevada implica que las especies transportadas en una dirección no podrán desplazarse mucho, antes de cambiar a la dirección opuesta. Para frecuencias bajas, los reactantes difundidos en solución deberán desplazarse en mayor proporción, con lo que es asociada la impedancia referida.

En el diagrama de Nyquist, la impedancia aparece, en la sección de bajas frecuencias, como una línea de 45° (pendiente = 1), mientras que en el de Bode se le aprecia como un cambio de fase que se aproxima a 45° a medida que la frecuencia se hace más baja (**fig.11**).

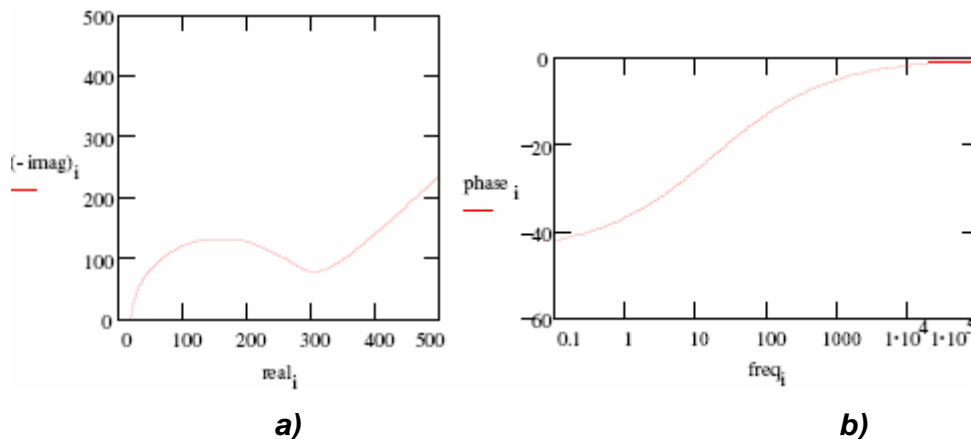


Figura 11 – impedancia de Warburg en a) diagrama de Nyquist, y b) diagrama de Bode

La ecuación para la impedancia de Warburg *infinita* es:

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (-j) \dots \dots \dots (\text{Ec. 23})$$

en donde σ es llamado el *coeficiente de Warburg*, al cual se le define como:

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_o^* \sqrt{D_o}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right) ; \dots \dots \dots (\text{Ec. 24})$$

para las cuales ω : frecuencia radial.

D_o : coeficiente de difusión en la especie oxidante.

D_R : coeficiente de difusión en la especie reductora.

A : área superficial del electrodo.

n : no. de electrones involucrados.

Por supuesto, esta forma de expresar la impedancia difusional sólo es válida cuando la capa de difusión tiene un espesor infinito, lo cual en la práctica no es real. Como consecuencia, una capa difusiva definida no obedecerá en su comportamiento la ecuación para el caso infinito, por lo que se la impedancia de Warburg se escribe como:

$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} (-j) \tanh \left(\delta \sqrt{\frac{j\omega}{D}} \right) \dots \dots \dots (\text{Ec. 25})$$

donde δ : espesor de la capa de difusión de Nernst.

D : valores promedio de los coef. de difusión de las especies transportadas.

II.3.2.4 Elementos de fase constante.

El comportamiento del capacitor mencionado con anterioridad, es de carácter ideal; desafortunadamente, en EIS los capacitores no actúan de este modo, sino como *elementos de fase constante* (CPE, por sus siglas en inglés), a los cuales también se les asocia una impedancia:

$$Z_{CPE} = T^{-1} j\omega^{-\alpha} \dots\dots\dots (\text{Ec. 26})$$

donde T es un parámetro que en un circuito RC en paralelo está relacionado con una capacitancia, C , según la ecuación siguiente:

$$C = T \omega_{\max}^{\alpha-1} \dots\dots\dots (\text{Ec. 27})$$

en la que ω_{\max} es la frecuencia del máximo observado en el diagrama de Bode de la parte imaginaria de la impedancia en función del logaritmo de la frecuencia.

Cuando el exponente α es igual a 1, T es una capacitancia. En el caso de un CPE, el exponente es menor que uno. En las celdas electroquímicas reales, el capacitor con que se representa la doble capa, se comporta en realidad como un CPE. Este es uno de los puntos que aún no han quedado totalmente esclarecidos en la teoría de la doble capa eléctrica, aun cuando se han propuesto diversas teorías de su comportamiento no ideal. Por lo tanto, el exponente α debe ser entendido como una constante empírica sin significado físico claro o definido.

II.3.2.5 Constante de tiempo.

Parámetro denotado por la letra griega τ , representa la frecuencia de respuesta de un sistema lineal, de primer orden, que no varía en el tiempo. Ejemplos donde esta constante es empleada son circuitos integrados por una resistencia y una capacitancia (RC), o una resistencia y una inductancia (RL). Otros son los sistemas de procesamiento de señales (radiotransmisores, cintas magnéticas, etc.) y los filtros digitales. Todos estos casos pueden ser modelados por un sistema lineal de primer orden invariante en el tiempo.

En el circuito RC (que es el caso presente en este trabajo), el valor de la constante de tiempo es expresado en segundos, y es igual al producto de la resistencia y la capacitancia del circuito, esto es:

$$\tau = R \cdot C \quad \dots\dots\dots (\text{Ec. 28})$$

Por definición, la constante de tiempo representa el tiempo que se requiere para que el capacitor sea cargado, a través de la resistencia, hasta en un 63.2% de su carga total; o para descargar el 36.8% de su voltaje inicial. Matemáticamente, la constante de tiempo denota el tiempo que le toma a un sistema alcanzar el 63% de su valor final o asintótico (el sistema es definido por una función exponencial).

Un parámetro que se encuentra relacionado con el circuito RC es la frecuencia de corte (cutoff frequency), y se relaciona con la constante de tiempo de la siguiente manera:

$$\tau = RC = \frac{1}{2\pi f_c} \quad \dots\dots\dots (\text{Ec. 29})$$

o

$$f_c = \frac{1}{2\pi RC} = \frac{1}{2\pi \tau} \quad \dots\dots\dots (\text{Ec. 30})$$

II. 3. 3 El modelado de circuitos.

Como ya se ha mencionado, los datos obtenidos con EIS son representados mediante un circuito eléctrico equivalente. El analista busca un modelo cuya impedancia se ajuste a la experimental. Los parámetros en el modelo (i.e. el valor de resistencia de un resistor) controlan la magnitud de cada elemento presente en el espectro.

En un modelo físico, cada uno de los componentes del circuito es postulado a partir de un proceso físico o químico que toma lugar en la celda.Cuál de los modelos físicos discutidos con anterioridad será el que se ajuste a determinada celda, será determinado por el conocimiento de las características de ella. Así mismo, analistas experimentados de EIS utilizan los espectros para ayudarse a elegir un modelo para su celda.

Los modelos, como muchas abstracciones, pueden resultar parcial o totalmente empíricos, con lo que se hace referencia a que los componentes

seleccionados no están asignados a un fenómeno físico. Simplemente se escoge esa configuración, dado que la impedancia del modelo se ajusta considerablemente a la impedancia experimental. Este proceso puede llevarse a cabo sustrayendo las impedancias de diferentes componentes desde un espectro. Si dicha sustracción simplifica el espectro, el componente es añadido al modelo, para continuar con el análisis del siguiente segmento. Cuando el espectro haya desaparecido, el ajuste ha sido completado.

En cuanto al proceso matemático que se hace para ajustar un modelo y un espectro, el algoritmo empleado es conocido como *ajuste de mínimos cuadrados no-lineales*. Dicho procedimiento comienza tomando un estimado inicial para cada uno de los elementos involucrados en el modelo. Partiendo el punto inicial, el algoritmo produce un cambio en uno de los parámetros, para evaluar posteriormente el ajuste resultante. Si el cambio mejora el ajuste, entonces el nuevo valor del parámetro es aceptado. Si en cambio lo empeora, el valor anterior del parámetro es desechado. A continuación, un valor diferente para la misma propiedad es modificado, y la prueba se repite. Cada intento con valores nuevos es conocido como iteración, las cuales continuarán hasta que el ajuste mejore un criterio de aceptación, o hasta que el número de iteraciones alcance un límite.

Desafortunadamente los algoritmos para los ajustes de mínimos cuadrados no lineales no son perfectos, y en muchos casos no convergen a un ajuste útil, lo cual puede deberse a un modelado erróneo que no describa los fenómenos, estimados desviados para los valores iniciales, y ruido, como algunos ejemplos.

El circuito de Randles – simulación de la impedancia de una celda electroquímica.

El circuito de Randles (CR) es uno de los modelos más simples usados para representar el comportamiento eléctrico de una celda electroquímica. En él se representan: la solución de la resistencia (R_s), la capacitancia producida por la doble capa eléctrica (CPE), y la resistencia a la transferencia de carga (R_1) -o resistencia a la polarización y el elemento de impedancia difusional, conocido como Warburg ($W1$). Los tres últimos fenómenos tienen lugar en la interfase solución/electrodo, y por tanto, al representarse mediante un circuito

equivalente, estarán conectados en paralelo, mientras que este conjunto estará en serie

con la resistencia de la solución (**fig.11**).

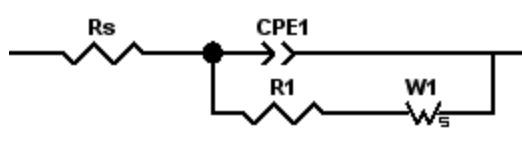


Figura 12 – Circuito de Randles

Este modelo, dada su utilidad, ha sido el punto de inicio para la comprensión y modelado de circuitos más complejos.

Ya antes se mencionó que, para la elaboración de un circuito equivalente, deben tomarse en consideración los resultados experimentales a partir del espectro de la celda analizada. Para el punto de este informe y la experiencia en el empleo de la técnica tratada, nos conformaremos con explicar cómo pueden desprenderse los valores para las componentes del circuito, a partir de la fuente indicada. En el diagrama de Nyquist (**fig. 12**), la respuesta del circuito de Randles se muestra como un semicírculo (**fig. 13a**). La resistencia asociada a la solución está dada por el valor de la parte real de la impedancia que se obtiene en la intersección del semicírculo con el eje de impedancia real a frecuencias altas. El diámetro del semicírculo corresponde a la resistencia a la polarización. En las figuras 13 b y 13 c también se incluyen los diagramas de Bode obtenidos para la misma celda.

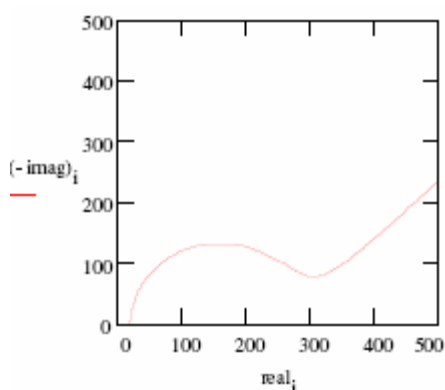
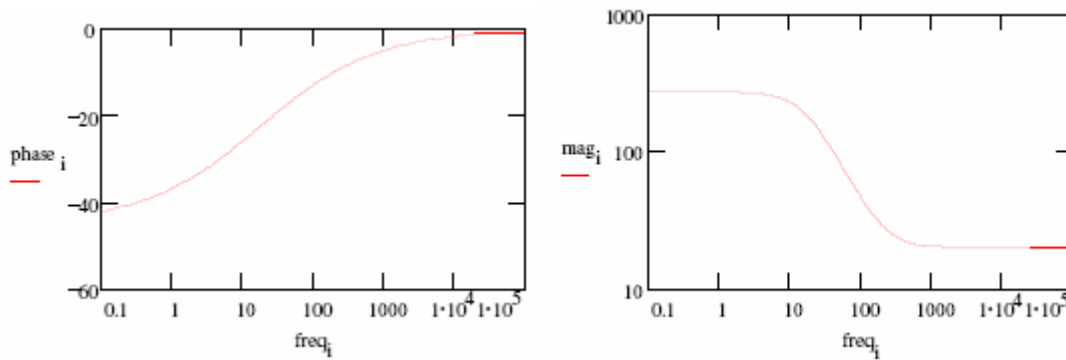


Figura 13a espectros de Nyquist para la celda de Randles



Figuras 13b y 13c espectros de Bode para la celda de Randles

Retomando el espectro de impedancia de la figura 8, es decir el de Nyquist, puede notarse la presencia de un semicírculo parecido al que describe el fase modelado de Randles (fig.13a), junto con la línea recta, que se mencionaba, representaba la impedancia difusional –o de Warburg-. Tratando aisladamente el evento migracional, experimentalmente sólo se obtendría una línea recta hasta interceptar el eje. Sin embargo, el gráfico mencionado propiamente corresponde a un circuito de Randles cuya descripción es aumentada mediante la conexión en serie de la resistencia a la transferencia de carga.

II.4 Membranas.

En el documento presentado como anteproyecto y propuesta para la realización de esta tesis (17), fue comentada brevemente la evolución tecnológica en los procesos de separación mediante membranas, entre las cuales se mencionaron las de emulsión líquida (ELM, por sus siglas en inglés), las líquidas soportadas (SLM, por sus siglas en inglés), y las de inclusión polimérica (PIM, por sus siglas en inglés), así como las desventajas que presentan en su preparación, o durante el tiempo de operación. Cabe recordar que se hizo especial énfasis a las PIMs, describiendo los componentes necesarios para su funcionamiento (soporte polimérico, plastificante y acarreadores), las optimizaciones que devienen de su uso, y el notable aumento en su estabilidad bajo condiciones de operación.

Existen documentos donde son revisados la evolución y desarrollo de membranas de soporte polimérico (3). Entre las aplicaciones de interés

mencionadas, se destaca el uso de las PIMs para sensores químicos desde hace más de 30 años, en específico para la implementación de electrodos selectivos. En 1970, Moody *et al.* desarrollaron un electrodo sensible a calcio, donde la sustancia orgánica sensible al ión, fue inmovilizada en un soporte de PVC, quedando demostrado que puede producirse una película polimérica con propiedades de similar sensibilidad y selectividad hacia el calcio como el líquido orgánico con el que comúnmente se realizaba la extracción. Ordinariamente los electrodos selectivos con límite bajo de detección eran fabricados con un quelatante soluble en agua, lo que obviamente limitaba el tipo de iones para los cuales podía hacerse – o mejorarse - el monitoreo.

Una de las características que impulsa a continuar la investigación en los sensores potenciométricos, es la forma en la que se han mejorado dramáticamente los límites de detección alcanzados con estos dispositivos (7). En algunos casos los límites de detección pueden mejorarse aún más aplicando una corriente eléctrica sumamente pequeña a través del electrodo, dando por resultado límites de hasta el orden picomolar (7).

II.5 Funcionalización de electrodos selectivos y caracterización y transducción mediante Espectroscopia de Impedancia: sensores impedimétricos.

Los electrodos selectivos aumentaron su intervalo de sensibilidades mediante las membranas de tipo polimérico, ya que ésta permite el contacto directo con el electrodo (como sólido-sólido) en lugar de una solución líquida; esto a su vez provoca un flux menor de las especies químicas a través de la membrana, y por tanto, límites de detección menores. Éste es el primer punto que favorece a esta técnica instrumental, ya que es ampliamente utilizada en la caracterización de materiales sólidos (15). Sin embargo, las mediciones propias a películas soportadas son difíciles de interpretar dado que se desconoce el comportamiento resistivo asociado a los fenómenos difusivos y eléctricos del recubrimiento (18). La alternativa para analizar estas películas fue emplear regimenes de transición (no estado estacionario), enfocándose a emplear intervalos pequeños de tiempo.

Los experimentos de Impedancia Electroquímica son hechos bajo un *semi* estado estacionario, de manera que las oscilaciones de voltaje y corriente puedan ser reproducibles, aún cuando dicha técnica es inherentemente de carácter dinámico (no estacionario). Así, es posible analizar simultáneamente los procesos de transferencia de carga a diferentes escalas de tiempo. Este tipo de fenómenos puede ser estudiado con la ayuda de otras técnicas electroquímicas, como cronoamperometría (CA). Bason *et al.* (18, 19) hacen una comparación detallada de las ventajas que presenta la EIS para calcular experimentalmente parámetros que por igual, podrían obtenerse mediante CA. Otra característica que hace importante a la EIS es el uso de una perturbación casi mínima (estado de corriente cero).

La interpretación de los espectros de impedancia experimentales resulta útil para la extracción de los parámetros bajo los cuales puede ser definido el circuito que represente a la celda electroquímica. Una interesante discusión sobre dicho procedimiento puede tenerse a partir del trabajo de Sakly y Souiri (11), el cual describe el comportamiento de un sensor impedimétrico para iones de sodio.

II.6 Electrodos selectivos sólidos

Ya han sido mencionadas algunas de los aspectos prácticos que hacen atractivos a este tipo de electrodos, entre los que se encuentran la miniaturización y la producción en serie, además de mostrar un soporte mecánico mayor para condiciones que puedan ser adversas.

En general, las membranas de los electrodos selectivos tienen por inconveniente presentar cierta permeabilidad al agua y por tanto, al O₂ y al CO₂ disuelto, y al buscar la implementación en los límites de detección, esto provoca interferencias. Como consecuencia, la alteración de la composición iónica en la interfase modifica a su vez el potencial de unión al lado interior de la membrana.

Otro problema es la ausencia de un par redox en la interfase que regule la transferencia de carga entre el sólido y la membrana. Para este problema han sido propuestos diversas soluciones: empleo de una capa de hidrogel amortiguado con electrolitos saturados como intermediario entre la membrana y

el metal; complejos de plata entre los componentes de la membrana, o polímeros conductores depositados electroquímicamente sobre el metal. Una breve discusión sobre las ventajas y desventajas que presenta cada una de las propuestas para solucionar la falta del par redox en la interfase es desarrollada por Song et al. **(4, 20)**. Otra posibilidad consiste en utilizar un polímero conductor que posea conductividades tanto iónica como electrónica, y que pueda funcionar como matriz polimérica. Recientemente se ha encontrado que al disminuir la concentración del plastificante en la membrana puede ser eliminada la presencia de oxígeno disuelto o agua **(8, 20)**.

En sí, los electrodos de contacto sólido-sólido buscan solucionar dos problemas que se encuentran en los electrodos con compuestos líquidos: inestabilidad en el potencial, y mejorar el tiempo de vida de uso.

Al menos deben cumplirse tres condiciones para tener un electrodo con contacto sólido y alta estabilidad **(20, 21, 22)**. La primera es que debe existir una estabilidad en la transición de conductividad iónica a electrónica, además de que este proceso debe ser reversible. La segunda es que el intercambio de corrientes debe ser suficientemente alto en comparación a la corriente aplicada durante las mediciones. Dado que el proceso de transducción ión-electrón representa un fenómeno asimétrico, la segunda condición expuesta obliga a que el contacto sólido posea una alta capacitancia (para el intercambio redox). Por último, la última restricción establece que no deben existir reacciones paralelas a la reacción principal que se dé en el electrodo. Las dos primeras condiciones de estabilidad pueden garantizarse mediante el uso de polímeros conductores que posean una alta capacitancia redox (qué tantos electrones son intercambiados por cadena de polímero), lo cual es resultado de la reacción reversible de oxidación/reducción en el seno del polímero, mientras ocurre la transferencia de iones.

Respecto a la última condición, el polímero conductor debe ser inerte a gases como O_2 o CO_2 . Este último interfiere alterando el pH en el contacto sólido. Otra interferencia se presenta por el par redox O_2/H_2O .

III. OBJETIVO GENERAL E HIPÓTESIS

OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo es diseñar un electrodo de contacto sólido (también llamado electrodo de alambre recubierto, o *coated wire electrode*, en inglés) selectivo al ión Pb^{2+} , caracterizándolo mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y mediciones potenciométricas, buscando entender las causas de la respuesta del electrodo a la presencia de plomo(II) y estimar algunos parámetros de desempeño de los dispositivos construidos.

HIPÓTESIS

Los electrodos de contacto sólido en un diseño de alambre recubierto pueden prepararse fácilmente, caracterizarse mediante espectroscopia de impedancia electroquímica y funcionar apropiadamente para la determinación del ion plomo(II) en medios acuosos simples. Además, el empleo de un polímero orgánico conductor para definir una interfase entre la membrana y el conductor electrónico permitirá desarrollar dispositivos más estables y confiables.

IV. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se detallan los procedimientos relacionados con el diseño del electrodo modificado, tales como la preparación de las membranas, la elaboración del electrodo de referencia empleado en la celda electroquímica, preparación de las soluciones muestra de Pb^{2+} , las mediciones para correlacionar parámetros fisicoquímicos y cinéticos, etc.

En la tabla 1 se encuentran los reactivos que estuvieron vinculados con el desarrollo de esta investigación. Conforme se avance en la explicación se indicará el uso que se hizo de cada uno de ellos. Además, los equipos empleados fueron:

- Deionizador Millipore® modelo MilliQ Gradient.
- Computadora (Software utilizados: Zplot® y ZView®)
- pHmetro-conductímetro Mettler® modelo Seven Multi
- Analizador de frecuencias Solartron® modelo 1260.
- Potenciostato Solartron® modelo 1287
- Balanza Analítica Mettler®.

Tabla 1 – Información sobre los reactivos empleados en el desarrollo experimental.

Compuesto	Fórmula mínima	Abreviatura	Fabricante	Pureza o grado
Poli(cloruro de vinilo) SOPORTE POLIMÉRICO	$((\text{CH}_2\text{-CH}_2)\text{Cl})_n$	PVC	Aldrich	ND
2-(nitrofenil) octil éter PLASTIFICANTE	$\text{O}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	NPOE	Sigma - Aldrich	Selectóforo, > 99 %
Éter diazadibenzo-18- corona-6 ACARREADOR, IONÓFORO		DADB18C6	Síntesis reportada en (10, 16)	Se hizo recristalización
Tetrafenilborato de sodio CONTRAIÓN	$\text{Na}(\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4)$	NaTPB	Merck	GR, min 99.5%
Poli(3-octiltiofeno)	$(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{S})_n$	POT	Sigma - Aldrich	ND
Cloruro de sodio	NaCl	NaCl	J.T.Baker	ACS 99.8%
Acido 2-(N-morfolin)- etanosulfónico.	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}_4\text{S}$	MES	Sigma - Aldrich	> 99 %
Nitrato de plomo	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Sigma - Aldrich	ACS, > 99 %
Acido etilendiaminotetraacético	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8$	EDTA		
Tetrahidrofurano DISOLVENTE DE LA MEMBRANA	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	THF	J.T.Baker	ACS, > 99 %
Diclorometano (cloruro de metileno) DISOLVENTE DE LA MEMBRANA	CH_2Cl_2	CH_2Cl_2	J.T.Baker	ACS, 99.9%

Propiedades de los compuestos utilizados:

Tetrafenilborato de sodio:

P.M.: 342.23 g/mol

CAS: 143-66-8

2-(nitrofenil)octil éter:

P.M.: 251.33 g/mol

Temp. Fusión: 110 °C

Temp. Ebullición: 197-198 °C @ 11 mmHg

Densidad / SG: 1.041

CAS: 37682-29-4

Producto flamable. Corrosivo. Puede provocar quemaduras.

Poli(3-octiltiofeno):

P.M.: 198.4 g/mol
Temp. Fusión: 190 °C
CAS: 104934-51-2

Las propiedades de esta sustancia no han sido del todo determinadas.

Nitrato de plomo:

P.M.: 331.21 g/mol
Densidad / SG: 4.53
CAS: 10099-74-8

Oxidante fuerte. Incompatible con materiales combustibles, orgánicos y agentes reductores fuertes. Irritante. Puede provocar diversos daños a la salud, afecta los riñones, la sangre y el sistema nervioso central así como puede causar daños reproductivos. Se sospecha agente carcinógeno.

Cloruro de sodio:

P.M.: 58.44 g/mol
Temp. Fusión: 804 °C
Temp. Ebullición: 1413 °C
Densidad / SG: 2.16
Solubilidad en agua: 35.7 g / 100 g @ 0 °C
CAS: 7647-14-5

Tetrahidrofurano:

P.M.: 72.11 g/mol
Temp. ebullición: 65-67 °C @ 760 mmg Hg
Temp. Fusión: -108 °C
Temp. Congelación: -17 °C
Densidad: 0.889
CAS: 109-99-9

Producto irritante a los ojos y a las vías respiratorias. Altamente flamable. Se sospecha como agente carcinógeno.

Diclorometano:

P.M.: 84.93 g/mol
Presión de vapor: 73.4 psia
Temp. Ebullición: -23.8 °C
Temp. Fusión: -97.6 °C
CAS: 75-09-2

Producto irritante a los ojos y a las vías respiratorias. Se sospecha como agente carcinógeno. Reacciona violentamente con sodio y metales alcalinos. De igual manera, al entrar en contacto con magnesio se produce una

explosión. Reactivo frente a aluminio y sus aleaciones; forma compuestos de aluminio alquilados, los cuales son flamables en el aire.

Acido 2-(N-morfolin)-etanosulfónico:

P.M.: 195.2 g/mol

pKa = 6.1 @ 25 °C

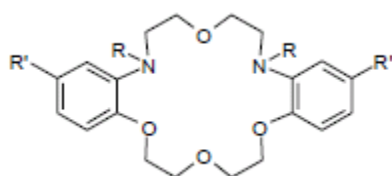
Intervalo de pH útil: 5 - 6.7

Temp. Fusión: 243 °C

CAS: 4432-31-9

Producto irritante a los ojos, a las vías respiratorias y a la piel.

Eter diazadibenzocorona:



	1	2
R'	t-Bu	H
R	H	CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅

IV.1 Preparación de soluciones.

Se prepararon disoluciones de Pb²⁺ en diferentes concentraciones. Para garantizar que el plomo se encontrara en forma del ión hidratado libre se requiere controlar el pH del medio acuoso a fin de hacerlo ligeramente ácido (pH = 5), mediante la sal de MES (pK_a = 6.1). La concentración de esta sal fue 0.02 M; además fue ajustada la fuerza iónica de estas disoluciones usando NaCl 0.1 M. El intervalo de concentraciones de ión plomo que se trabajó va desde 3x10⁻³ M hasta 10⁻⁸ M (2.5 < p([Pb²⁺]) < 8), en el que prácticamente todo el plomo(II) se encuentra presente en disolución acuosa (ver figura . Las disoluciones se prepararon por dilución de una disolución madre de Pb²⁺ 0.01 M.

IV.2 Preparación de las membranas selectivas.

Con el fin de seleccionar la mejor composición de las membranas, se probaron diferentes proporciones de los compuestos involucrados en las mezclas de preparación de las mismas. Todas las membranas, independientemente de las variaciones probadas, fueron adheridas al alambre metálico mediante inmersiones en la mezcla de los compuestos (evaporación del disolvente).

Las disoluciones para la preparación de las membranas se obtuvieron mezclando cantidades apropiadas de los diferentes componentes con un disolvente adecuado (mezcla THF/CH₂Cl₂ 1:1). Las composiciones de las membranas usadas se muestran en la tabla que se presenta a continuación:

Tabla 2 – Composiciones empleadas en la preparación de las membranas selectivas de Pb(II) (% w/w)

	IONOFORO	PLASTIFICANTE	ADITIVO	POLÍMERO	POT
Electrodos A	8.6491	25.2139	12.6528	53.4841	---
Electrodos B	8.6491	25.2139	12.6528	53.4841	
Electrodos C	8.6491	25.2139	12.6528	53.4841	
Electrodos D	5.5841	19.1397	6.2155	69.0608	---
Electrodos D*	2.6779	9.1787	2.9807	66.2380	18.9251
Electrodos G	0.1274	22.9479	0.0659	76.8589	---
Electrodos I1, I2, I5	1.8053	62.0138	1.7287	34.4522	---
Electrodos I3, I4, I6	1.8862	61.1951	0.9215	35.9971	---
Electrodos I7, I8	1.9000	60.3197	0.9282	36.2582	---
Electrodos J1- J4	0.0522	48.7607	0.0255	51.1615	---
Electrodos J5- J8	2.1888	54.9707	1.0693	41.7711	---
Electrodos J9- J12	2.3182	53.7025	2.2849	41.6944	---
Electrodos c2- c4	1.0803	23.3568	0.497	75.0659	

IV.3 Preparación y acondicionamiento de los electrodos selectivos.

Para el diseño de los electrodos se utilizó como conductor metálico alambre de cobre. Este fue lavado con HNO₃ 10% v/v, agua deionizada, y finalmente acetona. Después, el alambre era introducido en una punta de micropipeta de 200 µL, a manera de aislar el resto del alambre de la sección donde se deposita la membrana. Para sellar la unión de la punta con el alambre se utilizó resina epóxica. Las membranas fueron adheridas al metal por recubrimiento directo con la disolución de preparación de membrana, esto es, sumergiendo el alambre repetidas ocasiones en la disolución de la membrana, dejando luego que el disolvente se evaporara gradualmente.

Una vez que la membrana quedó formada, los electrodos modificados fueron puestos en contacto con disoluciones de Pb²⁺ de concentración aprox. 10⁻³ M, o solamente en el amortiguador, a fin de estudiar si la membrana alcanza un equilibrio termodinámico después de estar en contacto por un período de tiempo determinado con estas disoluciones, para lo cual se observó la respuesta del electrodo en función del tiempo de inmersión a temperatura ambiente.

Para evitar interferencias debidas a ruido electromagnético en la señal de respuesta que pueda obtenerse durante las mediciones con las técnicas electroquímicas a emplear en este trabajo, fue propuesta una modificación adicional al electrodo. Esta consta de que, en lugar del alambre de Cu solo sea utilizado un cable coaxial. Una sección del recubrimiento del cable es retirada a fin de dejar el cobre descubierto, sobre el cual se depositará la membrana por igual.

IV.4 Preparación del electrodo de referencia (Ag/AgCl).

El electrodo de referencia utilizado es Ag/AgCl. Se elabora de acuerdo al procedimiento descrito en la literatura (2).

El alambre requerido es de plata, y debe ser lavado con agua deionizada y ácido nítrico concentrado, por al menos una hora. Posteriormente, este alambre es polarizado anódicamente, por media hora, en una solución de NaCl

0.1M de pH 11 – 12 (ajustado con NaOH 6M) bajo una corriente de 5-10 mA. El cátodo debe ser un alambre de platino.

Posteriormente, el alambre de Ag con el recubrimiento formado (AgCl) es puesto en contacto con una solución de NaCl saturado (aprox. 3.5 M). Puede emplearse también KCl, pero por razones que se explicarán posteriormente, se decidió emplear la sal de sodio.

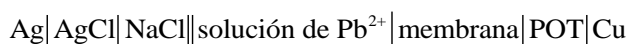
El electrodo de referencia se mantuvo inmerso en una disolución acuosa saturada de NaCl entre periodos de uso.

IV.5 Mediciones de potencial eléctrico (Potenciometría).

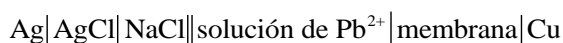
Se echa mano de esta técnica instrumental con fin de corroborar que:

- 1) la membrana se encuentra en equilibrio con la solución,
- 2) las diferentes interfases en el electrodo están definidas,
- 3) el electrodo muestre una respuesta en su potencial eléctrico conforme a la presencia de diferentes concentraciones de plomo, pudiendo correlacionar estos parámetros mediante una curva de comportamiento *Nernstiano*.

La celda electroquímica utilizada para estos experimentos fue¹:



y en el caso de los electrodos donde no se incluyó el POT:

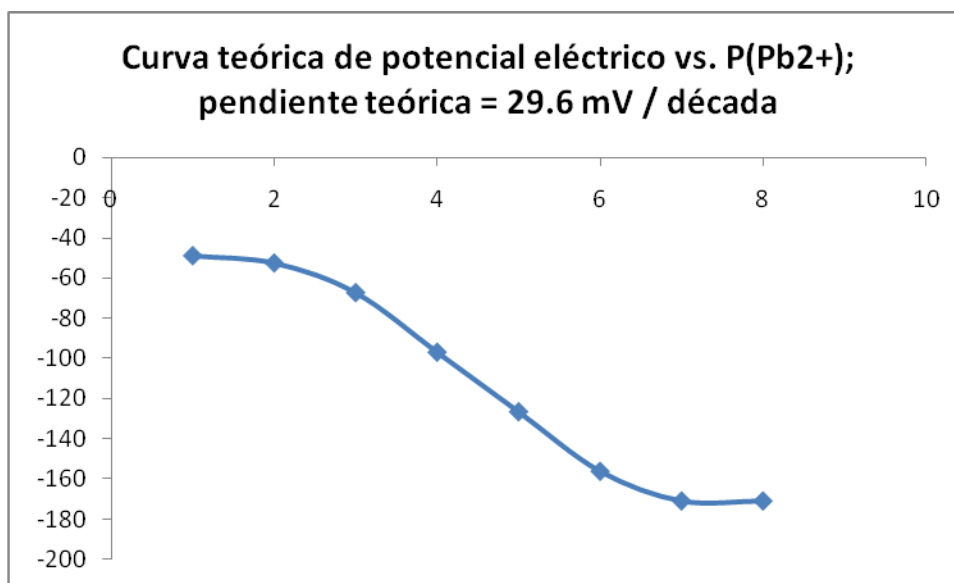


Esta última descripción puede emplearse también para los electrodos donde el POT fue mezclado con todos los elementos de la membrana.

No hay que olvidar que el potencial eléctrico de una celda electroquímica es una propiedad de tipo termodinámica, por lo que en su análisis no se involucra el tiempo en que la respuesta a la presencia del ión se estabiliza, si bien éste es una variable que permite también evaluar el desempeño de un electrodo selectivo de iones. En los experimentos hechos las lecturas eran tomadas a los 2 minutos, tiempo suficiente como para que se estabilizara la medición de la diferencia de potencial en la celda.

¹ Una línea vertical indica una interfase, una línea punteada es una frontera entre líquidos miscibles o una unión líquida y una doble línea vertical señala una separación entre electrolitos en la que el potencial de unión líquida es despreciable para efectos prácticos. (ver ref. 27)

Se espera que la respuesta de los electrodos diseñados se asemeje a la curva mostrada en la figura (). En el eje de las abscisas es representado el cologaritmo de la concentración de Pb(II), mientras que en el de las ordenadas estará el potencial eléctrico. Los valores mostrados en el eje de las ordenadas son de menor importancia, ya que el potencial estándar de la celda electroquímica donde el electrodo selectivo a Pb(II) se encuentre, dependerán del electrodo de referencia utilizado (principalmente) y otros factores.



**Figuras 14 – curva teórica para los electrodos selectivos a Pb(2+).
La pendiente teórica de ésta debe de ser 29.6 mV para ser considerada como nernstiana; si es menor, es subnernstiana, y si es mayor, supernernstiana.**

IV.6 Mediciones de Impedancia Electroquímica.

Para estudiar los diferentes fenómenos que esta técnica instrumental permite, se requiere un intervalo de frecuencias bajo el cual pueda realizarse el análisis. El establecido, de acuerdo a las limitantes del sistema de estudio y el equipo, es de 10^{-1} a 10^6 Hz. El modelo bajo el cual se estudia la celda es conocido como *Potencial de Circuito Abierto* (OCP, por sus siglas en inglés). Este se manipula mediante la amplitud del potencial eléctrico impuesto, la cual teóricamente debe ser muy pequeña a fin de no alterar el sistema. Sin embargo, otra manera con la que se puede minimizar el ruido presente en la señal de respuesta es aumentando la amplitud de la perturbación incidente. La configuración inicial que posee el equipo, con respecto a la magnitud de la

amplitud, es de 10 mV. Las modificaciones fueron hechas aumentando a 50 mV en algunos experimentos, e incluso hasta 100 mV en otros.

La celda electroquímica fue modificada, con respecto a las descritas en el punto anterior, usando ahora un arreglo de tres electrodos que incluye un contraelectrodo.

Las concentraciones de las soluciones utilizadas para estos experimentos fueron 10^{-4} , 3×10^{-5} , 10^{-6} y 10^{-7} M, además del amortiguador sin plomo (blanco).

V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

V.1 Mediciones de potenciometría.

Para establecer si el Pb(II) se encuentra efectivamente en una forma iónica, disuelto en el medio acuoso empleado en los experimentos de este trabajo, se calcularon las solubilidades condicionales en función del pH de la disolución y las abundancias relativas (concentraciones de especies químicas divididas por la concentración total de Pb(II), o fracción en forma del sólido, para el hidróxido de plomo(II)) de las especies químicas esperadas en la misma.

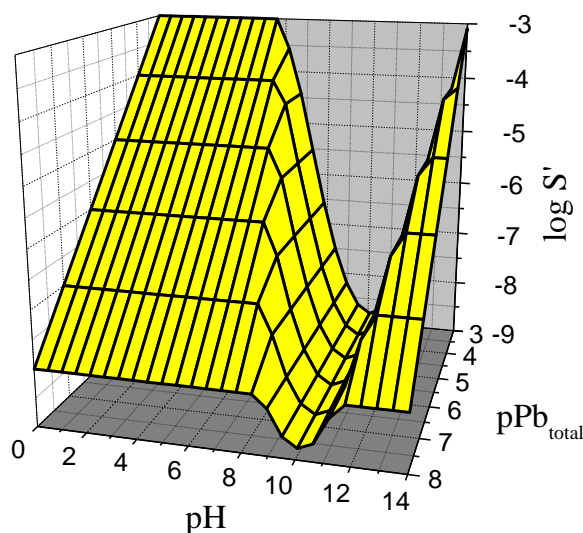


Figura 15. Diagrama logarítmico de solubilidad condicional para Pb(II) en función del pH y de la concentración total de Pb(II), calculado a una concentración total de ion cloruro y fuerza iónica iguales a 0.1 M. Las especies consideradas en el cálculo son las dadas por la base de datos del programa de cálculo de diagramas de equilibrio químico MEDUSA¹.

¹ Derechos reservados por Ignasi Puigdomenech, Real Instituto de Tecnología, Estocolmo, Suecia.
<http://www.kemi.kth.se/medusa>.

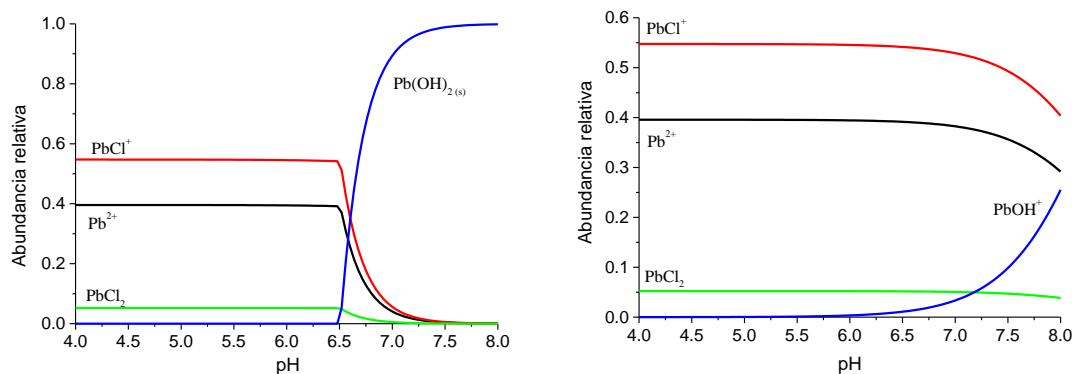


Figura 16. Diagramas de abundancias relativas de las especies químicas del Pb(II) (concentraciones de especies químicas divididas por la concentración total de Pb(II), o fracción en forma del sólido, para el hidróxido de plomo(II)), calculados con el programa MEDUSA (ver figura 31) para una concentración total de ion cloruro de 0.1 M y una concentración total de Pb(II) de 0.1 mM (izquierda) y 0.1 μM (derecha).

En las figuras 31 y 32 se puede observar que el Pb(II) se encuentra en forma iónica prácticamente en todo el intervalo de concentraciones que se estudió en este trabajo.

En la tabla que a continuación se muestra, se reportan los resultados sobre pendiente de la curva de calibración; intervalo de concentraciones donde se considera una tendencia lineal y el límite de detección. Todos ellos corresponden a mediciones hechas por primera ocasión con electrodos secos, salvo los electrodos que se indiquen (previamente acondicionados en soluciones de Pb^{2+} de concentración 0.001 M, aproximadamente, en amortiguador de MES 0.02 M a pH = 5, fijando la fuerza iónica con NaCl 0.1 M. Los experimentos donde se utilizó KCl para ajustar la fuerza iónica de la disolución mostraron que los electrodos preparados presentaban interferencias en la respuesta a la presencia de Pb^{2+} debido al ión K^+ .

Puede observarse en esta tabla que se hace referencia a mediciones de un mismo electrodo por más de un día. Sin embargo, la pendiente a la que se hace referencia en los resultados obtenidos es la obtenida en el primer día de mediciones. Para los electrodos G y H, existieron problemas el día de la primera medición relacionados con el equipo, por lo que no se incluye la pendiente. Aún así, al día siguiente se probó realizar una curva de calibración

nuevamente para estos cuatro electrodos, obteniendo como resultado una respuesta estable, cuya curva se asemeja a una respuesta de tipo Nernstiana (sub, super, o normal).

Haciendo referencia al orden alfabético para los electrodos, puede notarse que no se hace mención de los electrodos E01, E02, F01 y F02. En el caso de estos, la resina epóxica con la que se sella la unión del alambre con la punta (o el cable coaxial) no fue bien mezclada, y por tanto no secó bien. Las lecturas hechas presentaron una gran inestabilidad, por lo que fueron omitidos del análisis.

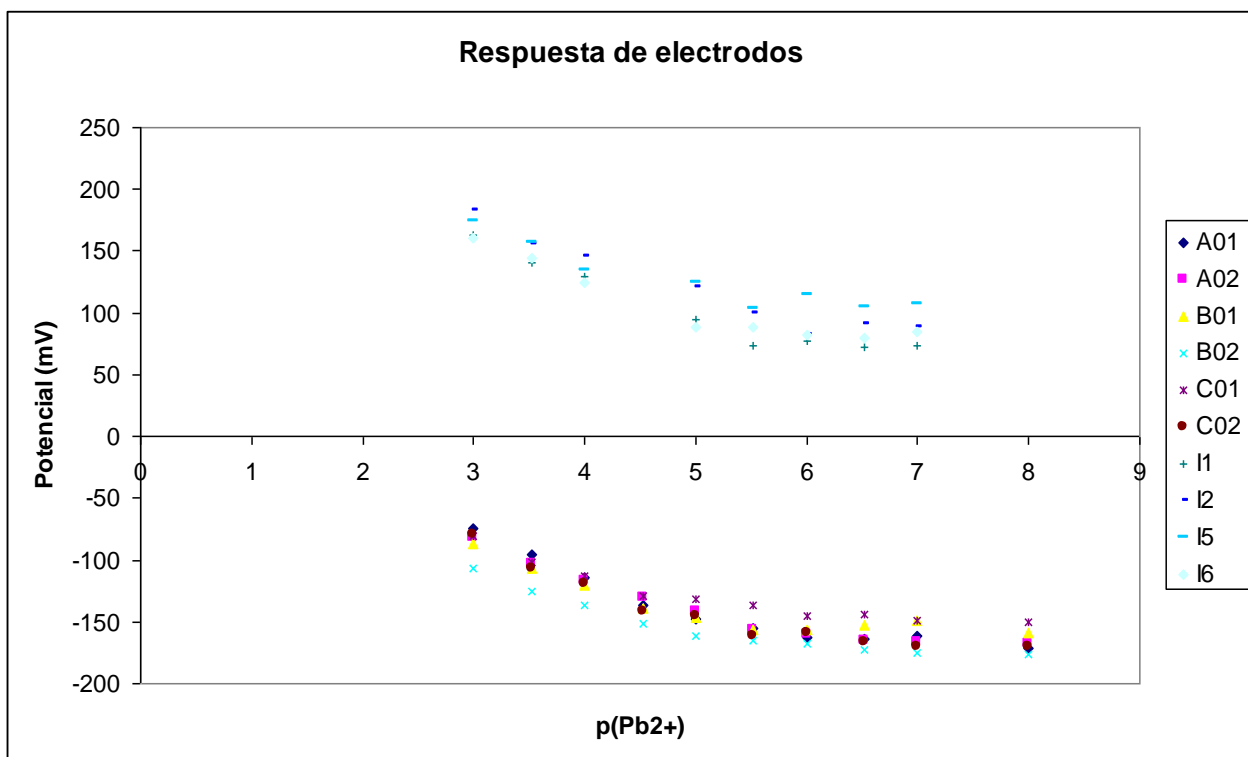
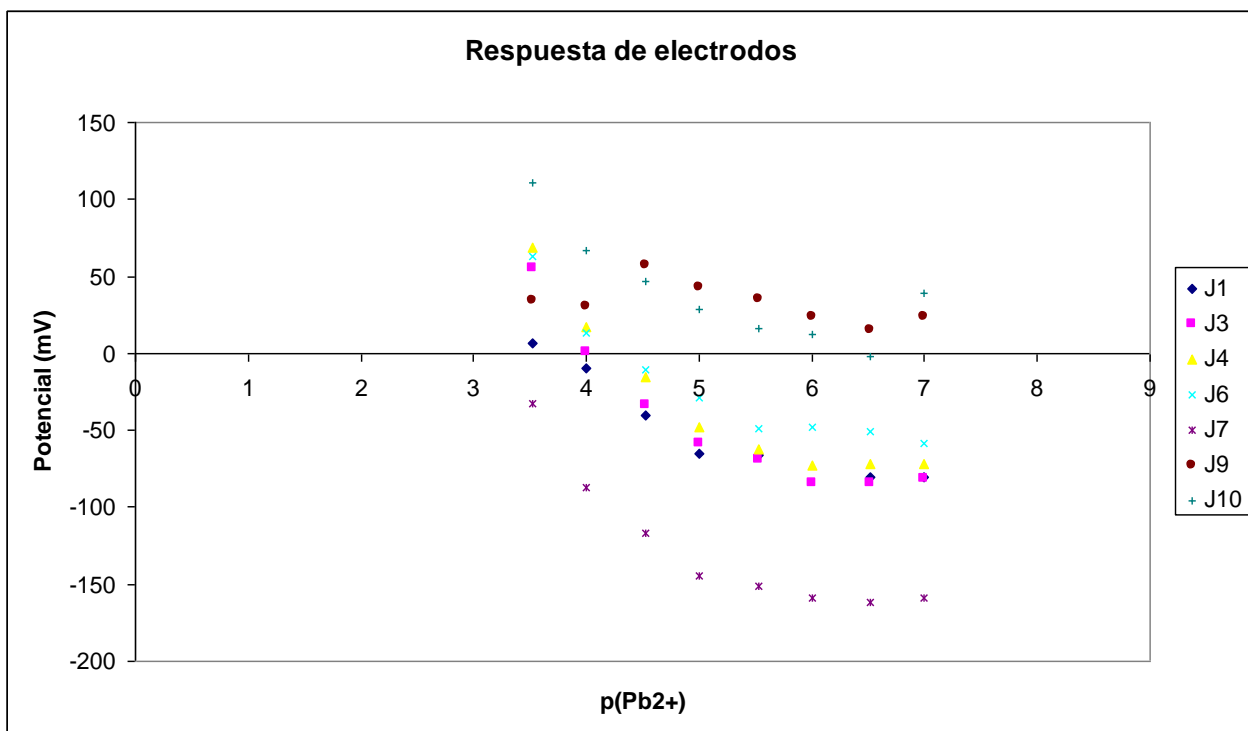
Es importante señalar que los electrodos A02 y B01 fueron los únicos que se acondicionaron en un medio libre de Pb^{2+} , consistiendo sólo en el amortiguador de MES 0.02M a pH = 5, y fuerza iónica 0.1M fijada con NaCl. La siguiente tabla contiene los resultados derivados de las curvas de calibración, tales como la pendiente asociada al segmento lineal, el intervalo que éste último cubre, y el límite de detección. Asimismo, se incluyen los valores del potencial de la celda correspondientes a las diferentes concentraciones en que fueron probados los sensores.

Tabla 3 – Datos obtenidos a partir de la evaluación de electrodos selectivos a Pb^{2+} con diferentes composiciones.

Electrodo	Pendiente (mV /década)	Intervalo lineal de concentracion es (pPb(II))	Límite de detección = 10^{-n} (M); n
A01 (*) (**)	-26.912, -29.877, -23.021	2.53 – 6	6.26, 5.53, 5.78
A02 (*) (**)	-22.745, -22.474, -21.077	2.53 – 6	6.19, 6.26, 5.50
B01 (*) (**)	-24.051, -15.63, -17.375	2.53 – 5.53	6.02, 6.16, 4.68
B02 (*) (**)	-17.857, -26.163	2.53 – 6.53	6.06, 5.02
C01 (**)	-18.269, -28.368, -23.413, - 27.028	2.53 – 5.53	5.77, 5.27, 5.35, 5.15
C02 (**)	-27.201, -28.86, -21.92	2.53 – 6	5.48, 5.82, 5.38
I1 (**)	-34.454, -30.705, -31.192	3 – 5.53	5.53, 4.68, 4.47
I2 (**)	-30.405, -23.137, -23.92	3 – 6	5.80, 5.29, 5.18
I3	---	---	---
I4	---	---	---
I5 (**)	-26.059, -25.972, -24.607	3 – 5.53	5.40, 4.36, 4.46
I6 (**)	-36.356	3 – 5	5.78
I7	-43.919	2.53 – 5.53	5.36
I8 (**)	-61.848, -52.887	2.53 – 5	4.76, 4.78
J1	-35.735	4 – 5	5.21
J2 (*)	---	---	---
J3	-47.133	3 – 5.53	6.57
J4 (**)	-49.406, -35.378	3 – 5.53	5.77, 5.70
J5	-38.587	3- 5.53	5.40
J6 (**)	-44.482	3 – 5.53	5.39
J7 (**)	-49.275	3 – 5	5.35
J8 (*)	---	---	---
J9	---	---	---
J10	-31.483	3 – 6.53	6.06
J11	---	---	---
J12 (*)	---	---	---

(*) Estos electrodos fueron acondicionados.

(**) Estos electrodos respondieron satisfactoriamente por más de un día. El límite de detección fue calculado para cada día.



Figuras 17a y 17b – Curvas de calibración de los electrodos A-C, I y J

Existe otro conjunto de electrodos (c2, c3 y c4) probados de los cuales se discutirá por separado su comportamiento, ya que respondieron a la presencia de plomo en soluciones por casi quince días.

V.2 Mediciones de Impedancia Electroquímica.

Mediante los espectros de impedancia obtenidos de los electrodos estudiados, se hizo un análisis de los fenómenos que podían estar involucrados en la celda electroquímica descrita. Estos espectros fueron ajustados al modelo de circuito equivalente que se muestra en la figura 15:

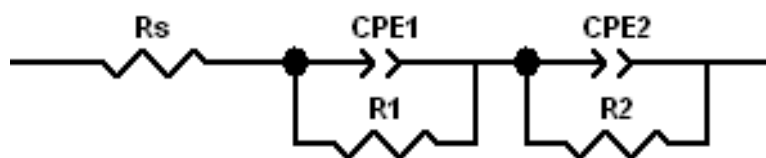


Figura 18 – Circuito equivalente empleado.

En especial los electrodos de los conjuntos I y J, que presentaron una correlación lineal entre el potencial eléctrico y la presencia de plomo respondieron favorablemente al ajuste del circuito equivalente propuesto.

Puede notarse que el circuito equivalente está compuesto por la resistencia de la solución (R_s) y dos pares en serie conformados cada uno por un elemento de fase constante (CPE) y una resistencia (R_i), estos últimos en paralelo. Ya ha sido explicado con anterioridad el por qué de esta representación. En la figura 19 se muestra el ajuste hecho a un espectro mediante el circuito equivalente mencionado.

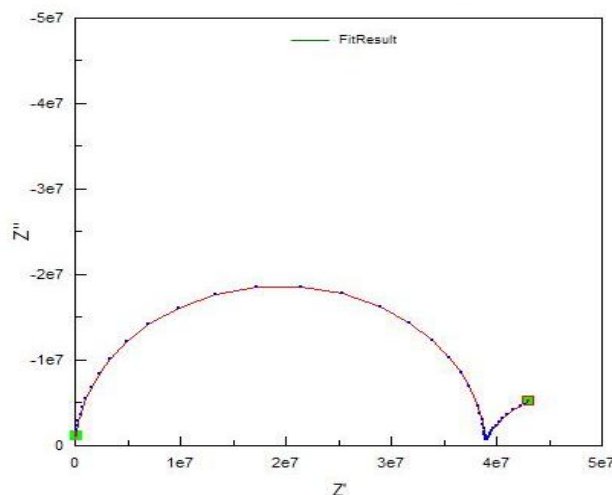


Figura 19 – Ajuste en la representación gráfica de Nyquist para el electrodo I2

Cada semicírculo representa una constante de tiempo. En la figura 19, correspondiente al ajuste del electrodo I2 en solución de Pb^{2+} 10^{-4} M, puede notarse cómo al final del semicírculo grande comienza otro (cabe resaltar que no es una línea recta, lo que estaría representando una difusión de tipo Warburg), que a simple vista, presenta un diámetro menor al primero. Lo anterior justifica el uso del circuito equivalente mostrado en la página anterior, además de que el ajuste obtenido es satisfactorio con respecto al espectro original.

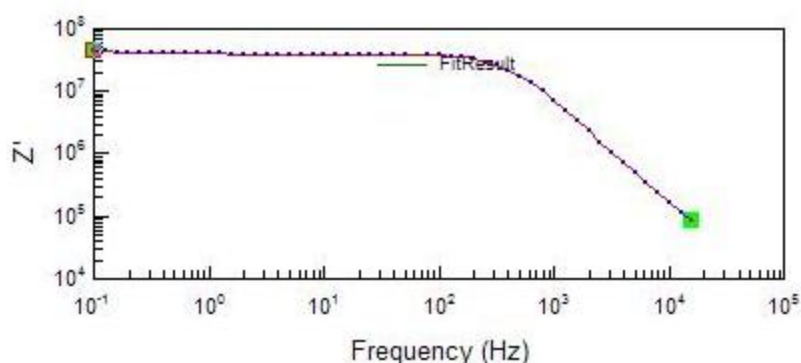


Figura 20a – Ajuste en la representación gráfica de Bode para el electrodo I2, empleando la frecuencia como eje de abscisas y la parte real de la impedancia Z' en el eje de las ordenadas.

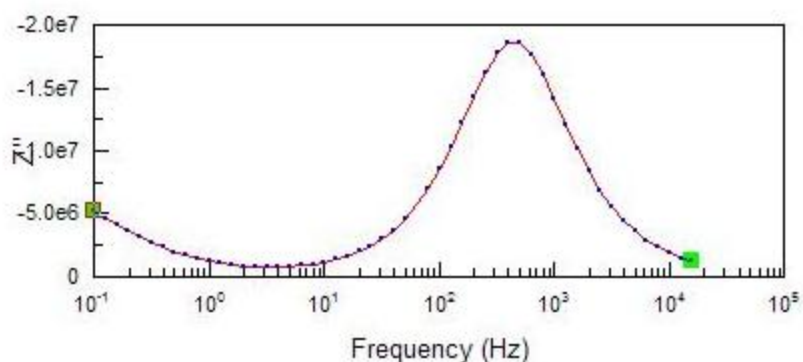


Figura 20b – Ajuste en la representación gráfica de Bode para el electrodo I2, empleando la frecuencia como eje de abscisas y la parte imaginaria de la impedancia Z'' en el eje de las ordenadas.

Para poder realizar el ajuste deseado a los espectros obtenidos, se debe evaluar el espectro obtenido del electrodo estudiado. Como se ve en la figura 19, la primera resistencia corresponde a la resistencia de la solución;

visualmente, en la figura 19, puede fijarse un valor cercano a cero, comparándola con la magnitud de la 1er resistencia en paralelo (la cual corresponde al diámetro del primer semicírculo, que es suficientemente grande).

Por igual, los valores de las resistencias R_1 y R_2 deben ser estimados a partir del espectro experimental. Por ejemplo, de la figura 19 puede estimarse un valor aproximado para R_1 de casi $4 \times 10^7 \Omega$ usando el programa de tratamiento de datos mencionado.

V.3 Estimación de los límites de detección.

En el apartado II.6 se comentó sobre la estimación de los límites de detección de los electrodos selectivos que ha permitido el uso de la Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. En la tabla 3 son enlistados los límites de detección que poseen los electrodos cuya respuesta fue de tipo nernstiana (sub, super o normal), empleando como técnica de análisis la potenciometría. El límite de detección más bajo que se pudo alcanzar fue para concentraciones de $10^{-6.57}$ M, en el caso del electrodo J3.

A continuación se muestra la mejora que puede obtenerse en los límites de detección utilizando la espectroscopia de impedancia. El electrodo I1 mostró una respuesta de tipo Nernstiana por al menos 3 días. El límite de detección calculado a partir de las mediciones de potenciometría, fue disminuyendo de la siguiente manera: para el primer día, fue de $10^{-5.53}$ M, el segundo de $10^{-4.68}$ M, y el tercero de $10^{-4.47}$ M. Al finalizar las mediciones potenciométricas del primer día, fueron llevadas a cabo las mediciones de Impedancia. Una vez obtenidos los espectros de este electrodo, fueron ajustados al circuito equivalente mostrado en la figura 18, buscando un parámetro de mayor sensibilidad que pueda “mejorar” el límite de detección. En este caso la magnitud del elemento de fase constante, es decir CPE-T, fue el elemento que permitió la mejora, alcanzando un límite de detección de 10^{-7} M. Este fenómeno es asociado a la capacitancia formada en la interfase de la membrana con la solución acuosa. Dicha correlación pudo ser establecida en los electrodos I1, como se muestra a continuación:

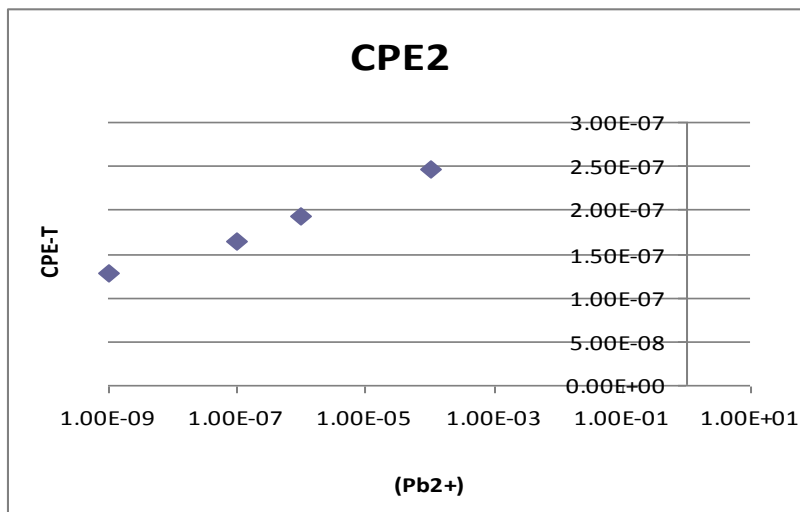


Figura 21 – Correlación gráfica entre la concentración de Pb²⁺ y el CPE-T para el electrodo I1.

En la gráfica puede notarse que hay un valor de concentración más bajo, del orden 10⁻⁹ M. Sin embargo, este valor corresponde al blanco utilizado, es decir, el amortiguador con la sal para fijar la fuerza iónica, y en ausencia del analito de interés.

Un análisis similar se aplicó a otros electrodos del conjunto I, en específico a los electrodos I2, e I8.

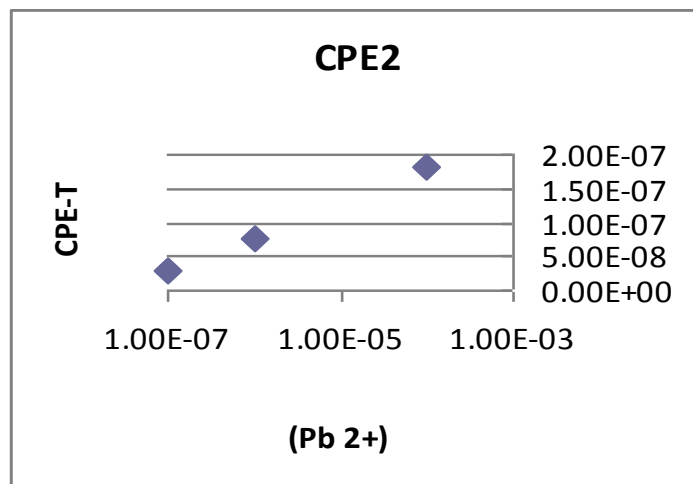


Figura 22 a – Correlación gráfica entre la concentración de Pb²⁺ y el CPE-T para el electrodos I2.

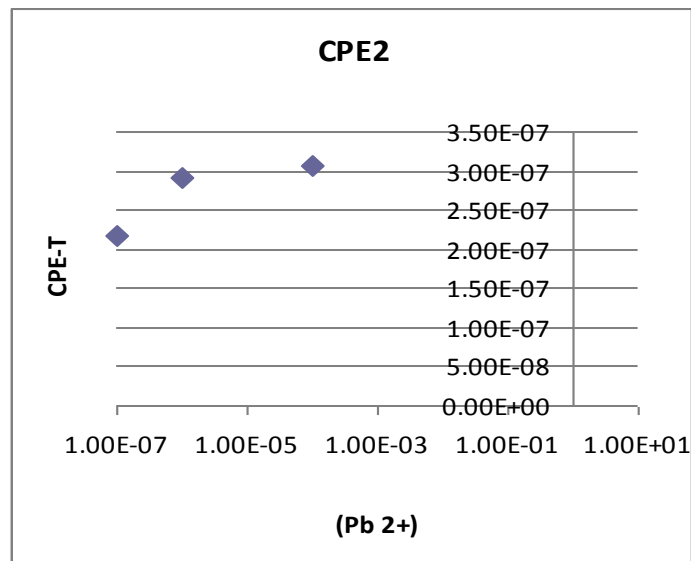


Figura 22 b – Correlación gráfica entre la concentración de Pb^{2+} y el CPE-T para el electrodo I8.

V.4 Influencia del plastificante y el acarreador en la membrana.

Uno de los primeros efectos notados en cuanto a la cantidad de acarreador en la membrana, es que si en éstas la concentración del acarreador es alta, absorberán Pb^{2+} con mayor rapidez, hasta que el electrodo no presente respuesta alguna a las diferentes concentraciones de plomo que puedan presentarse. Esto fue notado con los electrodos J2, J8 y J12, los cuales fueron puestos en acondicionamiento en el amortiguador con la sal de Pb^{2+} utilizada durante varios días. Ni siquiera el primer día estos electrodos respondieron al ser hechas las mediciones potenciométricas. Estos tres electrodos sólo difieren en una proporción mayor en cuanto a la cantidad añadida del acarreador y la sal hidrofóbica se refiere. En estos dispositivos la cantidad de plastificante fue similar para los tres (aprox. 50% w/w).

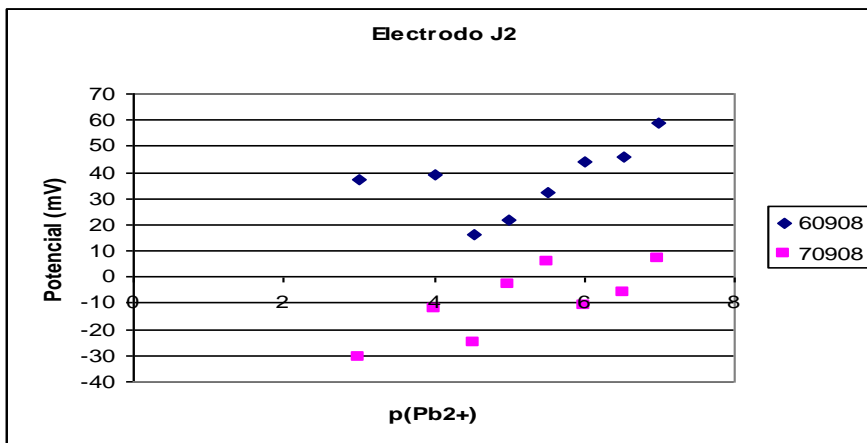


Figura 23a – Respuesta del electrodo J2 (acondicionado) empleando potenciometría, representada mediante Potencial vs. P(Pb²⁺).

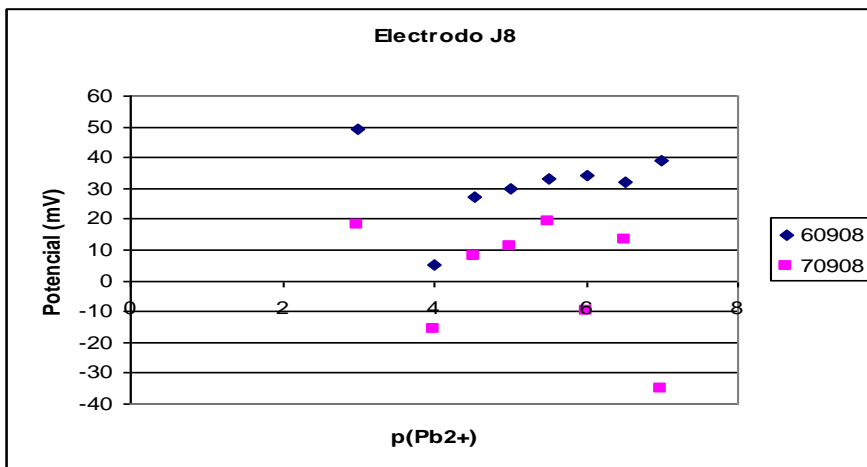


Figura 23b – Respuesta del electrodo J8 (acondicionado) empleando potenciometría, representada mediante Potencial vs. P(Pb²⁺).

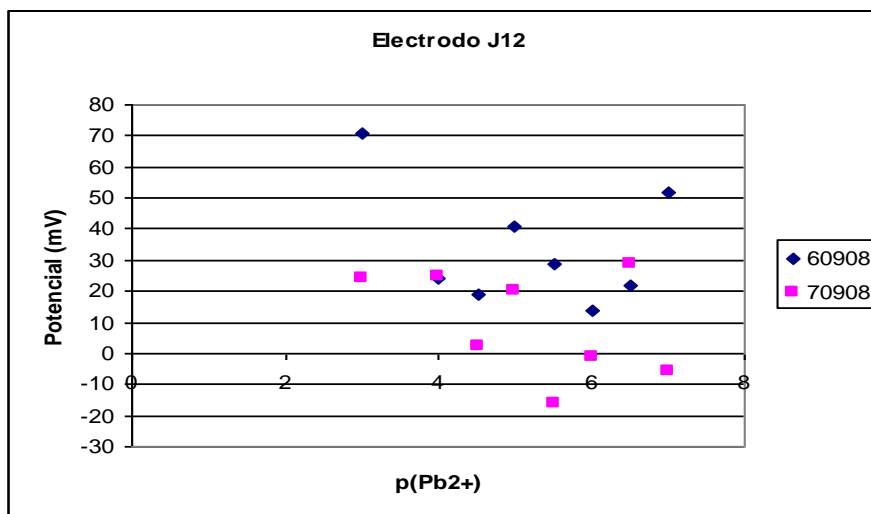


Figura 23c – Respuesta del electrodo J12 (acondicionado) empleando potenciometría, representada mediante Potencial vs. P(Pb²⁺).

Por otra parte, vale la pena observar el comportamiento de los electrodos I5 e I8, donde fueron empleadas diferentes cantidades del acarreador. Para el I5 el acarreador se encontraba en la membrana en una proporción de 1.8053 % w/w, mientras que en el I8 lo estaba en 1.9 % w/w. En estas proporciones el acarreador permitió el funcionamiento del electrodo por más de un día. Sin embargo, puede también observarse cómo la sección de interferencia se desplaza hacia arriba conforme los días en que se realizan las mediciones, además de presentar una mayor dispersión en los datos experimentales en el caso de I5. Puede entonces concluirse que hay una cantidad óptima del acarreador, definida entre este intervalo, con la cual se puede controlar tanto el desplazamiento de la sección de interferencia (y con ello mantener un límite de detección durante más tiempo), como la precisión sobre los datos experimentales que se obtengan.

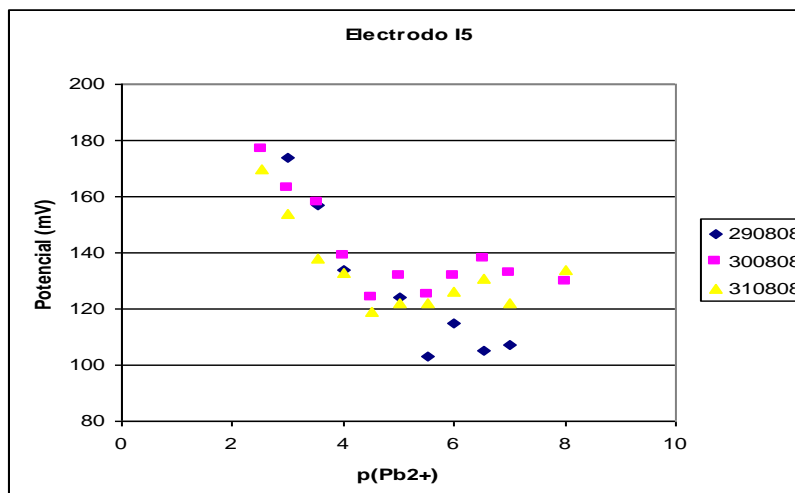


Figura 24a – Respuesta del electrodo I5 empleando potenciometría, representada mediante Potencial vs. $P(Pb^{2+})$.

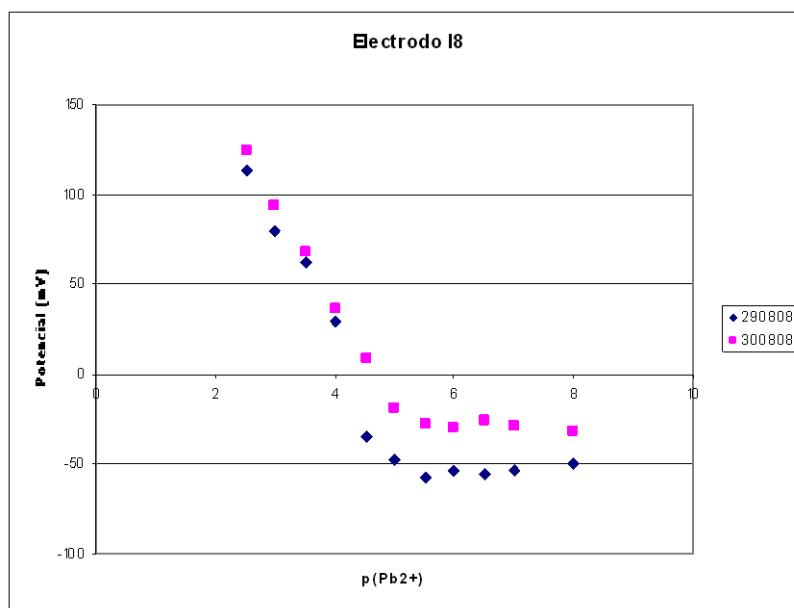


Figura 24b– Respuesta del electrodo I8 empleando potenciometría, representada mediante Potencial vs. $P(Pb^{2+})$.

En pruebas previas sobre las concentraciones de los diferentes compuestos en la membrana, se encontró que membranas con acarreador presente en 0.405 % w/w y plastificante en **0.497%** w/w se observó cómo la primer medición, la de concentración más baja, presenta un potencial determinado para disminuir drásticamente a una zona de interferencia (ver **figs.24a y 24b**). Conforme mediciones posteriores fueron hechas, la solución de concentración más baja fue adecuándose a la recta de interferencia. Comparativamente contra los electodos I1 e I2, esto puede deberse a que la proporción de plastificante es casi de la mitad empleada en éstos. Asimismo, puede notarse cómo la línea de interferencia se desplaza hacia abajo (o se mantiene más estable), a diferencia de los electodos I, donde el límite de detección se ve disminuido dado el desplazamiento hacia arriba en la gráfica de potencial eléctrico vs. $p(Pb^{2+})$. Esto también se debe a que el plastificante se encuentra en menor proporción, con lo que se limita la disolución de la membrana misma (el plastificante en ocasiones se comporta como disolvente al interior de la membrana, dependiendo el tipo de molécula), así como la penetración del plomo al interior de ésta, y por consecuencia el agotamiento del acarreador.

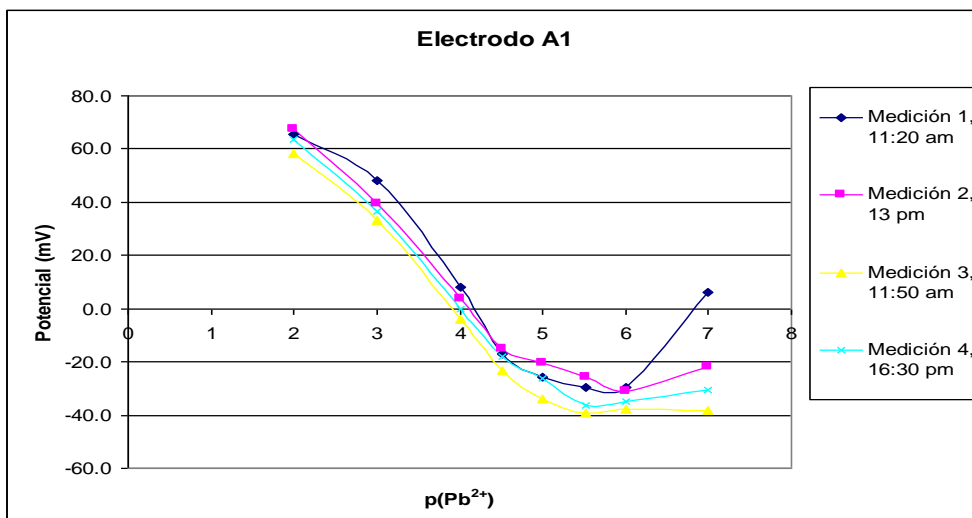


Figura 25a – Respuesta del electrodo c2 con 0.497% w/w de plastificante, representada mediante Potencial vs. P(Pb²⁺).

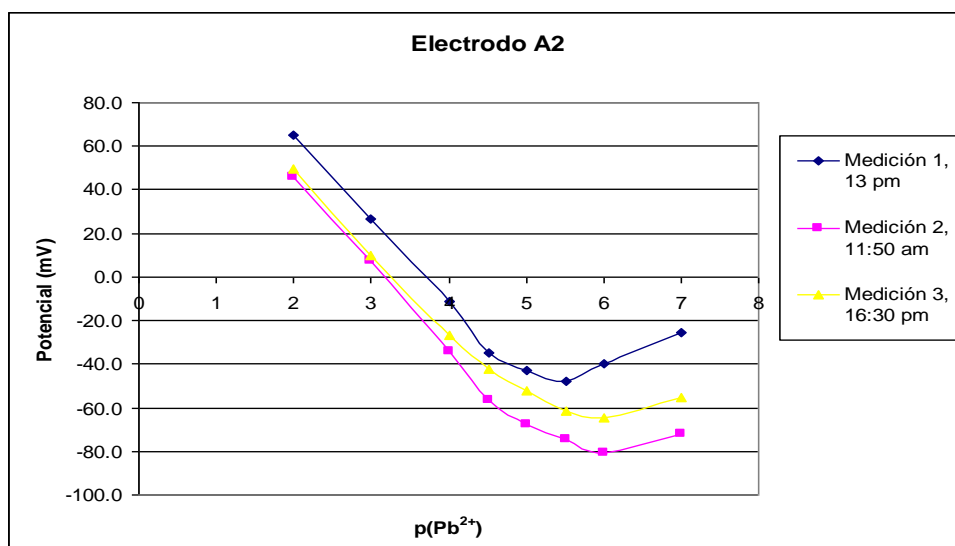


Figura 25b – Respuesta del electrodo c3 con 0.497% w/w de plastificante, representada mediante Potencial vs. P(Pb²⁺).

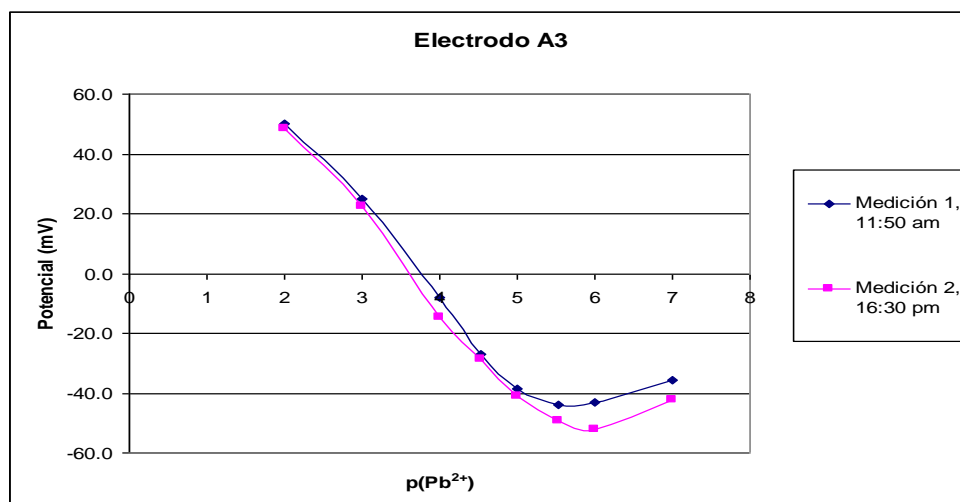


Figura 25c – Respuesta del electrodo c4 con 0.497% w/w de plastificante, representada mediante Potencial vs. $P(\text{Pb}^{2+})$.

Por último, entre las repercusiones que presentan las proporciones de estos compuestos en la membrana, en uno de los primeros experimentos donde se logró obtener respuestas estables en lo que a la composición se refería (electrodos c2, c3 y c4, ver tabla 2), el plastificante se encontraba en una cantidad del 23 % w/w, mientras que el acarreador se encontraba en 1.1 % w/w. Esto permitió que los dispositivos diseñados operaran con límites de detección similares a los más bajos reportados en este documento (ver tabla 3). Por otra parte, estos límites permanecieron casi constantes por más de quince días. Esto se verificó realizando curvas de calibración diarias para dichos electrodos.

Se puede entonces afirmar que el plastificante desempeña un papel crucial en el funcionamiento de la membrana en cuanto al transporte del ión se refiere. Para los experimentos de mayor estabilidad en el tiempo, la cantidad de plastificante añadida era del 23%, siguiéndole la de 34% (electrodos c2, c3 y c4, **figs. 25a, 25b y 25c**) y con 62% en los I1 e I2, donde la curva de interferencia se desplaza rápidamente además de reducirse el límite de detección en menor tiempo (2 a 3 días).

V.5 Tratamiento estadístico de los electrodos evaluados mediante Potenciometría.

El fin de esta evaluación es establecer si existen diferencias entre las mediciones obtenidas mediante potenciometría realizadas a cada uno de los diferentes electrodos que respondieron a la presencia del ión Pb^{2+} (ver **figuras 17a y 17b**). Para ello, las respuestas de dos electrodos fueron comparadas utilizando la prueba estadística “t”, con un límite de confianza del 95%, sobre los diferentes ajustes lineales hechos para establecer una correlación entre el potencial y la concentración de plomo.

Las condiciones para este análisis comparativo fueron establecer un intervalo de concentración similar para todos los electrodos, el cual se estableció desde 3×10^{-3} M hasta 10^{-6} M. (en la tabla 3 se encuentran reportados los intervalos de medición lineales para cada uno de los electrodos, los cuales, puede notarse, difieren en algunos de los dispositivos. Por lo mismo, las pendientes calculadas para este procedimiento diferirán de las incluidas en la tabla referida); la otra es que sólo se hará la comparación entre electrodos al interior de una composición. Este proceso se aplicará tanto a la pendiente y ordenada al origen calculadas.

El procedimiento requerido para poder decidir si existe diferencia entre los electrodos es descrito a continuación, tomando como referencia los electrodos A01 y A02.

Electrodos A01 y A02

Se calculan la pendiente y la ordenada al origen de la regresión lineal ($y=mx+b$) con la que se definió la curva de calibración de cada uno de estos electrodos, además del coeficiente de correlación de la regresión. Después se requiere de la desviación estándar para los dos parámetros que describen la línea recta. Por último, se obtiene la dispersión de los valores de potencial (y). Todos estos valores son mostrados en la tabla 4.

Tabla 4 – Cálculos sobre las regresiones lineales para los electrodos A.
m corresponde a la pendiente asociada a la regresión lineal de cada electrodo.
b es asociada a la ordenada al origen de la regresión lineal de cada electrodo.
S_m y *S_b* corresponden a las desviaciones estándar de los parámetros anteriores
 de las regresiones aplicadas. *r*² es el coeficiente de correlación entre los datos
 de cada electrodo.

	A01	A02
m (mV/década)	-29.732	-26.0228
b (mV)	7.3752	-2.6422
S_m (mV / década)	2.6527	1.6481
S_b (mV)	12.2539	7.6133
r²	0.9617	0.9803
SE(y)	7.0188	4.3609

Posteriormente se comparan las pendientes y las ordenadas mediante la prueba estadística “t” por parejas, con un límite de confianza del 95%. El número de muestras (o mediciones) es de 14. La t reportada en tablas para estas condiciones es 2.1788. Las t obtenidas son:

Para la pendiente: $t = 0.5952$

Para la ordenada: $t = 3.0019$

La hipótesis nula es que el parámetro comparado no difiere para cada electrodo. La propuesta es que sí presentan diferencias. Hay que recordar que si $t_{\text{calc}} > t_{\text{tablas}}$, la hipótesis nula es rechazada.

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo de t, dependiendo del parámetro a comparar (pendiente u ordenada), se muestran a continuación. Para la pendiente *m*:

$$t = \frac{m_2 - m_1}{\sigma_{m(\text{ponderada})}} \quad \dots\dots\dots \text{Ec. 31}$$

$$\sigma_{m(\text{ponderada})} = \sqrt{\sigma_{m1}^2 + \sigma_{m2}^2} \quad \dots\dots\dots \text{Ec. 32;}$$

y para la ordenada al origen:

$$t = \frac{b_2 - b_1}{\sigma_b} \quad \dots\dots\dots \text{Ec. 33}$$

Puede entonces concluirse, para los electrodos A, que las pendientes de ambos no difieren en comportamiento, pero sí en la ordenada, es decir, la relación que existe entre la diferencia de potencial eléctrico y el logaritmo de la concentración de Pb(II) es similar para ambos electrodos. Sin embargo, por situaciones atribuibles al diseño de los electrodos (las membranas no son idénticas, ya que, por ejemplo, una puede tener un mayor contenido de agua que la otra, o la distribución espacial de los componentes puede ser distinta en ambos casos por efecto de diferencias en la evaporación del disolvente), las curvas de calibración de dos electrodos pueden dar valores de potencial distintos. Todo lo anterior puede ser visto claramente en las figuras 14a y 14b, que muestran los diferentes electrodos probados en este trabajo. Con esto, resulta ahora más claro entender por qué aún los electrodos comerciales requieren calibración constante. Aún entre productos de similares características pueden existir diferencias que no permitan la reproducción de las lecturas de potencial asociadas a la concentración del ión cuantificado.

Al comparar todos los valores calculados, con el de tablas que es $t = 2.1788$, se puede afirmar que no existe diferencia en los parámetros de los ajustes realizados para electrodos con una misma composición (ver **Anexo II**). Así es posible aseverar que la respuesta de los electrodos cuya membrana de composición similar, no presenta diferencias significativas entre sí.

V.6 Validación de los resultados experimentales de Espectroscopia de Impedancia.

En este apartado es mostrado cómo, mediante la transformada de Kramers-Kronig fueron validados los espectros de impedancia obtenidos. Con esta metodología lo que se pretende demostrar básicamente es que los espectros de las mediciones hechas sean la respuesta de un sistema que se encuentra en un régimen estacionario con respecto al tiempo.

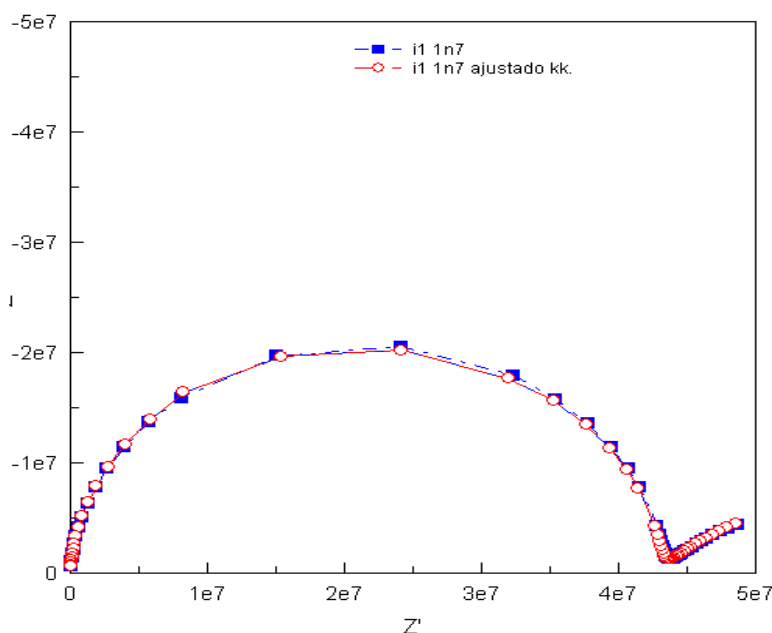


Figura 26 – Espectros del electrodo I1 en la representación de Nyquist . I1 1n7 representa el espectro de la solución de concentración 10^{-7} de Pb(II). I1 1n7 ajustado representa el espectro de la misma solución ajustado al circuito equivalente de la figura 15.

El electrodo I1, de acuerdo al circuito con que fue ajustado, mostró una correlación entre el CPE-T y las diferentes concentraciones de plomo con que fue evaluado mediante EIS (**Fig. 26**). De acuerdo a lo que se obtuvo después de aplicar la transformada Kramers-Kronig al espectro obtenido, puede establecerse que la respuesta de este electrodo no fue afectada por señales interferentes, además de que ésta no dependía del paso del tiempo.

Los diagramas de Bode para este electrodo se muestran a continuación (**Fig. 27**):

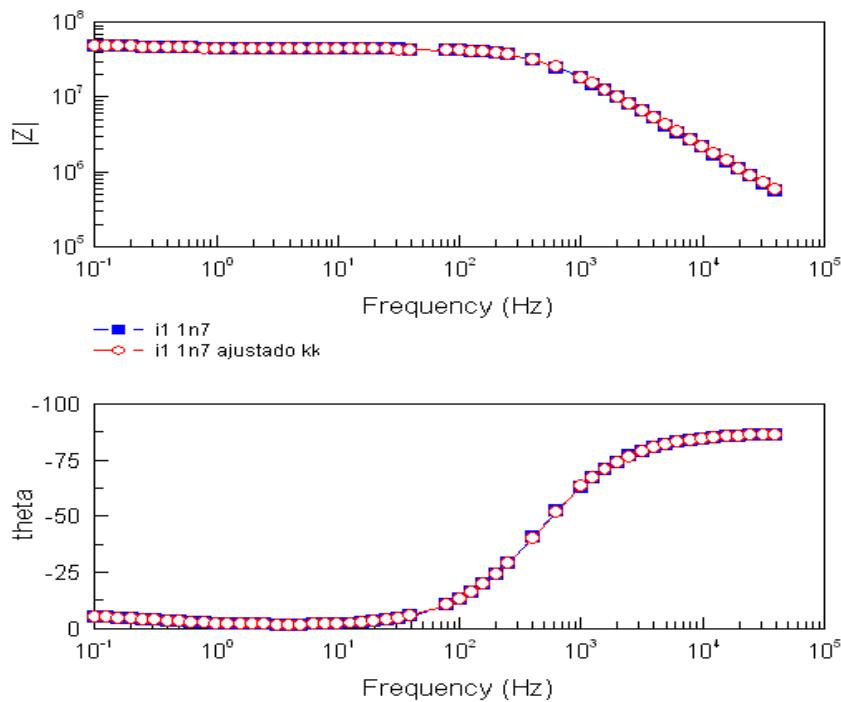


Figura 27 – Espectros del electrodo I1 en la representación de Bode. I1 1n7 representa el espectro de la solución de concentración 10^{-7} de Pb(II). I1 1n7 ajustado representa el espectro de la misma solución ajustado al circuito equivalente de la figura 15.

Estos diagramas (**Fig. 27**) corresponden al electrodo I1 en contacto con el amortiguador, y en ausencia de plomo.

El siguiente gráfico (**Fig. 28**) representa el comportamiento del electrodo I1 en contacto con las diferentes soluciones. Este electrodo fue uno de los que presentaron una correlación entre la capacitancia y la concentración de plomo en las soluciones, por lo que se muestran los espectros que fueron obtenidos al realizar las transformadas Kramers-Kronig para cada uno de ellos. Puede extraerse de estos espectros que el comportamiento de la membrana sí presenta selectividad frente al plomo, ya que en ausencia del ión, las especies se acumulan en la interfase membrana/solución. De lo anterior, es de esperarse que la resistencia de la membrana sea mucho mayor. Conforme la concentración del plomo aumenta, dicha resistencia disminuye, dado que se establece una corriente iónica generada por el transporte del Pb^{2+} con el acarreador.

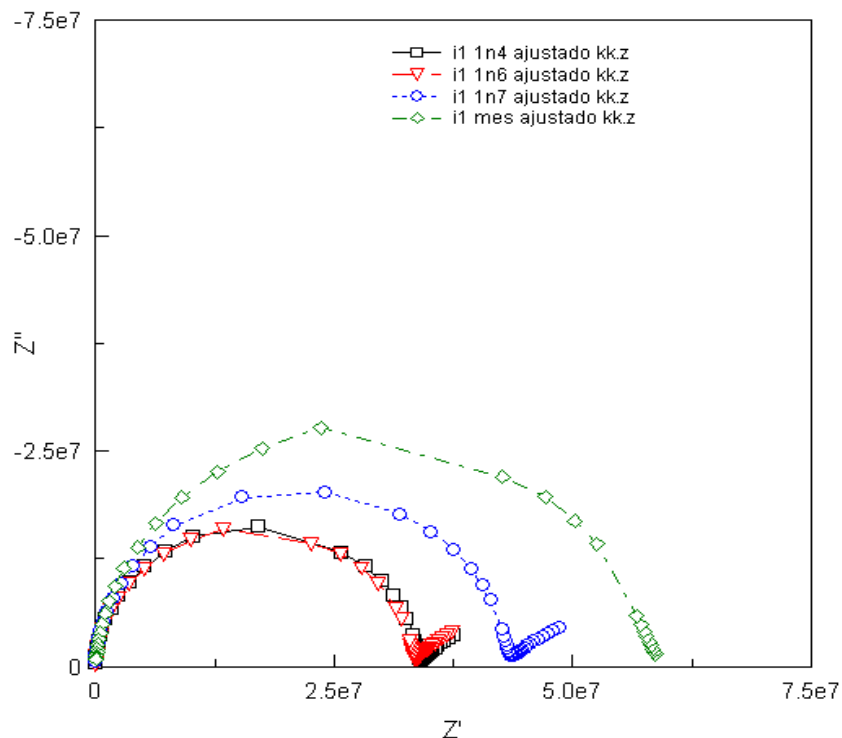


Figura 28 – Espectros del electrodo I1 en soluciones de Pb^{2+} : 10^{-4} M, 10^{-6} M, 10^{-7} M y en amortiguador de MES, en la representación de Nyquist.

I1 1n7 ajustado kk representa la transformada K-K para el espectro ***I1 1n7 ajustado***(10^{-7})

I1 1n6 ajustado kk representa la transformada K-K para el espectro ***I1 1n6 ajustado***(10^{-6})

I1 1n4 ajustado kk representa la transformada K-K para el espectro ***I1 1n4 ajustado***(10^{-4})

I1 mes ajustado kk representa la transformada K-K para el espectro ***I1 mes ajustado***(MES)

Sin embargo, en otros electrodos fue notado que las mediciones hechas a baja frecuencia no eran representativas de los fenómenos que estuvieran ocurriendo al interior de la celda electroquímica. Tal fue el caso del electrodo I2, cuyos espectros originales (I2-1N6) y modificados (I2-1N6 kk) con la transformada Kramers-Kronig se presentan a continuación (**Fig. 29**):

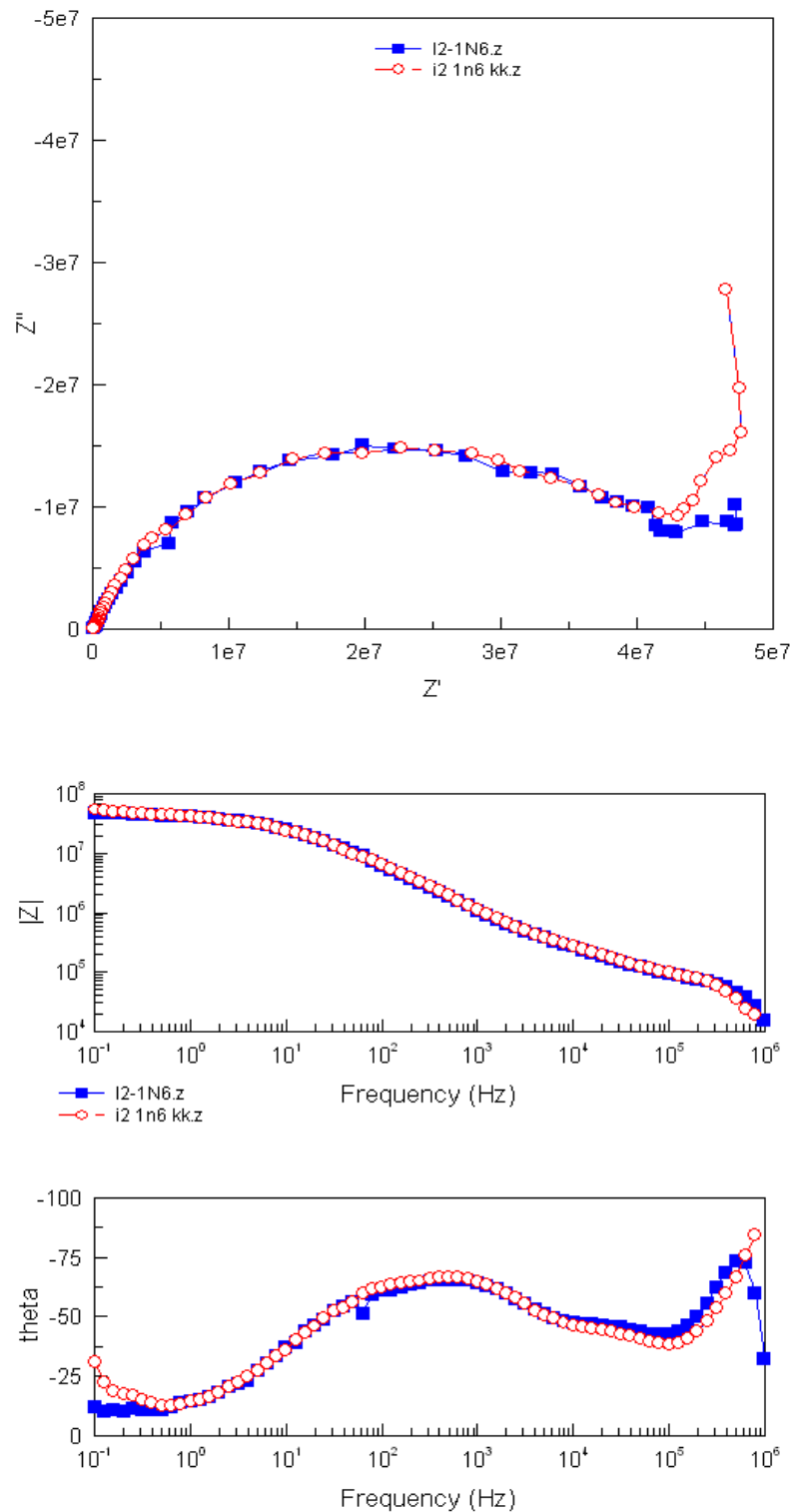


Figura 29 – Espectros del electrodo I2.
En ellos se aprecia la interferencia en frecuencias bajas y altas.
I2 -1N6 corresponde al espectro original de la solución de Pb(II) 10^{-6} M
I2 -1N6 kk corresponde al ajuste con la transformada K-K de la solución de Pb(II) 10^{-6} M

VI. CONCLUSIONES

En este trabajo se sentaron las bases de diseño de un sensor potenciométrico selectivo a Pb(II), basado en el uso de una membrana selectiva. El acarreador y el plastificante utilizados para prepararla juegan un papel importante en el desempeño de la misma, es decir, tanto en su selectividad al ión primario y como para garantizar su estabilidad, evitando posibles interferencias debidas a otras especies químicas.

Un problema presente a lo largo de todo el desarrollo experimental fue definir la geometría de la membrana y su espesor. Evidentemente esto limita la información que pueda obtenerse del sistema estudiado. La membrana, al ser “adherida” al metal mediante inmersiones en una mezcla, resulta distribuirse de forma no homogénea a lo largo de la superficie de contacto, por lo que en algunas partes puede existir algún compuesto en exceso, o viceversa. Lo último se traduce a la obtención de datos experimentales con mayor dispersión. También se buscó trabajar con membranas de cierto grosor, lo cual era determinado simplemente por el número de veces que el alambre de metal era sumergido en la mezcla. Hoy en día, la deposición de la membrana sobre la superficie de contacto se hace en un electrodo cuya superficie se encuentra mejor definida. El volumen de la mezcla de la membrana es también mucho menor. Con esto se han obtenido lecturas cuya estabilidad es mayor, y mucho más clara. Así será posible caracterizar con mayor detalle y facilidad los parámetros de transporte y termodinámicos que describan al electrodo modificado, tales como constante dieléctrica, permeabilidad de la membrana, etc., todo esto teniendo una geometría bien definida.

Es importante remarcar que los límites de detección han sido mejorados empleando el dispositivo como sensor impedimétrico, alcanzando lecturas para la concentración de la especie monitoreada del orden de 10^{-7} M, y manteniéndolos constantes por mayor tiempo.

Por otro lado, es claro que el plastificante juega un papel importante al interior de la membrana, en cuanto al transporte del ión se refiere. En sí, el plastificante tiene una importancia mayor al ser el que favorece la consistencia y uniformidad en la membrana, la correcta dispersión del acarreador dentro de la misma. Es por esto que las variaciones en proporción de este compuesto recibieron un énfasis especial en este trabajo. Una discusión más profunda sobre los plastificantes empleados en la tecnología de membranas es hecha por Catrall et. al **(3)**.

Con respecto a las técnicas instrumentales de las cuales se echó mano en esta investigación, la potenciometría resultó de utilidad para determinar, sin necesidad de una instrumentación más elaborada, el tiempo en que los fenómenos que toman lugar en la membrana selectiva alcanzan un estado estacionario. Por otra parte se pudieron identificar interferencias asociadas al funcionamiento del electrodo selectivo, dado su carácter de electrodo de alambre recubierto, lo que permitió llevar a cabo correcciones a su construcción. En un principio, el electrodo selectivo era simplemente un alambre de cobre, al cual se le añadía la membrana como ha sido explicado anteriormente. Al notar las interferencias (traducidas en variaciones de potencial en el equipo utilizado) en ausencia de otras fuentes de radiación electromagnética, se propuso utilizar un cable coaxial para eliminar el ruido en las mediciones debido a la inducción electromagnética presente por la alta resistencia de los electrodos construidos. El recubrimiento de este cable funciona como una jaula de Faraday, con lo que se elimina la interferencia de otras señales eléctricas ambientales. En cuanto al límite de detección alcanzado para los electrodos diseñados, se puede aseverar que su valor está alrededor de $10^{-5.5}$ M a $10^{-6.5}$ M, dependiendo en gran parte de las variaciones en la concentración de los compuestos integrantes de la membrana.

Ya controlado el potencial de la celda electroquímica estudiada, la caracterización mediante EIS puede realizarse con mayor facilidad. Aun cuando la validación de los espectros experimentales, mediante la transformada K-K, mostraban desviaciones en frecuencias altas y bajas, puede entenderse que estos fenómenos van asociados a la instrumentación de la EIS (cableado, límites de operación del potencióstato, etc.), y por tanto ser descartados en la interpretación de los resultados para su posterior ajuste al

circuito equivalente. La EIS puede resultar atractiva como técnica para mejorar la detección en estos electrodos selectivos, ya que puede correlacionarse el valor de un parámetro de la celda electroquímica (en este trabajo, el elemento de fase constante asociado a la interfase membrana-solución) con la concentración del ion principal.

En cuanto a la selectividad, se ha hecho mención de la interferencia que presenta el ión K^+ , si bien no se calculó el coeficiente de selectividad correspondiente por no formar parte del interés primordial de este trabajo.

En este documento se presentan resultados de algunos estudios sobre los fundamentos del funcionamiento de un electrodo selectivo de ión $Pb(II)$ de contacto sólido. Sin embargo para determinar la viabilidad de comercialización de estos dispositivos es necesario todavía estudiar, por ejemplo, si los reactivos empleados en esta investigación pueden resultar aplicables a una producción en serie, o si su fabricación puede optimizarse para miniaturizar los electrodos, entre otros aspectos.

En la actualidad, países como Estados Unidos han desarrollado documentos donde se encuentra plasmado el compromiso que se tiene con el avance de tecnologías ya conocidas y otras emergentes (2020). En la reseña realizada por Catrall et al. (3), puede notarse un cronograma donde se ilustra el avance científico, y después de aplicación, que ha sido logrado con respecto a las membranas de inclusión polimérica.

Dada la situación que apremia en la actualidad al ahorro de recursos energéticos, técnicas de análisis instrumental como las empleadas aquí resultan de mayor atractivo a otras existentes, alcanzando niveles de detección similares y requiriendo instrumentación de menores dimensiones y dificultad operativa.

VII. ANEXOS

ANEXO I – Valores experimentales de las mediciones potenciométricas.

(Pb ²⁺)	p(Pb ²⁺)	A01	A02	B01	B02	C01	C02	I1	I2	I5	I6
1.00E-08	8	-171	-168	-159	-176	-150	-170				
1.00E-07	7	-161	-167	-149	-175	-149	-170	73	89	107	85
3.00E-07	6.5228787	-164	-165	-153	-173	-144	-166	72	91	105	80
1.00E-06	6	-163	-160	-156	-168	-145	-159	77	82	115	82
3.00E-06	5.5228787	-155	-156	-157	-165	-136	-162	73	100	103	89
1.00E-05	5	-148	-141	-146	-161	-132	-145	95	121	124	89
3.00E-05	4.5228787	-136	-130	-139	-151	-129	-141				
1.00E-04	4	-114	-117	-121	-136	-113	-119	129	145	134	124
3.00E-04	3.5228787	-96	-103	-107	-125	-102	-107	140	156	157	144
1.00E-03	3	-75	-82	-87	-107	-81	-80	163	183	174	161
3.00E-03	2.5228787										

Tablas 5a y 5b – Valores experimentales de potencial eléctrico (mV) vs. p(Pb²⁺).

(Pb ²⁺)	p(Pb ²⁺)	I7	I8	J1	J3	J4	J6	J7	J9	J10
1.00E-08	8	-10	-50							
1.00E-07	7	-19	-54	-80	-81	-72	-58	-159	24	39
3.00E-07	6.5228787	-23	-56	-80	-84	-72	-51	-162	15	-2
1.00E-06	6	-22	-54		-84	-73	-48	-159	24	12
3.00E-06	5.5228787	-22	-58	-66	-69	-62	-49	-151	35	16
1.00E-05	5	-12	-48	-65	-58	-48	-29	-145	43	29
3.00E-05	4.5228787	8	-35	-40	-34	-15	-11	-117	57	47
1.00E-04	4	34	29	-10	1	17	13	-87	30	67
3.00E-04	3.5228787	60	62	7	55	69	63	-33	34	1
1.00E-03	3	84	80							
3.00E-03	2.5228787		113							

ANEXO II – Valores de t calculados para la comparación de electrodos.

Tablas 6a, 6b, 6c y 6d – t 's calculadas para los parámetros de línea recta.

Electrodos B01 y B02:

	t_{calc} para pendiente	t_{calc} para la ordenada
B01 vs. B02	0.7482	1.0290

Electrodos C01 y C02:

	t_{calc} para pendiente	t_{calc} para la ordenada
C01 vs. C02	0.7056	0.9694

Electrodos I1, I2, I5 e I6:

	t_{calc} para pendiente	t_{calc} para la ordenada
I1 vs. I2	0.5378	1.2170
I1 vs. I5	0.6298	1.0034
I1 vs. I6	0.5750	1.8197
I2 vs. I5	0.6173	0.9693
I2 vs. I6	0.5655	1.6371
I5 vs. I6	0.6756	1.2028

Electrodos J3, J4, J6, J7 y J10:

	t_{calc} para pendiente	t_{calc} para la ordenada
J3 vs. J4	0.3038	0.2140
J3 vs. J6	0.3419	0.2917
J3 vs. J7	0.3259	0.2643
J3 vs. J10	0.3589	0.3165
J4 vs. J6	0.3309	0.2554
J4 vs. J7	0.3163	0.2363
J4 vs. J10	0.3462	0.2715
J6 vs. J7	0.3600	0.3577
J6 vs. J10	0.4062	0.5359
J7 vs. J10	0.3800	0.4065

VIII. BIBLIOGRAFÍA

- (1). Hempel. **"The Encyclopedia of Chemistry"** Van Nostrand Reinhold Company, 1973, Second edition.
- (2). Veselý, J.; Weiss, D.; Štulík, K. **"Analysis with ion-selective electrodes"** Ellis Horwood Ltd., Publishers, 1978.
- (3). Nghiem, L.D.; Mornane, P.; Cattrall, R.W., et al. **"Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs)"** *J. Memb. Sci.*, 281 (1-2), 7-41 (2001).
- (4). Song, F.; Ha, J.; Park, B.; Nam, H.; Kwak, T.H.; Kim, I.T.; Geun, S.; **"All-solid-state carbonate-selective electrode based on a molecular tweezer-type neutral carrier with solvent-soluble conducting polymer solid contact."** *Talanta* 57, 263-270 (2002).
- (5). Sjöberg-Eerola, P.; Bobacka, J.; Sokalski, T.; Mieczkowski, J.; Ivaska, A.; Lewenstam, A.; **"All- Solid-State chloride sensors with poly(3-octylthiophene) matrix and trihexadecylmethylammonium chlorides as an ion exchanger salt."** *Electroanalysis* 16 (5), 379-385 (2004).
- (6). Canet, L.; Vanel, P.; Aouad, N.; Tronel-Peyroz, E.; Palmeri, J.; Seta, P.; **"Impedance and electrical potential across supported liquid membranes: role of interfacial potentials on the active transport of a metal cation"**. *J. Memb. Sci.* 163, 109-121 (1999).
- (7). Bakker, E.; Telting-Díaz, M.; **"Electrochemical sensors"** *Analytical Chemistry* 74, (12), 2781-2784 (2002).
- (8). Sutter, J.; Radu, A.; Peper, Sh.; Bakker, E.; Pretsch, E.; **"Solid-contact polymeric membrane electrodes with detection limits in the subnanomolar range."** *Analytica Chimica Acta* 523, 54-59, (2004).
- (9). Willard, H.H.; Merrit, L.; Dean, J. et al. **"Métodos instrumentales de análisis"**. Grupo Editorial Iberoamérica S.A. de C.V. México, 1991. Pp. 665 – 678
- (10). Aguilar, J.C.; Rodríguez de San Miguel, E.; de Gyves, et al. **"Design, synthesis and evaluation of diazadibenzocrown ethers as Pb²⁺ extractants and carriers in plasticized cellulose triacetate membranes."** *Talanta* 5, 1195-1204, (2001).
- (11). Sakly, N.; Souiri, M.; Fekih Romdhane, F.; Ben Ouada, H.; Jaffrezic-Renault, N.; **"Platinum electrode functionalized with calyx[4]arene thin films for impedimetric detection of sodium ions."** *Materials Science & Engineering C* 21, 47-53 (2002).

- (12). Gamry Instruments. **“Electrochemical Impedance Spectroscopy Theory: A Primer”** 23 de abril de 2007. Septiembre de 2007
<http://www.gamry.com/App_Notes/EIS_Primer/EIS_Primer.htm>
- (13). Gileadi, E.; **“Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers & Materials Scientists”** Wiley; Canada, 1993. Pp. 428 – 443
- (14). Greef, R.; Peat, R.; Peter, L.M. et al. **“Instrumental Methods in Electrochemistry”** Ed. Prentice – Hall Europa, 1985. Pp. 251 – 282.
- (15). Macdonald, J.Ross. **“Impedance Spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems”**. John Wiley & Sons. EUA, 1987. Pp. 1-26, 260-262
- (16). Aguilar Cordero, J.C.; **“Extracción y transporte de Cadmio (II) y Plomo (II) mediante acarreadores selectivos en sistemas de membranas líquidas soportadas”** Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas (Química Analítica)
- (17). Quan Kiú Rascón, O.; Aguilar Cordero, J.C. **“Proyecto de investigación en membranas y electrodos modificados”** Trabajo de investigación presentado en noveno semestre para acreditar la materia Ingeniería de Proyectos.
- (18). Freger, V.; Bason, S.; **“Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy: II. Examination of the polyamide layer of RO membranes.”** *J. Memb. Sci.* 302, 10- 9 (2007).
- (19). Freger, V.; Bason, S.; **“Characterization of ion transport in thin films using electrochemical impedance spectroscopy: I. Principles and theory.”** *J. Memb. Sci.* 302, 1-9 (2007).
- (20). Fernández-Sánchez, C.; Calum, J.; Rawson K.; **“Electrochemical Impedance Spectroscopy studies of polymer degradation: application to biosensor development”**. *J. Memb. Sci.* 163, 109-121 (1999).
- (21). Vázquez, M.; Bobacka, J.; Ivaska, A.; Lewenstam, A.; **“Influence of oxygen and carbon dioxide on the electrochemical stability of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) used as ion-to-electron transducer in all-solid-state ion-selective electrodes.”** *Sensors and Actuators B* 82, 7-13, (2002).
- (22). Bobacka, J.; **“Potential stability of all-solid-state ion-selective electrodes using conducting polymers as ion-to-electron transducers.”** *Analytica Chimica Acta* 523, 54-59, (2004).

- (23). Novikov, E.A.; Shpigun, L.K.; Zolotov, Yu.A.; **“Lead selective electrodes base don macrocyclic reagents.”** *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* vol.42, no. 5 885-889 (1987).
- (24). Novikov, E.A.; Shpigun, L.K.; Zolotov, Yu.A.; **“Synthetic macrocyclic compounds as membrane-active components of ion-selective electtrodes.”** *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* vol.41, no.41 617-621 (1987).
- (25). Novikov, E.A.; Shpigun, L.K.; Zolotov, Yu.A.; **“Flow injection analysis. Lead selective detector with a membrana base don macrocyclic reagents.”** *Zhurnal Analiticheskoi Khimii* vol.41, no.41 617-621 (1987).
- (26). <http://www.time.com/time/magazine/article/0,9171,728055,00.html>
Diciembre de 2008
- (27). Lengyel, T.; Ure, A.; Inczédy, J. **“Compendium of Analytical Nomenclatura. Definitive Rules 1997. The Orange Book”** International Union of Pure and Applied Chemistry. Analytical Chemistry Division. Tercera edición. www.iupac.org
Diciembre de 2008