



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**DESARROLLO DE SENSORES POTENCIOMÉTRICOS E IMPEDIMÉTRICOS  
PARA  $Pb^{2+}$  Y  $Cu^{2+}$**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA

M. en C. GERMÁN CUERVO OCHOA

TUTOR: Doctor JULIO CÉSAR AGUILAR C.

AÑO: 2011





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.

Esta tesis fue revisada, evaluada y aprobada por los siguientes sinodales:

**Dra. MARTHA AGUILAR MARTÍNEZ**  
Presidente del jurado

**Dr. JUAN MAMUEL ACEVES HERNÁNDEZ**  
Vocal

**Dra. MARÍA TERESA RAMÍREZ SILVA**  
Vocal

**Dr. JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES**  
Vocal

**Dra. ANA LILIA OCAMPO FLORES**  
Secretario

*A Germán Augusto, Renzo Steven y Angélica*  
*Mis tres razones para luchar y vivir*

*A Tania*  
*Mi amor y aliento en mi lucha y en mi vida*

## AGRADECIMIENTOS

Mis más sinceros agradecimientos y eterna gratitud a:

A la Universidad Nacional Autónoma de México – UNAM por darme la oportunidad de realizar mis estudios doctorales en esta, nuestra amada casa de estudios.

A mi Tutor, el Doctor Julio César Aguilar Cordero por su apoyo incondicional y orientación oportuna en cada una de las etapas del desarrollo del trabajo.

A la Coordinación del Posgrado en Ciencias Químicas, por toda su gestión y ayuda.

A la Universidad del Cauca en Colombia por la comisión de estudios otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.

Al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación – COLCIENCIAS en Colombia y LASPAU en Estados Unidos por la ayuda económica otorgada para la realización de mis estudios doctorales.

A los miembros de mi Comité Tutorial: Doctora María Teresa Ramírez Silva y Doctor Bernardo Frontana Uribe por su orientación y valiosas sugerencias para el desarrollo de las actividades de investigación.

A los miembros del Comité Tutorial Ampliado: Doctor Alejandro Baeza Reyes y Doctora Norma Angélica Macías Ruvalcaba por el tiempo dedicado a la lectura de este trabajo y sus valiosas sugerencias.

A los miembros del jurado evaluador: Doctora Martha Aguilar Martínez, Doctor Juan Manuel Aceves Hernández, Doctora María Teresa Ramírez Silva, Doctor José Alejandro Baeza Reyes y Doctora Ana Lilia Ocampo Flores por el tiempo dedicado a la lectura de este trabajo y sus valiosas contribuciones y sugerencias para la mejora del mismo.

A la Doctora Josefina de Gyves Marciniack por su ayuda y colaboración al permitirme realizar una parte del desarrollo experimental de este trabajo en el laboratorio 113 del edificio B de la Facultad de Química de la UNAM.

Al doctor Ignacio Gonzalez Martínez de la UAM-Iztapalapa por su colaboración al facilitarnos parte del equipo empleado en la realización de este trabajo.

A la maestra Josefina Tenopala, por su inmensa ayuda y colaboración.

A Ismael, Adriana, Salvador, Diana y Paola por todos los momentos compartidos.

A ti Tania por estar siempre conmigo, sobre todo en los momentos difíciles.

Este trabajo fue realizado en los laboratorios 3C del edificio A y 113 del edificio B de la Facultad de Química de la UNAM.

**Dr. JULIO CÉSAR AGUILAR CORDERO**

Tutor

**Productos de la investigación**

Se obtuvieron los siguientes productos como frutos de la investigación realizada:

**Artículos**

G. Cuervo Ochoa, J.C. Aguilar-Cordero. Membrane Composition Effects on the Analytical Behavior of Solid Contact Potentiometric  $Pb^{2+}$  Selective Electrodes Based on Diazadibenzo-18-crown-6 Ionophores. *Electroanalysis*. **2011**, 23, 1736-1744.

G. Cuervo-Ochoa, J. C Aguilar-Cordero. Effect of Membrane Composition and Thickness on the Behavior of Solid Contact Ion Selective Electrodes for  $Pb^{2+}$  using a Diazadibenzo-18-Crown-6 Ether as Ionophore. *ECS Transactions*. **2010**, 1, 361-368.

**Ponencias en Congresos**

G. Cuervo-Ochoa, Julio C Aguilar-Cordero. Efecto de la variación de la composición y del espesor de la membrana selectiva sobre el comportamiento de electrodos selectivos de contacto sólido para  $Pb^{2+}$ . XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 3rd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. 31 de mayo a 4 de junio de 2010, Zacatecas, Zac. México.

G. Cuervo Ochoa, J. C Aguilar Cordero. Open circuit potential measurements and electrochemical impedance characteristics of solid contact ion selective electrodes based on two modified 4,10-diazadibenzo-18-crown-6 ionophores. 241<sup>st</sup> ACS National Meeting, Anaheim, CA, USA, 27 al 31 marzo de 2011.

G. Cuervo-Ochoa, J. C Aguilar Cordero. Thickness and composition effects on the potentiometric response of solid contact ion selective electrodes for  $Pb^{2+}$  based on plasticized membranes containing 4,10-diazadibenzo-18-crown-6 as the ionophore. 241<sup>st</sup> ACS National Meeting, Anaheim, CA, USA, 27 al 31 marzo de 2011.

G. Cuervo-Ochoa, J. C. Aguilar-Cordero. Fabricación de un sensor impedimétrico para la determinación de  $Cu^{2+}$  en disolución acuosa. XXVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society. 30 de mayo a 3 de junio de 2011, Ciudad de México, D.F., México

G. Cuervo Ochoa y J. C. Aguilar Cordero. Estudio y Caracterización de Electrodos Selectivos de Contacto Sólido por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica. XXIV Congreso Nacional de Química Analítica. 22 al 24 de junio de 2011, Saltillo, Coahuila. México

## ÍNDICE

	Pág
I INTRODUCCIÓN	1
I.1 Sensores potenciométricos de contacto sólido	2
I.2 Sensores impedimétricos	3
II HIPÓTESIS	5
III OBJETIVOS	6
III.1 Objetivo general	6
III.2 Objetivos particulares	6
IV ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE	8
IV.1 Sensores potenciométricos	8
IV.1.1 Respuesta de los electrodos selectivos de iones	9
IV.1.1.1 Interferencia y Selectividad	11
IV.1.1.2 Determinación del coeficiente de selectividad potenciométrico	11
IV.1.1.2.1 Método de disoluciones separadas	11
IV.1.1.2.2 Método de las dos disoluciones	12
IV.1.1.2.3 Método del potencial coincidente	12
IV.1.1.2.4 Método del ion primario fijo	13
IV.1.1.2.5 Método de interferencia fija	13
IV.1.1.3 Modelos de respuesta de ESI	14
IV.1.1.3.1 Modelo de potencial de frontera de fase	14
IV.1.1.3.2 Modelo de difusión dinámica	16
IV.1.2 Variables que afectan el comportamiento y la respuesta de los ESI	17
IV.1.2.1 Composición de la membrana selectiva	17
IV.1.2.2 Presencia de disolución interna de referencia	19
IV.1.2.3 Acondicionamiento	21

IV.1.2.4 Espesor de la membrana	22
IV.2 Sensores impedimétricos	23
IV.2.1 Obtención de sensores impedimétricos	24
V METODOLOGÍA	28
V.1 Reactivos	28
V.2 Materiales	29
V.3 Equipos	29
V.4 Procedimiento experimental	29
V.4.1 Preparación de los electrodos potenciométricos de contacto sólido para $Pb^{2+}$	29
V.4.1.1 Preparación de la membrana selectiva	29
V.4.1.2 Pruebas de la funcionalidad de los ionóforos	32
V.4.1.3 Efecto del pH de las disoluciones de muestra	32
V.4.1.4 Efecto del espesor de membrana	33
V.4.1.5 Efecto de la composición de la membrana	33
V.4.1.6 Efecto del tiempo de acondicionamiento	34
V.4.1.7 Efecto de la presencia del polímero conductor	35
V.4.1.8 Parámetros de calidad analítica	37
V.4.1.8.1 Selectividad	37
V.4.1.8.2 Límite de detección	37
V.4.1.8.3 Sensibilidad	38
V.4.2 Preparación de los electrodos selectivos de iones de contacto sólido para $Cu^{2+}$	38
V.4.3 Preparación de los sensores impedimétricos para $Cu^{2+}$	39
V.4.3.1 Estudio del efecto del valor de pH de las disoluciones de muestra	41
V.4.3.2 Parámetros de calidad analítica	42
VI RESULTADOS Y DISCUSION	43
VI.1 Sensores potenciométricos de contacto sólido para $Pb^{2+}$	43
VI.1.1 Construcción de las curvas potenciométricas	43
VI.1.2 Pruebas de la funcionalidad del ionóforo	44
VI.1.3 Efecto del valor de pH de la disolución de muestra	45



VI.1.4 Efecto del espesor de la membrana	48
VI.1.5 Efecto del contenido de plastificante en la membrana selectiva	60
VI.1.6 Efecto del contenido del intercambiador iónico y la relación molar ionóforo/intercambiador iónico	67
VI.1.7 Interferencias	87
VI.1.8 Presencia de polímero conductor intermediario entre la membrana selectiva y el sustrato metálico	89
VI.1.9 Determinación de la estabilidad de la respuesta de los ESICS	94
VI.2 Electroodos selectivos de contacto sólido para Cu <sup>2+</sup>	96
VI.2.1 Efecto del espesor de la membrana	96
VI.2.2 Efecto del contenido de plastificante	97
VI.2.3 Efecto del contenido de TFB y relación molar entre ionóforo e intercambiador iónico (R)	99
VI.3 Sensores impedimétricos	103
VI.3.1 Calidad del recubrimiento	103
VI.3.2 Factores que afectan la respuesta del sensor impedimétrico	106
VI.3.3 Linealidad y límite de detección	110
VI.3.4 Limpieza y renovación del sensor impedimétrico	113
VI.3.5 Respuesta voltamperométrica	114
VI.3.6 Efecto del pH	115
VI.3.7 Interferencias	116
VII CONCLUSIONES	117
VIII PERSPECTIVAS	120
IX BIBLIOGRAFÍA	121
ANEXOS	

**Lista de abreviaturas**

$\gamma$	Coefficiente de selectividad
$\mu$	Fuerza iónica
$\Delta G$	Energía libre de Gibbs
$\mu\text{m}$	Micrometro
$a_i'$	Actividad del ion de interés en la disolución de referencia interna
$a_i$	Actividad del ion de interés
$a_j$	Actividad del ion interferente
C	Capacitancia
CA	Cisteamina
$C_{dl}$	Capacitancia de la doble capa
$C_i$	Concentración del ion de interés
CPE	Elemento de fase constante
CPE-T	Elemento T del elemento de fase constante
DTPA	Ácido dietilentriaminopentaacético
E	Potencial eléctrico
$E_d$	Potencial de difusión
EDC	1-Etil-3(dimetilaminopropil) carbodiimida
$E_{fe}$	Potencial de frontera externa
$E_{fi}$	Potencial de frontera interna
$E_i$	Potencial eléctrico medido en la disolución del ion de interés
$E_j$	Potencial eléctrico medido en la disolución del ion interferente
$E_m$	Potencial de membrana
ESI	Electrodos selectivos de iones
ESICS	Electrodos selectivo de iones de contacto sólido
F	Constante de Faraday
$k^{pot}$	Coefficiente de selectividad potenciométrico
L	Ionóforo libre
L.D.	Límite de detección
$LM^{2+}$	Complejo metal – ionóforo
M	Concentración molar
m	Pendiente de la curva potenciométrica para ESICS
$M^{2+}$	Ion metálico bivalente
MES	Ácido 2-N-morfolinoetanosulfónico
mV	milivoltios
NHS	N-Hidroxisuccinimida
NPEO	Eter o-Nitrofenil octílico
OCP	Potencial de circuito abierto
pCu	Cologaritmo de la concentración de ion $Cu^{2+}$
POT RA	Poli(3-octiltiofeno) regioaleatorio
POT RR	Poli(3-octiltiofeno) regiorregular
pPb	Cologaritmo de la concentración de ion $Pb^{2+}$
PVC	Poli(cloruro de vinilo)
R	Relación molar entre ionóforo e intercambiador iónico

R	Resistencia de la membrana
TBP	Tributilfosfato
TFB	Tetrafenilborato de sodio
THF	Tetrahidrofurano
TRIS	Tris(hidroximetil) aminometano
WCE	Electrodo de alambre recubierto
Z	Impedancia total
$Z_e$	Impedancia real
$z_i$	Número de carga del ion de interés
$Z_{im}$	Impedancia imaginaria
$z_j$	Número de carga del ion interferente

**LISTA DE FIGURAS**

	Pág
<b>Figura 1.</b> Distribución de potencial de membrana según el modelo de frontera de fase.	<b>15</b>
<b>Figura 2.</b> Distribución de tioles sobre un sustrato de oro.	<b>24</b>
<b>Figura 3.</b> Estructuras del poli(cloruro de vinilo) (PVC) y del éter-2nitrofenil octílico (NPOE).	<b>30</b>
<b>Figura 4.</b> Estructuras de los ionóforos 1, 2 y 3 empleadas en el estudio de sensores potenciométricos de contacto sólido para $Pb^{2+}$ .	<b>31</b>
<b>Figura 5.</b> Estructuras de Poli(3-octil tiofeno) (POT) A) regioaleatorio y B) regiorregular.	<b>36</b>
<b>Figura 6.</b> Determinación del límite de detección en mediciones con sensores potenciométricos según recomendaciones de IUPAC.	<b>38</b>
<b>Figura 7.</b> Evolución del potencial de circuito abierto en función del tiempo en disoluciones de $Pb^{2+}$ a diferentes concentraciones.	<b>44</b>
<b>Figura 8.</b> Curvas potenciométricas para sensores con membrana con y sin ionóforo, comparada con una curva potenciométrica teórica para un sensor con comportamiento ideal. Composición de la membrana sin ionóforo: PVC 33%, NPOE 66% y TFB 1%. Todos los valores se ajustaron para que el potencial de la disolución de mayor concentración sea de 300 mV solo como forma de comparación.	<b>45</b>
<b>Figura 9.</b> Pendientes calculadas obtenidas como función del pH de las curvas de calibración de diferentes ESICS para $Pb^{2+}$ preparados con los ionóforos 1, 2 y 3. Composición de la membrana (% peso): PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, $R = 1$ para los tres sensores. Espesor de la membrana: 30 $\mu m$ (ionóforo 1), 24 $\mu m$ (ionóforo 2) y 25 $\mu m$ (ionóforo 3). El electrolito soporte empleado en las disoluciones de $Pb^{2+}$ fue NaCl 0.1 F.	<b>46</b>
<b>Figura 10.</b> Límites de detección calculados como función del pH, obtenidos de las curvas de calibración de diferentes ESICS para $Pb^{2+}$ preparados con los ionóforos 1, 2 y 3. Composición y espesores de la membrana iguales que los indicados en la figura 9. El electrolito soporte empleado en las disoluciones de $Pb^{2+}$ fue NaCl 0.1 F.	<b>47</b>
<b>Figura 11.</b> Curvas potenciométricas para ESICS con membranas de diferentes espesores sin acondicionamiento previo. Composición de la membrana: PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, $R = 1$ (ionóforo 1). Para las disoluciones de $Pb^{2+}$ pH= 6.0.	<b>50</b>

**Figura 12.** Curvas potenciométricas para ESICS con membranas de diferentes espesores sin acondicionamiento previo. Composición de la membrana: PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, R = 1 (ionóforo 2). Para las disoluciones de  $Pb^{2+}$  pH= 6.0. **50**

**Figura 13.** Variación del valor de la pendiente con el espesor de la membrana selectiva para ESICS basados en los ionóforos 1 y 2. Composición de la membrana: PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, R = 1 para ionóforo 1 y R = 4 para ionóforo 2. Para las disoluciones de  $Pb^{2+}$  pH= 6.0. **51**

**Figura 14.** Curvas de calibración para ESICS con membranas selectivas de diferentes espesores y basadas en el ionóforo 3. Composición de la membrana: PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, R = 1. **53**

**Figura 15.** Diagramas de Nyquist para ESICS con membranas de diferentes espesores y los circuitos equivalentes para los dos tipos de espectros. Composición de la membrana: PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, R = 1. Ionóforo 1. **54**

**Figura 16.** Secuencia de diagramas de Nyquist para sensor de  $Pb^{2+}$  con membrana de 235  $\mu m$  en disolución de  $Pb^{2+}$   $10^{-3}$  M a diferentes tiempos de contacto con la disolución. Composición de la membrana PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, R = 1. El sensor no fue acondicionado previamente. Se presenta también el circuito equivalente correspondiente. **56**

**Figura 17.** Secuencia de diagramas de Nyquist para sensor de  $Pb^{2+}$  con membrana de 235  $\mu m$  en disolución de  $Pb^{2+}$   $10^{-7}$  M. Composición de la membrana PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, R = 1. El sensor fue empleado previamente para obtener los espectros mostrados en la figura 16. Se presenta también el circuito equivalente correspondiente. **57**

**Figura 18.** Variación del valor de la pendiente de las curvas potenciométricas para ESICS con membranas de diferentes contenidos de NPOE, TFB 1%, R=1 y PVC se ajustó para obtener el 100%. Para las disoluciones de  $Pb^{2+}$  pH= 6.0. **61**

**Figura 19.** Variación del límite de detección para ESICS con membranas de diferentes contenidos de NPOE, TFB 1%, R=1 y PVC se ajustó para obtener el 100%. Para las disoluciones de  $Pb^{2+}$  pH= 6.0. **61**

**Figura 20.** Diagramas de Nyquist para ESICS basado en el ionóforo 1 con contenidos diferentes de NPOE, TFB 1%, R=1 y PVC se ajustó para obtener el 100%. Espesor promedio de membrana 180  $\mu m$ . **63**

**Figura 21.** Diagramas de Nyquist para ESICS basado en el ionóforo 2 con contenidos diferentes de NPOE, TFB 1%, R=1 y PVC se ajustó para obtener el 100%. Espesor promedio de membrana 24  $\mu m$ . El inserto muestra el mismo diagrama en una escala mayor de  $Z_{Re}$  con el fin de observar el espectro completo del sensor con 50% de NPOE. **63**

- Figura 22.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 3 a diferentes concentraciones de NPOE, TFB 1%, R=1 y PVC se ajustó para obtener el 100%. **64**
- Figura 23.** Diagramas de Nyquist para ESICS con diferentes concentraciones de NPOE en la membrana selectiva. TFB 1%, R=4 con ionóforo 3 y PVC se ajustó en cada caso para obtener el 100%. Las mediciones se realizaron en disolución de  $Pb^{2+} 10^{-3} M$  a pH 6.0. Se presenta también el circuito equivalente. **65**
- Figura 24.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 2 con membranas de diferentes contenidos de plastificantes NPOE y TBP. PVC 39%, TFB 1%, R=1. Espesores de membrana entre 25 y 30  $\mu m$ . **66**
- Figura 25.** Curvas de calibración para ESICS basado en el ionóforo 1 concentración de TFB 1% y variación de R en la membrana selectiva. PVC 33%, NPOE 66%. **69**
- Figura 26.** Diagramas de Nyquist para ESICS basado en el ionóforo 1 concentración de TFB 1% y variación de R en la membrana selectiva. PVC 33%, NPOE 66%. **69**
- Figura 27.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 1 con diferentes concentraciones de TFB en la membrana selectiva. PVC y NPOE se ajustaron para obtener el 100%, R=1. **70**
- Figura 28.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 1 con diferentes concentraciones de ionóforo en la membrana selectiva. PVC y NPOE se ajustaron para obtener el 100%, R=1. **70**
- Figura 29.** Diagramas de Nyquist para ESICS con diferentes concentraciones de ionóforo 1 y R=1. PVC y NPOE fueron ajustados para obtener 100%. **71**
- Figura 30.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 1 en los cuales se fijó la concentración de ionóforo en 1% y se varió R aumentando la concentración de TFB. PVC 33% y NPOE 66%. **73**
- Figura 31.** Diagramas de Nyquist para ESICS con una concentración de 0.1% de ionóforo 1 y diferentes valores de R. PVC 33.9% y NPOE 66%. **73**
- Figura 32.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 2 en los cuales se fijó la concentración de TFB en 1% y se varió R. PVC 33% y NPOE 66%. **77**
- Figura 33.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 2 en los cuales se varió la concentración de TFB y se fijó la relación molar ionóforo/TFB R=1. PVC y NPOE se variaron para obtener el 100%. **77**
- Figura 34.** Variación del valor de pendiente de la curva potenciométrica con la concentración de TFB y valores de R de 0.4, 1.0, 4.0 y 7.0. ESICS basados en ionóforo 2. **78**

- Figura 35.** Variación del valor del límite de detección con la concentración de TFB y valores de R de 0.4, 1.0, 4.0 y 7.0. ESICS basados en ionóforo 2. **79**
- Figura 36.** Diagramas de Nyquist para ESICS basados en el ionóforo 2 con membranas de concentración de TFB 0.4% y diferentes valores de R. PVC 39.6% y NPOE 60%. Se omite la sección de los espectros a frecuencias bajas. Se presenta también el circuito equivalente. **80**
- Figura 37.** Diagramas de Nyquist para ESICS basados en el ionóforo 2 con R=0.4 y diferentes concentraciones de TFB. PVC y NPOE fueron ajustados para obtener el 100%. **81**
- Figura 38.** Secuencia de diagramas de Nyquist para sensor de  $Pb^{2+}$  con membrana de composición PVC 30%, NPOE 60%, ionóforo 1 1%, R = 1 en disolución de  $Pb^{2+} 10^{-3}$  M. El sensor no fue acondicionado previamente. **82**
- Figura 39.** Diagramas de Nyquist para dispositivos con membranas preparadas con ausencia de parte de sus componentes. **83**
- Figura 40.** Diagramas de Nyquist para un ESICS sometido a diferentes tiempos de estabilización en disolución de  $Pb^{2+} 10^{-3}$  M. **84**
- Figura 41.** Curvas potenciométricas para ESICS basados en el ionóforo 3 con diferentes concentraciones de TFB y R=1. PVC y NPOE fueron ajustados para obtener 100%. **85**
- Figura 42.** Curvas de calibración para ESICS basados en ionóforo 3 en los cuales se ha fijado la concentración de TFB en 4% y se ha variado R. PVC 56%, NPOE 40%. **85**
- Figura 43.** Diagramas de Nyquist para ESICS basados en el ionóforo 3 con concentración de TFB 0.1% y diferentes valores de R. PVC 59.9% y NPOE 40%. **86**
- Figura 44.** Diagramas de Nyquist para ESICS basados en ionóforo 3 con diferentes concentraciones de TFB y R=1. Las concentraciones de PVC y NPOE fueron ajustadas para obtener el 100%. **87**
- Figura 45.** Relación entre coeficiente de selectividad de un ESICS basado en el ionóforo 1 con el radio iónico de los iones interferentes. **89**
- Figura 46.** Voltamperogramas cíclicos hidroximetilerroceno 1 mM sobre oro y sobre oro recubierto con POT RR y POT RA. Velocidad de barrido 50 mV/s, electrolito soporte  $NaNO_3$  0.1 F. **90**
- Figura 47.** Voltamperograma cíclico de un electrodo de oro recubierto con POT RR en disolución de TFB 0.1 M a velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo de referencia Ag/AgCl. **91**
- Figura 48.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 1 modificados con 2 capas de POT RR con diferentes grados de oxidación entre la membrana selectiva y el sustrato de oro. Composición de la membrana: 33% PVC, 66% NPOE, 1% TFB y R=7. **92**

- Figura 49.** Diagramas de Nyquist para ESICS preparados con una capa de POT a diferentes grados de oxidación como polímero intercambiador iónico-electrónico. **93**
- Figura 50.** Respuesta de ESICS basados en los ionóforos 1 y 2 expuestos inicialmente a una disolución del ion de interés ( $\text{Pb}^{2+}$ ), luego a una disolución de ion interferente ( $\text{Na}^+$ ) y por último, de nuevo a la disolución de  $\text{Pb}^{2+}$  para determinar estabilidad de la respuesta de OCP con el tiempo. **94**
- Figura 51.** Curvas de calibración para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con membranas de diferente espesor. Composición de la membrana selectiva: PVC 39%, NPOE 60%, TFB 1% R=4. **96**
- Figura 52.** Diagramas de Nyquist de ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes espesores de membrana. Composición de membrana selectiva: PVC 39%, NPOE 60%, TFB 1% R=4. **97**
- Figura 53.** Variación de los valores de pendiente de los ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes contenidos de NPOE. TFB 1%, R=4 y PVC ajustado para obtener 100%. **98**
- Figura 54.** Variación del límite de detección con el contenido de NPOE en ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$ . TFB 1%, R=4 y PVC ajustado para obtener el 100%. **98**
- Figura 55.** Diagramas de Nyquist para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes contenidos de NPOE. TFB 1%, R=4 y PVC ajustado para obtener el 100%. **99**
- Figura 56.** Curvas de calibración para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes contenidos de TFB. PVC y NPOE se ajustaron para obtener el 100%, R=1. **100**
- Figura 57.** Curvas de calibración para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes valores de R a concentraciones fijas de TFB. PVC y NPOE fueron ajustados para obtener el 100%. **101**
- Figura 58.** Diagramas de Nyquist para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes valores de R. TFB 1%, PVC 39% y NPOE 60%. **101**
- Figura 59.** Diagramas de Nyquist para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes concentraciones de TFB y R=1. PVC y NPOE se ajustaron para obtener el 100%. **102**
- Figura 60.** Proceso de recubrimiento del sustrato para obtener el sensor impedimétrico Au-CA-DTPA. **104**
- Figura 61.** Estructura del sensor impedimétrico antes (A) y durante (B y C) la interacción con los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . **105**
- Figura 62.** Comparación de la respuesta impedimétrica entre un electrodo de oro limpio y un electrodo de oro recubierto con CA y DTPA en ferrocianuro de potasio 1 mM. Las mediciones se realizaron después del contacto con disolución de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-4}$  M en intervalos de 10 minutos. **106**



**Figura 63.** Voltamperogramas cíclicos de ferrocianuro de potasio 5 mM a pH 7.0 en buffer de fosfato 0.01 M y KCl 0.1 M como electrolito soporte sobre electrodo de oro limpio y sobre electrodo de oro modificado con CA y DTPA. Velocidad de barrido 50 mV/s. Los barridos se iniciaron siempre en OCP. **108**

**Figura 64.** Diagramas de Nyquist para (A) un sistema redox con cinética controlada por difusión y (B) para un sistema sin par redox activo y con comportamiento capacitivo **108**

**Figura 65.** Diagramas de Nyquist para sensor impedimétrico en disolución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  5 mM y KCl 0.1 F después de 10 minutos de contacto con cada disolución de  $\text{Cu}^{2+}$ . La amplitud del potencial fue de 10 mV sobre un potencial de 0.23 V frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl. **110**

**Figura 66.** Variación del factor de regresión en función de la frecuencia para curvas de calibración construidas con valores de  $Z_{\text{Re}}$  de sensores impedimétricos para  $\text{Cu}^{2+}$ . **111**

**Figura 67.** Curva de calibración para sensor impedimétrico de  $\text{Cu}^{2+}$ . Valores obtenidos de los datos de  $Z_{\text{Re}}$  a frecuencia de 31.6 Hz de los espectros de impedancia electroquímica. **112**

**Figura 68.** Curvas de calibración para cinco diferentes sensores impedimétricos para  $\text{Cu}^{2+}$ . Datos obtenidos a frecuencia de 31.6 Hz; se incluyen los valores de pendiente y los cuadrados de los factores de regresión lineal. **112**

**Figura 69.** Diagramas de Nyquist para sensor impedimétrico después del contacto con disolución de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-4}$  M durante 10 minutos y después del contacto con disolución de EDTA 0.01 M en buffer de amonio. **114**

**Figura 70.** Voltamperogramas cíclicos de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  5 mM en KCl 0.1 F sobre el sensor impedimétrico Au-CA-DTPA, después del contacto durante 10 minutos con disoluciones de diferentes concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$ . Velocidad de barrido 50mV/s. **115**

**Figura 71.** Curva de calibración a partir de los datos de corriente de pico anódico de los voltamperogramas cíclicos para sensor de  $\text{Cu}^{2+}$  **115**

**LISTA DE TABLAS**

	Pág
<b>Tabla 1.</b> Resultados de ajuste no lineal por mínimos cuadrados de los datos de figura 16.	<b>59</b>
<b>Tabla 2.</b> Resultados de ajuste no lineal por mínimos cuadrados de los datos de figura 17.	<b>59</b>
<b>Tabla 3.</b> Valores de la pendiente de la curva potenciométrica para ESICS basados en el ionóforo 2 con membranas de diferentes contenidos de TBP y NPOE.	<b>67</b>
<b>Tabla 4.</b> Valores de pendiente obtenida de la región lineal de la curva potenciométrica y límite de detección obtenidos para ESICS basados en el ionóforo 1 para contenido de TFB y ionóforo que generaron mejor comportamiento del sensor.	<b>74</b>
<b>Tabla 5.</b> Posible predominancia de especies al interior de la membrana de los ESICS para $Pb^{2+}$ basados en el ionóforo 1. El predominio fue establecido de acuerdo a las concentraciones relativas, a la posible estequiometría del complejo formado y asumiendo que no existe formación de pares iónicos entre TFB y el analito.	<b>76</b>
<b>Tabla 6.</b> Coeficientes de selectividad potenciométricos para ESICS basados en los ionóforos 1 y 2 respecto a diferentes tipos de iones. Valores determinados por el método de interferencia fija.	<b>88</b>

## **I INTRODUCCIÓN**

A pesar del apreciable avance que han tenido en los últimos años los diferentes métodos de análisis químico, cada día se sigue investigando para la generación de nuevos métodos y con el fin de mejorar los ya existentes. En el caso específico de la determinación de metales, actualmente las técnicas más empleadas son: la espectrofotometría de absorción atómica, la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente, la espectrofotometría ultravioleta-visible, la espectrometría de masas, la cromatografía iónica, la voltamperometría y otras técnicas electroquímicas como la potenciometría y la amperometría. Aunque hasta ahora el método de mayor aplicación ha sido la espectrofotometría de absorción atómica, la utilización de sensores electroquímicos ha tenido gran acogida por los analistas debido a sus evidentes ventajas de tiempo de respuesta, tratamiento de muestra y bajo costo frente a la primera, además de competir con el mismo método espectrofotométrico en cuanto a límite de detección, sensibilidad y reproducibilidad.

Los sensores electroquímicos son dispositivos empleados en la determinación cuantitativa de un gran número de especies químicas. Su funcionamiento se basa en el reconocimiento selectivo de la especie de interés por parte de uno de los componentes del sensor. Enseguida se realiza la transducción de la señal química en una señal eléctrica mediante la variación de uno de los siguientes parámetros eléctricos: potencial (sensores potenciométricos), corriente (sensores amperométricos) o impedancia (sensores impedimétricos).

Uno de los retos en el área de los sensores electroquímicos es fabricarlos en tal forma que puedan ser empleados en sistemas donde la cantidad de muestra es muy pequeña o limitada y en ambientes hostiles como aquellos en los que existe una elevada presión. Para esto, los sensores potenciométricos e impedimétricos presentan excelentes condiciones debido a la posibilidad de ser miniaturizados conservando la calidad analítica de los resultados obtenidos, comparables con los obtenidos mediante métodos analíticos de mayor complejidad tecnológica. Por esta razón, en este trabajo se propuso desarrollar sensores electroquímicos de tipo potenciométrico y de tipo impedimétrico de tamaños relativamente pequeños respecto a los sensores empleados en la actualidad por laboratorios de análisis químico.

## **I.1 Sensores potenciométricos de contacto sólido**

Para la determinación de iones metálicos en agua, los sensores potenciométricos han sido los más empleados en su versión de electrodos selectivos de iones (ESI) tradicionales, cuyo comportamiento ha sido ampliamente estudiado. Como resultado de estos estudios, se han generado ESI para numerosos iones (cationes y aniones) con límites de detección comprendidos entre  $10^{-5}$  y  $10^{-12}$  M [1-3] dependiendo del diseño, construcción y modo de operación del dispositivo. Una variación de los ESI de más reciente aparición, son los electrodos selectivos de iones de contacto sólido (ESICS), en los cuales se ha sustituido la disolución de referencia interna de los ESI por un conductor electrónico que puede ser de tipo metálico o un polímero conductor pi-conjugado. Este cambio hace que las especies de interés tengan un entorno diferente respecto al que presentan los ESI y que su comportamiento esté determinado por la naturaleza y composición de la membrana selectiva, pero también por la presencia del conductor electrónico.

Un gran número de trabajos [4-7] se ha dedicado al desarrollo de nuevos ESICS destacando las virtudes especialmente de nuevas especies reconocedoras de iones, los ionóforos, y por supuesto, del comportamiento analítico del sensor específicamente estudiado. Sin embargo, pocos estudios existen acerca de los efectos de la presencia del conductor electrónico (metálico y polimérico) y de las características de composición de la membrana selectiva sobre el comportamiento de la especie de interés y el desempeño del sensor, de tal forma que sea posible diseñar racionalmente dispositivos de mayor eficiencia, mejorar sustancialmente su desempeño y predecir el comportamiento de los mismos.

Con este trabajo se ha logrado obtener información valiosa acerca del efecto de la naturaleza y el porcentaje de cada componente en la membrana, el tipo de interferencias, la concentración de sitios iónicos en la membrana, el espesor de la membrana y el tiempo de acondicionamiento del electrodo sobre la respuesta potenciométrica del dispositivo cuando la membrana selectiva está en contacto con un sustrato metálico y las variaciones que se presentan cuando está en contacto con un polímero conductor. Así mismo se caracterizaron electroquímicamente las diferentes interfases presentes en los ESICS. El estudio se realizó sobre ESICS para  $Pb^{2+}$

basados en el 4-10-diaza-dibenzo-18-corona-6, ionóforo del cual se ha estudiado su comportamiento en un ESI tradicional [8,9], pero además sobre dos ionóforos nuevos (no reportados en la literatura como componentes de electrodos selectivos) obtenidos mediante la modificación del primero con el fin de determinar la relación entre la estructura del ionóforo y el comportamiento del sensor. Adicionalmente se estudió un ESICS para la determinación de  $\text{Cu}^{2+}$  basado en un ionóforo comercial ( $\alpha$ -4-Nitrofenil-N-fenilnitrona) probado satisfactoriamente en un ESICS [10] aunque con algunas variaciones en la composición de la membrana selectiva.

## **I.2 Sensores impedimétricos**

Un segundo grupo de sensores de reciente aparición son los sensores impedimétricos, los cuales se han diseñado y fabricado para la determinación de una gran cantidad de compuestos biológicos empleando una especie química que permite la detección específica de un analito a bajas concentraciones. Los sensores impedimétricos son producidos mediante la inmovilización, sobre la superficie de un electrodo metálico, de una especie química que a su vez, será la que reconozca a la especie de interés. Esta inmovilización se puede producir por: atrapamiento en un polímero [11,12], adsorción hidrofóbica [13], fijación por atracción de cargas opuestas entre un polímero y el analito [14] o por autoensamble de monocapas de tioles con terminaciones carboxilo, amino o hidroxilo [15-17]. Las capas autoensambladas son estructuras caracterizadas por un arreglo ordenado y compacto de grupos funcionales orgánicos. En este caso se emplean electrodos de oro recubiertos con un aminotiol, la cisteamina (2-aminoetanotiol). Cabe mencionar que la reacción entre el sustrato de oro y la molécula del tiol se realiza a través del enlace Au-S. Esta reacción ha sido bien documentada en la literatura [18-20, 89].

El empleo de reconocedores casi específicos en este tipo de dispositivos así como su sistema de transducción de señal, le da a los sensores impedimétricos un amplio potencial para ser empleados en el análisis a nivel de trazas de, por ejemplo, metales pesados; sin embargo, han sido muy pocos los estudios realizados para su aplicación en la determinación de iones

metálicos. Con el fin de determinar los parámetros que afectan el comportamiento de los sensores impedimétricos en el análisis de iones metálicos, contribuir con el desarrollo de este tipo de electrodos y comparar su desempeño con los sensores potenciométricos, en este trabajo se construyó un sensor impedimétrico para  $\text{Cu}^{2+}$  basado en la modificación de un sustrato de oro mediante la técnica de capas autoensambladas y la unión de una especie química para el reconocimiento del ion. El comportamiento de este tipo de dispositivo se estudió mediante las técnicas de espectroscopía de impedancia y voltamperometría cíclica.

## **II HIPÓTESIS**

*“La caracterización química y en particular electroquímica de las interfases presentes en electrodos selectivos de iones de contacto sólido y en sensores impedimétricos, así como el estudio de los efectos que sobre el comportamiento de estos dispositivos tiene la variación del contenido de sus componentes, proporcionarán información útil para diseñar racionalmente sensores con un desempeño adecuado en el análisis de iones metálicos en agua”*

### III OBJETIVOS

#### III.1 Objetivo general

Determinar los efectos que presentan la naturaleza y concentración de los componentes de sensores electroquímicos tipo ESICS para  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  e impedimétricos para  $\text{Cu}^{2+}$  sobre el comportamiento de estos dispositivos y proponer racionalmente las características de composición adecuados para obtener sensores con buen desempeño en el análisis de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en matrices acuosas.

#### III.2 Objetivos particulares

1. Estudiar el efecto de la concentración de los diferentes componentes de membrana en electrodos selectivos de iones de contacto sólido para  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$ .
2. Estudiar el efecto de ionóforos estructuralmente similares pero con hidrofobicidad y valores de  $\text{pK}_a$  diferentes sobre la determinación de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  mediante ESICS.
3. Caracterizar los ESICS construidos (y en particular las interfases que los constituyen) mediante potenciometría a corriente nula, espectroscopia de impedancia y voltamperometría cíclica.
4. Establecer las condiciones de trabajo más apropiadas para la determinación de  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  mediante los electrodos selectivos de iones de contacto sólido preparados, determinando los parámetros de calidad analíticos (límite de detección, límite de cuantificación, intervalo lineal, sensibilidad, tiempo de respuesta) de los dispositivos estudiados.
5. Determinar los parámetros que afectan el desempeño de sensores impedimétricos en la determinación analítica de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en matrices acuosas.
6. Construir y estudiar el desempeño de sensores impedimétricos para  $\text{Cu}^{2+}$  basados en capas autoensambladas de tioles modificados.
7. Caracterizar los sensores impedimétricos construidos (y en particular las interfases que los constituyen) mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia.



### *III Objetivos*

8. Establecer las condiciones de trabajo para la determinación de  $\text{Cu}^{2+}$  mediante los sensores impedimétricos construidos, determinando los parámetros de calidad analíticos (límite de detección, intervalo lineal, sensibilidad, tiempo de respuesta) de los dispositivos estudiados.
9. Estudiar el comportamiento de un agente quelatante comercial para la determinación de  $\text{Cu}^{2+}$  mediante su uso en sensores impedimétricos.

## **IV ANTECEDENTES Y ESTADO DEL ARTE**

### **IV.1 Sensores potenciométricos**

Los ESI son dispositivos electroquímicos empleados en múltiples aplicaciones, especialmente en los campos clínico, biológico, ambiental e industrial, para la determinación cuantitativa de diversas especies químicas. En particular, se han descrito en la literatura una gran cantidad de ESI para diferentes iones (cationes y aniones, inorgánicos y orgánicos) [1-3, 21-23]. Están constituidos por un electrodo interno sumergido en una disolución de referencia y un elemento reconocedor entre la disolución de referencia interna y la disolución de la muestra. Este elemento reconocedor contiene a la especie química selectiva del ion de interés y puede ser un cristal sólido como en el caso de los electrodos selectivos de fluoruro o de cloruro, una membrana polimérica con un elemento reconocedor en su interior, o una membrana de vidrio como el electrodo de vidrio para medir el valor de pH. Ya que un gran número de estos sensores tienen como elemento de reconocimiento una membrana polimérica y puesto que los sensores potenciométricos que se estudiarán en este trabajo son de este tipo, en adelante se empleará el término membrana selectiva para hacer referencia a este elemento reconocedor.

En general, se puede representar un ESI de la siguiente forma:

Electrodo de referencia interno | membrana selectiva | disolución de muestra || electrodo de referencia externo

Para un sensor que emplee como referencia un electrodo de plata – cloruro de plata, la representación será:

$\text{Ag} | \text{AgCl(s)} | \text{KCl (ac, sat), AgCl (ac, sat)} | \text{membrana selectiva} | \text{disolución de muestra} || \text{KCl (ac, sat), AgCl (ac, sat)} | \text{AgCl(s)} | \text{Ag}$

### IV.1.1 Respuesta de los electrodos selectivos de iones

Aunque existen sensores electroquímicos de tipo amperométrico e impedimétrico, los ESI de mayor uso a nivel de laboratorio presentan una respuesta potenciométrica y básicamente la respuesta se genera debido a la diferencia entre la actividad del ion de interés en la disolución de referencia interna ( $a_i^*$ ) y la actividad del ion de interés en la disolución de la muestra ( $a_i$ ), generándose un flujo de iones a través de la membrana selectiva desde la disolución de mayor actividad hasta la disolución donde existe menor actividad del analito. Este flujo genera un cambio de energía libre ( $\Delta G$ ) del sistema, el cual está relacionado con el trabajo realizado por las partículas con carga al moverse a través de la membrana selectiva, es decir, con el potencial eléctrico generado. Gabrielli y colaboradores [24] realizaron un estudio teórico con el fin de hacer una aproximación termodinámica y una aproximación cinética que pudiera explicar la generación de la respuesta de los ESI basados en ionóforos neutros. En este caso, el cambio de energía libre está representado por la ecuación (1):

$$\Delta G = -RT \ln \frac{a_i}{a_i^*} \quad (1)$$

R es la constante de los gases y T la temperatura. Sin embargo, dado que el flujo de carga iónica genera la aparición de un potencial eléctrico (E), el cambio de energía libre del sistema está también determinado por:

$$\Delta G = -z_i F E \quad (2)$$

$z_i$  es la carga del ion de interés, F es la constante de Faraday (96485 C/mol de electrones).

Combinando las ecuaciones (2) y (3), tenemos:

$$E = -\frac{\Delta G}{z_i F} = -\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i}{a_i^*} \quad (3)$$

Teniendo en cuenta que  $a_i^*$  es fijada de antemano, se puede incluir en un término K que contenga todos los valores constantes; además convirtiendo el logaritmo natural en logaritmo en base 10, la ecuación puede escribirse,

$$E = K + \frac{2.3030RT}{z_i F} \log a_i \quad (4)$$

La ecuación (4) corresponde a una ecuación de Nernst, sin que se involucren procesos redox evidentes; por tal razón, el comportamiento de los electrodos que cumplen con esta ecuación se denomina de tipo Nernstiano y es en realidad el comportamiento ideal de un ISE. A 25 °C la pendiente de la curva E vs  $\log(a_i)$  debe ser de 59.16 mV/década de concentración del ion de interés para iones monovalentes y de 29.58 mV/década para iones divalentes. La ecuación (4) indica que el potencial generado por el sensor depende únicamente de la actividad del ion de interés en la muestra. Así, controlando la fuerza iónica de la disolución, el potencial del sensor será proporcional a la concentración del ion de interés, puesto que:

$$a_i = \gamma_i C_i \quad (5)$$

$C_i$  es la concentración del ion de interés en la muestra,  $\gamma_i$  es el coeficiente de actividad que puede calcularse mediante la ecuación de Debye-Huckel (6):

$$\log \gamma = -\frac{0.51 z_i^2 \sqrt{\mu}}{1 + 3.3 \alpha \sqrt{\mu}} \quad (6)$$

Donde  $\mu$  es la fuerza iónica en la disolución y  $\alpha$  es el radio iónico hidratado de la especie de interés.

La fuerza iónica se calcula mediante la ecuación (7):

$$\mu = \frac{1}{2} \sum z^2 C \quad (7)$$

siendo  $z$  la carga de cada ion presente en la disolución y  $C$  su concentración.

#### IV.1.1.1 Interferencia y Selectividad

La ecuación (4) es aplicable solo en sistemas ideales; en casos reales, la respuesta del sensor es afectada por la presencia de otros iones en la disolución. Estos iones actúan como interferentes penetrando en la membrana selectiva e interactuando con la especie química reconocedora. Por esta razón, se debe incluir el aporte de las especies interferentes al valor del potencial del sensor. La mejor aproximación a este respecto se ha logrado con la ecuación de Nicolsky-Eisenman en la cual a la actividad del ion de interés se adiciona la actividad de cada uno de los iones interferentes  $a_j$  potenciada a la relación de las cargas de los iones de interés  $z_i$  e interferente  $z_j$  y multiplicada por el coeficiente de selectividad  $k$  del sensor frente al correspondiente ion interferente.

$$E = K + \frac{2.303RT}{z_i F} \log \left( a_i + \sum k_{ij} a_j^{z_i/z_j} \right) \quad (8)$$

El coeficiente de selectividad se define como una relación de la respuesta del sensor al ion interferente respecto a la respuesta al ion de interés. Cuando  $k$  es determinado por métodos potenciométricos, se designa como  $k^{\text{pot}}$  y para determinarlo se pueden emplear los siguientes métodos [21]:

#### IV.1.1.2 Determinación del coeficiente de selectividad potenciométrico

##### IV.1.1.2.1 Método de disoluciones separadas

Se prepara una disolución del ion de interés con actividad  $a_i$  y otra disolución del ion interferente con actividad  $a_j$ , de tal forma que  $a_i = a_j$ . En cada una de las disoluciones se mide el potencial de circuito abierto entre el electrodo selectivo en estudio y un electrodo de referencia, con lo cual se obtendrán los valores de potencial  $E_i$  y  $E_j$  para la disolución del ion

de interés y del ion interferente respectivamente. El valor del coeficiente de selectividad se calcula entonces mediante la ecuación 9.

$$\log k_{i,j}^{pot} = \frac{(E_j - E_i)z_i F}{RT \ln 10} + \left(1 - \frac{z_i}{z_j}\right) \log a_i \quad (9)$$

Una variante de este mismo método es construir un gráfico de E vs log a tanto para el ion de interés como para el ion interferente. Con los valores de actividad  $a_i$  y  $a_j$  que correspondan al mismo valor de potencial de electrodo se calcula el valor de  $k^{pot}$  mediante la ecuación 10.

$$k_{i,j}^{pot} = \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}} \quad (10)$$

#### IV.1.1.2.2 Método de las dos disoluciones

Se prepara una disolución que contenga solamente el ion de interés; también se prepara una disolución que contenga ambos, el ion de interés y el ion interferente. A continuación se mide el potencial en cada una de las disoluciones y con los valores obtenidos se calcula  $k^{pot}$  mediante la ecuación 11.

$$k_{i,j}^{pot} = a_i \left( e^{(E_{i+j} - E_i)z_i F / (RT)} - 1 \right) / (a_j)^{z_i/z_j} \quad (11)$$

#### IV.1.1.2.3 Método del potencial coincidente

Se prepara una disolución de referencia que contiene solamente el ion de interés con actividad conocida  $a_i$  de la cual se registra su potencial de electrodo. A esta disolución se le agrega otra disolución del mismo ion de interés con actividad  $a_i'$  y se registra el cambio en el valor del potencial  $\Delta E$ . Enseguida, una disolución del ion interferente con actividad  $a_j$  se adiciona a la solución de referencia hasta lograr el mismo cambio en el valor del potencial obtenido en el paso anterior. El valor de  $k^{pot}$  se calcula mediante la ecuación 12.

$$k_{i,j}^{pot} = (a_i' - a_i)/a_j \quad (12)$$

#### IV.1.1.2.4 Método del ion primario fijo

Se prepara una serie de disoluciones del ion interferente con diferentes valores de actividad  $a_j$  y a cada una se agrega una misma cantidad de disolución de ion primario (ion de interés) de tal forma que su actividad  $a_i$  sea igual en todas las disoluciones. Se mide el potencial en cada una de las disoluciones y con estos valores se construye una curva de E vs  $\log a_j$ . Se extrapolan las porciones lineales del gráfico y en el punto de intersección se determina el valor de  $a_j$ , el cual se emplea para calcular  $k^{pot}$  mediante la ecuación 13.

$$k_{i,j}^{pot} = a_i / (a_j)^{z_i/z_j} \quad (13)$$

#### IV.1.1.2.5 Método de interferencia fija

Se prepara una serie de disoluciones del ion de interés con diferentes valores de actividad  $a_i$  y a cada una se agrega una misma cantidad de disolución de ion interferente de tal forma que su actividad  $a_j$  sea igual en todas las disoluciones. Se mide el potencial en cada una de las disoluciones y con estos valores se construye una curva de E vs  $\log a_i$ . Se extrapolan las porciones lineales del gráfico y en el punto de intersección se determina el valor de  $a_i$ , el cual se emplea para calcular  $k^{pot}$  mediante la ecuación 13.

El método más apropiado para medir  $k^{pot}$  es el de interferencia fija debido a que al estar presentes tanto el ion primario como el ion de interés, se establece la competencia por los sitios de interacción que posee la membrana selectiva, reproduciendo con mayor aproximación las condiciones que se presentan durante la medición en muestras reales. No obstante, debido a su rapidez y facilidad, también se emplea con amplia aceptación el método de disoluciones separadas para la determinación de este coeficiente de selectividad.

Teniendo en cuenta que el valor del coeficiente de selectividad potenciométrico para un ion respecto al ion primario puede variar según el método empleado en su determinación y que la reproducibilidad de los valores obtenidos es, en muchos casos, muy baja, Bakker [97] ha propuesto un método para medir coeficientes de selectividad en el cual se obtienen valores invariables de ese parámetro que además son más pequeños que los obtenidos por otros métodos. Este método consiste en acondicionar el sensor en una disolución de ion interferente (sin contener el ion primario) y luego determinar la respuesta de un sensor hacia el mismo ion interferente mediante la construcción de una curva de calibración. El mismo sensor se emplea ahora para construir las curvas de calibración con otros iones interferentes y por último con el ion de interés. Con el valor de potencial medido para la disolución de ion interferente y de ion primario al valor de actividad más alto empleado y mediante la ecuación 14, se determina el coeficiente de selectividad para cada ion interferente

$$\log k_{ij}^{pot} = \frac{z_i F (E_j - E_i)}{2.303 RT} + \log \left( \frac{a_i}{a_j^{z_i/z_j}} \right) \quad (14)$$

Bakker parte de la premisa que todos los iones interferentes pueden ser desplazados casi en su totalidad de su interacción con el ionóforo, por el ion de interés; mientras que los iones interferentes no pueden desplazar al ion de interés y por lo tanto una medición del coeficiente de selectividad en un sensor previamente acondicionado con el ion de interés, no permite una real medición de ese parámetro. Sin embargo, no hace una consideración para casos donde el ion interferente presente una afinidad con el ionóforo tal que el ion de interés no pueda desplazarlo en forma significativa.

### IV.1.1.3 Modelos de respuesta de ESI

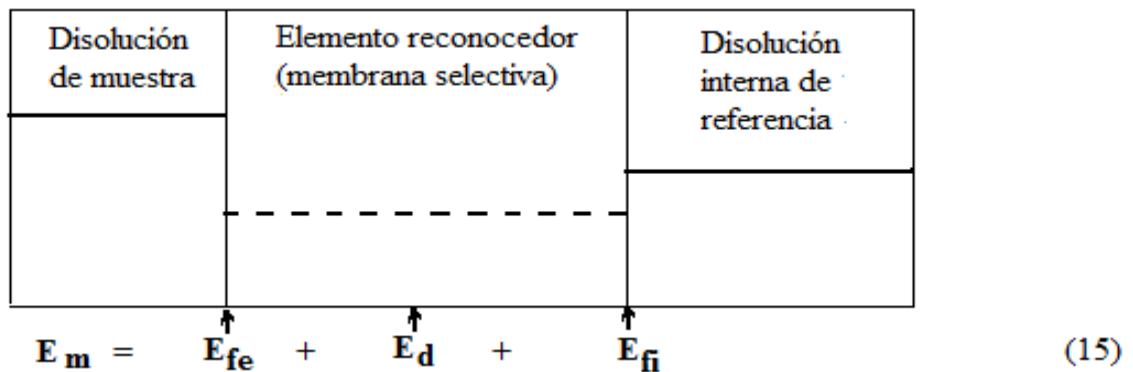
#### IV.1.1.3.1 Modelo de potencial de frontera de fase

Diversos autores han propuesto modelos teóricos que describen la respuesta potenciométrica de ESI [25-29] y se ha encontrado que el modelo que se ajusta más apropiadamente al



comportamiento de esos dispositivos es el llamado *modelo de potencial de frontera de fase* [29-30], el cual considera que el potencial generado en la interfase muestra/membrana selectiva es el que determina la respuesta del sensor, e ignora los efectos en el interior de la membrana (parámetros cinéticos). Según este modelo, el potencial de membrana  $E_m$  (potencial entre la disolución interna de referencia y la disolución de la muestra separadas por la membrana selectiva) tiene tres contribuciones: El potencial de frontera externa  $E_{fe}$  entre la disolución de muestra y la membrana selectiva, el potencial de difusión  $E_d$  que se genera debido a la diferencia de movilidades de las diferentes especies iónicas y la distribución de las mismas en el interior de la membrana selectiva y el potencial de frontera interna  $E_{fi}$  entre la membrana selectiva y la disolución de referencia interna. La figura 1 muestra un esquema de la distribución de estos potenciales.

Teniendo en cuenta que  $E_{fi}$  es constante y además muy pequeño en comparación con  $E_{fe}$ , y considerando que las movilidades de las especies iónicas al interior de la membrana selectiva tiene valores muy cercanos, si no iguales, y que por tanto  $E_d$  es prácticamente cero,  $E_{fi}$  y  $E_d$  pueden ser eliminados de la ecuación 15 y por tanto el potencial de membrana está determinado solamente por  $E_{fe}$ .



**Figura 1.** Distribución de potencial de membrana según el modelo de frontera de fase.

Bakker y Pretsch [25, 29, 30] han mostrado que este modelo puede explicar el funcionamiento de cualquier electrodo selectivo de iones que contenga disolución de referencia interna. El control de las actividades en las disoluciones internas de los ESI ha conducido a mejorar sus límites de detección entre 4 y 6 órdenes de magnitud con respecto a

los límites de detección típicos para los ESI de contacto líquido usados normalmente en el análisis químico, los cuales se encuentran en el orden de  $10^{-7}$  M [31-32]. Así, Bakker y Pretsch [33] han obtenido sensores cuyos límites de detección han alcanzado valores de  $10^{-12}$  M con la ayuda de agentes quelatantes que pueden controlar y mantener la actividad del ion de interés en la disolución interna de referencia en valores relativamente bajos. Mathison y Bakker [34] explican que los límites de detección altos son producto de una alta actividad del ion de interés en la disolución de referencia interna lo cual provoca el flujo de iones desde esta disolución a la membrana selectiva y de allí a la disolución de muestra; por el contrario, una baja actividad del ion de interés en la disolución de referencia interna hace que el flujo iónico se produzca desde la disolución de muestra hacia la membrana selectiva y, teniendo en cuenta que el potencial de membrana se genera por la diferencia de actividades entre las dos disoluciones, se puede establecer que entre más baja sea la actividad del ion de interés en la disolución interna de referencia, este flujo iónico desde la disolución de muestra se producirá a concentraciones cada vez más bajas, por lo cual se obtendrá un menor límite de detección para el sensor.

#### **IV.1.1.3.2 Modelo de difusión dinámica**

Existe un segundo modelo que explica la generación del potencial en los ISE, el denominado *modelo de difusión dinámica*. Radu y colaboradores [25] hacen una aproximación teórica y experimental de este modelo e indican que para considerar un modelo de difusión iónica en los ISE se deben tener en cuenta los fenómenos dependientes del tiempo en la siguiente forma: Fenómenos de corto plazo que se desarrollan en la escala de milisegundos hasta unos cuantos segundos y tienen que ver con los procesos controlados por la difusión de los iones desde la muestra hasta la superficie de la membrana selectiva. Fenómenos de mediano plazo que se desarrollan desde minutos a horas y tienen que ver con la cinética de transferencia de carga desde la disolución de muestra a la membrana selectiva y especialmente de los procesos de transporte al interior de la membrana, los cuales dependen de la composición y la concentración de los componentes en la misma. Por último fenómenos de largo plazo que se desarrollan en varias horas hasta días y tienen relación con los lentos cambios de composición de la membrana selectiva. Este modelo no ha sido considerado para la interpretación del comportamiento de los sensores potenciométricos debido principalmente a la dificultad para

determinar algunos parámetros cinéticos en la membrana selectiva y a la amplia aceptación que ha tenido el modelo de frontera de fase.

Por último, el grupo de Lewenstam ha descrito el comportamiento de los ESI en cuanto a los procesos intramembranales y de selectividad [35] y a los procesos transmembranales y de límite de detección [36], los cuales pueden ser descritos como dependientes del tiempo y la concentración mediante la solución de la ecuación de Nernst-Planck-Poisson. Aunque este modelo aún no ha sido muy aplicado en el estudio de los dispositivos fabricados, el mismo ofrece la ventaja de poder predecir la concentración y el espacio temporal en los cuales el comportamiento del sensor se hace más robusto.

## **IV.1.2 Variables que afectan el comportamiento y la respuesta de los ESI**

### **IV.1.2.1 Composición de la membrana selectiva**

Se sabe, de forma sobre todo cualitativa, que la respuesta de los ESI y los ESICS respecto de la concentración del analito depende, entre otros factores, del espesor de la membrana, y de la naturaleza y el porcentaje de cada componente en la membrana, ya que los estudios cuantitativos al respecto son pocos y fundamentalmente están dirigidos a optimizar un dispositivo en particular, y no a estudiar un comportamiento general.

En lo referente a la composición de la membrana, se ha empleado una matriz polimérica (más comúnmente poli(cloruro de vinilo), PVC) [21, 37-39] como soporte; sin embargo, la estructura rígida del PVC hace que no se pueda emplear puro en la fabricación de esos dispositivos, por lo cual es necesaria la adición de un plastificante (éter nitrofenil octílico, bis(n-octil) sebacato, dibutil ftalato, éter dibencílico o éter nitrofenil fenílico, entre otros) que se incruste entre las cadenas poliméricas confiriéndoles cierta movilidad y permitiéndole así albergar a otras especies químicas con una mayor libertad de movimiento; adicionalmente, dependiendo de su constante dieléctrica pueden mejorar la conductividad iónica en el interior de la membrana. Gupta y D'Arc [40, 41] han mostrado que la incorporación y variación de la concentración de un plastificante en la membrana selectiva de un ESI tiene efectos sobre el

intervalo lineal, la selectividad, la sensibilidad y el límite de detección, teniéndose que determinar la óptima concentración de este componente para obtener un adecuado desempeño del sensor.

Además del PVC se han usado otros materiales con el mismo fin, entre los que se cuentan polisiloxanos (polímeros de óxido de silicio) [42], polimetacrilatos [43], triacetato de celulosa [44] y poliuretanos [45] con los cuales se han obtenido sensores de buen desempeño. Los polimetacrilatos se usan generalmente como copolímeros [43] para obtener un material de mejores propiedades mecánicas que sus precursores (apropiada temperatura de transición vítrea y mayor resistencia mecánica). Los polisiloxanos y los poliuretanos se pueden emplear sin plastificante pero los sustituyentes en la cadena deben elegirse apropiadamente para obtener las características que se buscan en la membrana, mientras que el triacetato de celulosa presenta propiedades más hidrofílicas que lo hace de uso restringido [46].

En cuanto a la especie química capaz de unirse selectivamente al ion de interés, el *ionóforo*, este atrapa selectivamente un ion formando un complejo que no debe ser muy estable, ya que de tener alta estabilidad bloquearía al ionóforo y terminaría con la vida útil del dispositivo. Yanming y Bakker [47] determinaron valores de constantes de formación con valores entre  $10^4$  y  $10^{12}$  para varios complejos ionóforo-ion metálico de buen funcionamiento. Las características del ionóforo empleado determinan en gran parte la selectividad del sensor; en este aspecto, los éteres corona y sus derivados se han usado en una gran cantidad de sensores como especie reconocedora. Para  $Pb^{2+}$  [48, 49] y  $Cu^{2+}$  [50] se han estudiado separadamente diferentes tipos de ionóforos que han generado ESI con características aceptables para ser empleados en análisis químico. A partir del trabajo de Cattrall y Freiser [51] se han reportado gran cantidad de investigaciones sobre ESICS [52-60] con diferentes tipos de ionóforos, dedicados básicamente a determinar el límite de detección, el tiempo de respuesta y la selectividad de los dispositivos construidos.

Otro componente importante de la membrana selectiva es el denominado intercambiador iónico, el cual consiste en una sal lipofílica de tamaño grande, que permita el intercambio de iones entre la disolución de muestra y la membrana selectiva. Las sales de tamaño grande se

prefieren debido a que son más solubles en fases orgánicas y por su puesto tienen menor tendencia que las sales de tamaño pequeño a salir de la membrana a la fase acuosa de medición. Una escala de lipofilidad de iones es la serie liotrófica o de Hofmeister [61], la cual puede tomarse como referencia. Se han empleado como intercambiadores iónicos sales como: tetrakis (4-clofenil)borato de potasio [62, 63], tetrakis (4-clofenil)borato de tetradecilamonio, [62] y tetrafenil borato de sodio o de potasio [64, 65]. La ausencia de un intercambiador iónico hace que el sensor no presente respuesta a la variación de concentración del ion de interés en la disolución de muestra; sin embargo, se debe tener en cuenta que el parámetro que realmente afecta el comportamiento del sensor, y más específicamente su sensibilidad, es la concentración relativa del ionóforo con la concentración del intercambiador iónico [66] expresada mediante la relación molar (R) de esas especies; de otro lado, se ha observado que se puede cambiar la sensibilidad del sensor frente a iones interferentes variando la concentración de intercambiador iónico respecto al ionóforo [67].

Como se había mencionado, para los ESI, se ha evidenciado [40, 41, 57] que el comportamiento de este tipo de sensores es afectado por la composición de la membrana selectiva y pueden variar su comportamiento en función de la concentración de los componentes. No obstante, en el caso de los ESICS, no se conocen a fondo los efectos que tienen los componentes de la membrana selectiva (plastificante, ionóforo, intercambiador iónico) y sus contenidos relativos sobre los parámetros analíticos de calidad del sensor (límite de detección, intervalo lineal, sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta); más aún, esto no resulta del todo claro en lo que respecta a la presencia del polímero conductor, ya que en este caso se generan interfases membrana-polímero conductor y polímero conductor-metal que no existen en los ESI tradicionales y se elimina la interfase membrana-solución de referencia líquida interna.

#### **IV.1.2.2 Presencia de disolución interna de referencia**

Los ESI presentan algunas ventajas sobre otros métodos de análisis de iones como son: tiempo de respuesta relativamente corto siendo en la mayoría de algunos segundos o en casos extremos de pocos minutos, poco o ningún tratamiento de muestra, fácil operación del sistema

y bajo costo. Además, en cuanto a la sensibilidad, límite de detección, intervalo lineal de respuesta y reproducibilidad, los ESI compiten con las técnicas de análisis tradicionales como absorción atómica, espectrometría de masas y voltamperometría (incluyendo las técnicas polarográficas).

Una de las pocas desventajas que tienen los ESI es que la presencia de la disolución de referencia interna no permite construirlos en tamaños suficientemente pequeños para acceder a sistemas por ejemplo de tipo biológico o para medición en volúmenes pequeños de muestra. Buscando construir un ESI que pudiera miniaturizarse eficientemente, en 1971 Cattrall y Freiser [51] desarrollaron los electrodos selectivos de iones de contacto sólido (ESICS), también llamados electrodos de alambre recubierto (WCE por sus siglas en inglés). Un ESICS típico consiste de un conductor electrónico recubierto con una membrana selectiva. A diferencia de los ESI tradicionales, los ESICS no presentan solución de referencia interna, por lo que tienen ciertas ventajas respecto de los primeros, tales como su pequeño tamaño, sus mínimos requerimientos de muestra, su bajo costo de producción y la facilidad para operarlos en sistemas con altas presiones, donde otros tipos de dispositivos pudieran sufrir daños severos.

Los ESICS sin embargo, presentan un serio problema de estabilidad del potencial debido a factores como la inexistencia de un par redox que genere un potencial de referencia fijo y la presencia de agua en la interfase membrana selectiva/metal [70, 71], lo cual genera reacciones redox de especies disueltas en el agua, además de mostrar problemas de estabilidad mecánica que repercuten en el tiempo de vida del sensor, sin olvidar que no cuentan con una transducción iónica-electrónica definida para la señal analítica. Con el fin de eliminar los problemas mencionados anteriormente, se han propuesto varias alternativas para construir ESI-CS con respuestas potenciométricas más estables [71, 72]. Una de las más atractivas es depositar una capa de polímero orgánico conductor entre el sustrato metálico y la membrana selectiva para resolver la falta de un potencial de referencia redox y permitir la transducción iónica-electrónica necesaria para la generación de una señal potenciométrica bien definida [73, 74]. Además, con el fin de evitar la entrada de agua a la interfase membrana-sustrato

conductor electrónico, se ha modificado a los polímeros conductores insertando grupos alquílicos en su estructura con el fin de hacerlos más hidrofóbicos [53-54].

Como polímeros conductores se han empleado materiales basados en el polipirrol [55-57], la polianilina [74-76] y el politiofeno [77-79]. La inclusión de la capa de polímero conductor modificado genera nuevas interfases en el sensor y por lo tanto es presumible que se produzcan nuevos efectos sobre el comportamiento del mismo; estos efectos aun no han sido suficientemente estudiados.

En el caso de los ESICS, características tales como el intervalo lineal (4 a 5 órdenes de magnitud) y los límites de detección (del orden de  $10^{-7}$  M) obtenidos hasta ahora, son comparables con los valores para los ESI tradicionales; no obstante, los límites de detección ( $10^{-12}$  M) obtenidos para algunos ESI [33], mediante el control de las actividades del ion de interés y de un ion interferente en la solución de referencia interna, aún no se han logrado en los ESICS debido en parte a que no se conoce satisfactoriamente el comportamiento de las interfases presentes en este tipo de sensores

#### **IV.1.2.3 Acondicionamiento**

El acondicionamiento previo de sensores potenciométricos es un parámetro importante y aunque se reconoce que es necesario para establecer un equilibrio entre las cargas presentes al interior de la membrana y las cargas presentes en la disolución de muestra y por tanto para el adecuado funcionamiento de estos dispositivos, no se ha establecido el tiempo apropiado que deben permanecer los mismos en la disolución concentrada de analito. Cada investigador aplica un tiempo de acondicionamiento para el sensor en estudio, pero no se ha definido si existe alguna relación entre el tiempo de acondicionamiento y la respuesta del sensor. En cuanto al procedimiento de acondicionamiento, el más aceptado hasta ahora consiste en sumergir el sensor en una disolución concentrada del analito durante el tiempo estimado por el mismo investigador; sin embargo, Konopka y colaboradores [80] han mostrado que el procedimiento de acondicionamiento del sensor en una disolución del ion primario combinado

con un ion interferente en una relación de concentración definida, puede hacer cambiar la respuesta del sensor variando el límite de detección y también la selectividad de un ESICS.

#### **IV.1.2.4 Espesor de la membrana**

Aunque este es un parámetro que se ha tenido en cuenta solo en pocos trabajos, parece desempeñar un papel importante en el comportamiento de los sensores potenciométricos. Ceresa y colaboradores [3] estudiaron un ISE para  $\text{Ca}^{2+}$  y encontraron que el contenido de polímero y de plastificante, la concentración de sitios iónicos o intercambiador iónico junto con el espesor de la membrana, son los factores que controlan el flujo de iones a través de la misma, concluyendo que el estado estacionario se obtiene más lentamente con membranas gruesas y con alto porcentaje de polímero. Además indican que se obtienen mejores curvas de respuesta mediante la reducción de sitios iónicos o mediante el incremento del espesor de la membrana. Gabrielli y colaboradores [81] encontraron que la pendiente de la curva potenciométrica en ISE es mayor para membranas más gruesas. Además mediante espectroscopía de impedancia encuentran que a mayor espesor de membrana, mayor es la resistencia de la misma y que una segunda señal (semicírculo) generada en el diagrama de Nyquist se observa de similar valor de resistencia tanto en membranas gruesas como en membranas delgadas, por lo cual se debe a un fenómeno superficial de transferencia iónica en la interfase solución de muestra – membrana selectiva. La información registrada anteriormente indica que el grosor de membrana es un factor preponderante al momento de diseñar, fabricar y caracterizar sensores potenciométricos, por lo cual será un parámetro de estudio en este trabajo.

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos en el estudio de electrodos selectivos de contacto sólido empleando tres ionóforos para  $\text{Pb}^{2+}$  que presentan diferencias en su polaridad pero la misma estructura básica donde se aloja el ion  $\text{Pb}^{2+}$ , determinando la influencia de la estructura del ionóforo sobre la selectividad y el comportamiento analítico del sensor. Asimismo se construyó un electrodo selectivo para  $\text{Cu}^{2+}$  usando un solo ionóforo.



En los sensores construidos se incluyó una capa de un polímero conductor electrónico con características hidrofóbicas entre la membrana selectiva y el sustrato metálico con el fin de determinar el efecto del polímero conductor sobre la estabilidad del potencial y sobre la respuesta del sensor. Adicionalmente, se estudiaron los efectos sobre el comportamiento del sensor, producidos por las variaciones de tipo y concentración de los componentes, del pH de la disolución y espesor de membrana. Los estudios del comportamiento electroquímico de las interfases y la determinación de las respuestas potenciométricas en los diferentes tipos de ESICS se realizaron mediante las técnicas de espectroscopía de impedancia y potencial de circuito abierto respectivamente.

## **IV.2 Sensores Impedimétricos**

Los primeros sensores impedimétricos fueron propuestos en 1988 por Bataillard y colaboradores [82]. La facilidad de su miniaturización y su bajo costo relativo los ha hecho especialmente atractivos frente a otras técnicas empleadas en el campo de análisis biológicos. Hasta ahora se han desarrollado dos tipos de sensores impedimétricos [83]: Capacitivos, en los cuales la capacitancia de la interfase electrodo - solución se modifica al entrar en contacto el sensor con el analito y de tipo faradaico, en los cuales se mide el aumento de la resistencia a la transferencia de carga de una especie redox presente en la disolución, cuando el analito interacciona con el sensor.

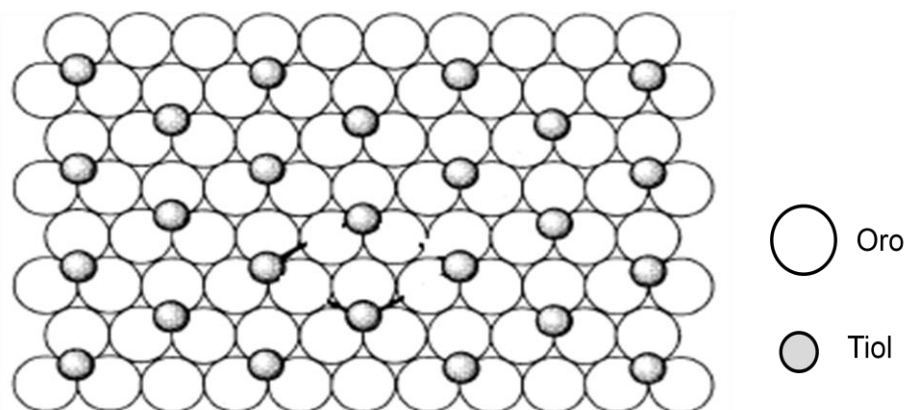
Por sus características, los sensores impedimétricos se han fabricado casi exclusivamente para la determinación de especies biológicamente activas [84-86]. Sin embargo, en los últimos años también se han desarrollado sensores impedimétricos para la determinación de algunos iones metálicos como zirconio [87], sodio [88], y cobre [89] entre otros, usando reconocedores biológicos expuestos a este tipo de analitos. Este campo es aún incipiente aunque tiene amplias perspectivas de desarrollo debido a los bajos límites de detección (hasta  $10^{-10}$  M) que se pueden alcanzar con estos sensores [87, 89].

Otra ventaja de este tipo de sensores es el amplio intervalo dinámico logrado para la mayoría de analitos reportados hasta ahora [87-89], el cual se encuentra entre 5 y 7 órdenes de

magnitud, lo cual constituye una enorme ventaja frente a otras técnicas de análisis debido a que con una sola curva de calibración se cubre una gran parte del intervalo de concentraciones de interés analítico para iones metálicos. Por otro lado, en cuanto a las desventajas de los sensores impedimétricos se puede mencionar en primer lugar la poca utilización que hasta ahora ha tenido la espectroscopía de impedancia en el análisis químico y por tanto el poco conocimiento que a nivel general se tiene de esta técnica y en segundo lugar, la dificultad en obtener completa reproducibilidad en el recubrimiento del sustrato metálico, lo que repercute en diferencias de comportamiento en lo referente a la sensibilidad, el límite de detección y el intervalo dinámico que se obtienen con sensores similares.

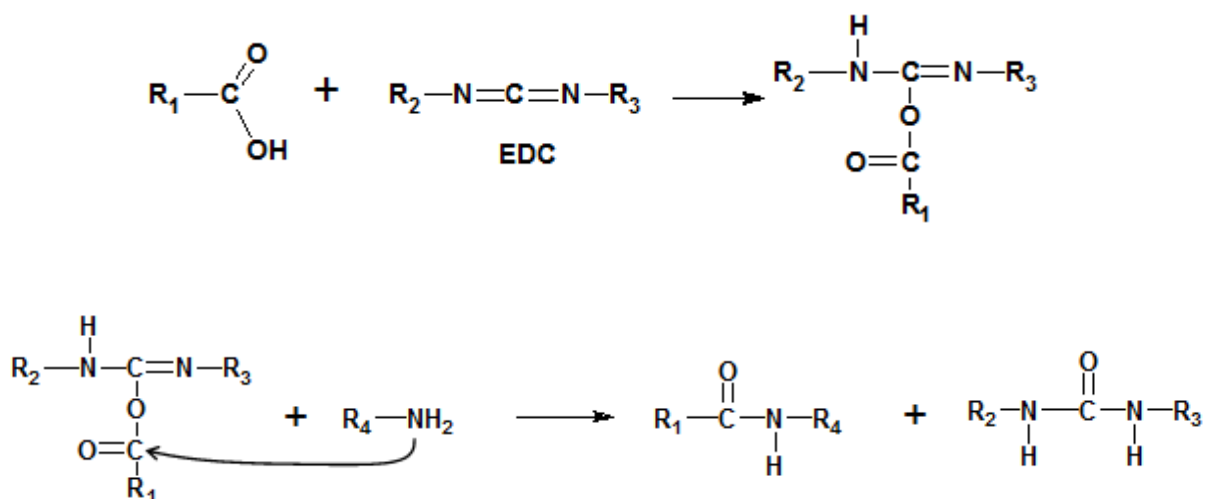
#### IV.2.1 Obtención de sensores impedimétricos

Es ampliamente conocida la reacción entre oro y los llamados mercaptanos o tioles [90, 91]. En ella, el átomo de azufre del tiol terminal interacciona con tres átomos de oro del sustrato (figura 2) [92] y mediante una reacción de oxidación forma un enlace de tipo casi covalente que hace muy estable a esta estructura y con una distribución muy homogénea, propia de las capas autoensambladas, la cual permite que, si el sustrato está completamente libre de impurezas, no queden sitios sin recubrir que puedan afectar las condiciones experimentales deseadas.



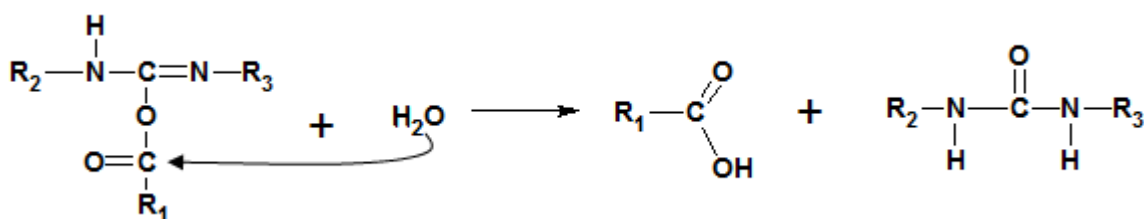
**Figura 2.** Distribución de tioles sobre un sustrato de oro. Referencia [92].

El grupo terminal amino de la cisteamina puede ser funcionalizado mediante reacción con un ácido carboxílico, a los cuales estarán unidas especies reconocedoras del analito. Por ejemplo, en el caso de los electrodos recubiertos con cisteamina, puede realizarse una reacción entre la amina terminal y un carboxilato que contenga además grupos ligantes para iones metálicos. Para esta reacción es necesario primero la activación del grupo carboxilato lo cual se realiza convenientemente mediante la 1-Etil-3(dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC) y la N-hidroxisuccinimida (NHS), siendo la EDC el compuesto que oficia como activador principal para la formación de la amida, mientras que la NHS es empleada con el fin de mejorar el rendimiento de la reacción [93]. La reacción puede realizarse sin la presencia de NHS y entonces el ácido carboxílico con el EDC forman un intermediario O-acilurea, la cual reacciona con la amina terminal de la cisteamina para formar la amida deseada y un compuesto tipo urea sustituida derivada de la EDC.



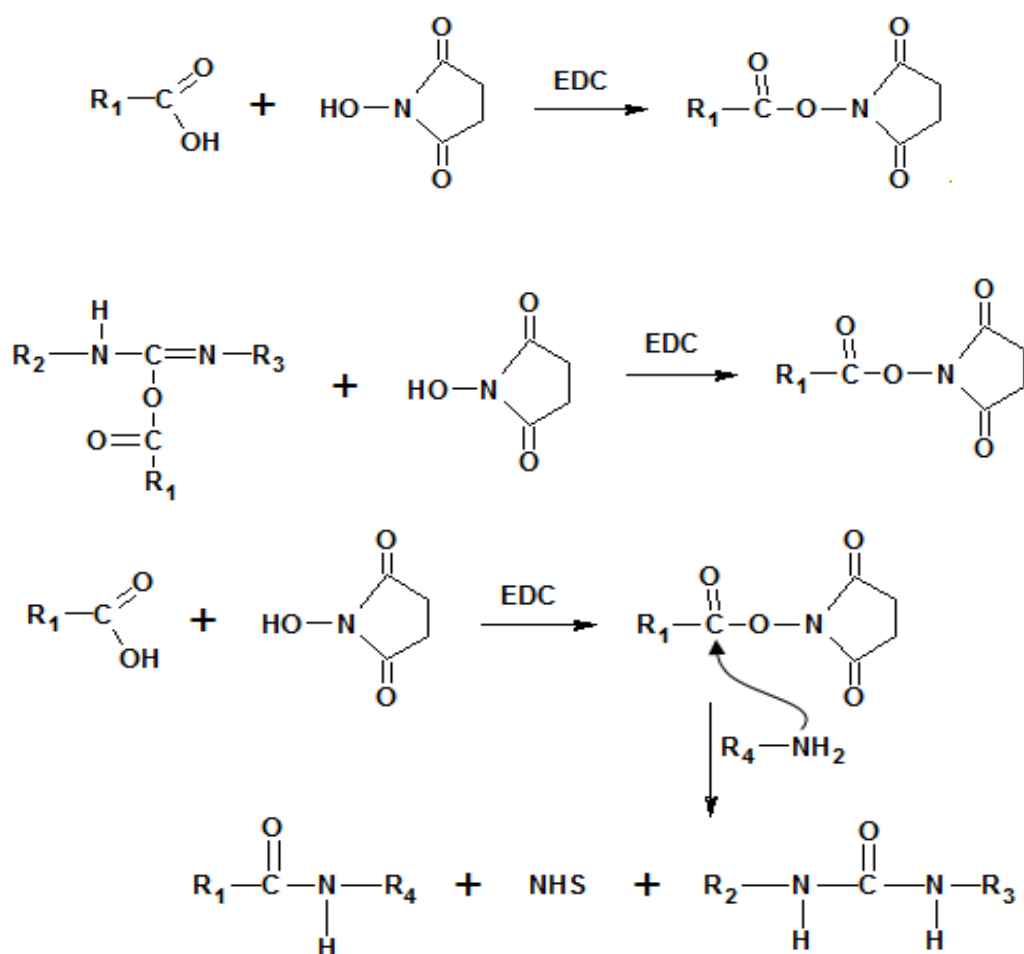
**Esquema 1.** Reacción entre un ácido carboxílico y la 1-Etil-3(dimetilaminopropil) carbodiimida.

Sin embargo, Deepak y Vijay [94] indican que cuando no se usa NHS, la O-acilurea formada en la primera etapa, sufre una rápida hidrólisis y genera nuevamente el ácido de partida por lo que el rendimiento de la reacción es bajo.



**Esquema 2.** Reacción de hidrólisis de la O-acilurea producida por reacción de ácido carboxílico y EDC.

La adición de NHS provoca que se forme un éster aminoacílico, el cual es más estable y permite que se realice más eficientemente la reacción entre el ácido y el grupo amino, obteniéndose altos rendimientos.



**Esquema 3.** Reacción entre ácido carboxílico y N-hidroxisuccinimida y posterior reacción con una amina para formación del sensor impedimétrico.

Esta metodología ha sido empleada con éxito en la inmovilización de proteínas y otras especies sobre sustratos metálicos [94].

Cuando un dispositivo construido en la forma como se indicó anteriormente es puesto en contacto con una especie de interés, se produce una interacción entre el grupo terminal del sensor y el analito, generándose un cambio en las características dieléctricas, capacitivas y/o resistivas del sistema. Este cambio puede ser medido por técnicas como la voltamperometría cíclica y la espectroscopía de impedancia. El cambio en la magnitud de alguno o algunos de los parámetros que componen la impedancia (resistencia, capacitancia o impedancia total) en estos sensores, se espera que sea proporcional a la concentración del analito en la disolución de medida. Igualmente, se ha observado proporcionalidad en los cambios de corriente de pico catódico o anódico con la concentración del analito cuando la respuesta del sistema es seguida mediante voltamperometría cíclica [87].

Con el fin de contribuir con el desarrollo de este tipo de electrodos y comparar su desempeño con los sensores potenciométricos, en este trabajo se construyó un sensor impedimétrico para  $\text{Cu}^{2+}$  mediante la técnica de capas autoensambladas, empleando oro como sustrato, 2-aminoetanotiol (cisteamina) (CA) como modificador del sustrato y el ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA) para el reconocimiento del ion. El comportamiento de estos dispositivos se estudió mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia.

## V METODOLOGÍA

### V.1 Reactivos

Ácido 2-[N-Morfolino]etanosulfónico (MES 99.5%) Sigma

Ácido dietilentriaminopentaacético (DTPA)

2-amino etanotiol (cisteamina CA)

Cloruro de cobre (II) (99.995%) Sigma – Aldrich

Cloruro de Níquel (99.9%) Sigma – Aldrich

Cloruro de potasio (99.9%) J.T. Baker

Cloruro de sodio (99.9%) J.T. Baker

Cloruro de sodio (99.9%) J.T. Baker

Cloruro de Zinc (99,9%) Sigma - Aldrich

El ionóforo 1: 4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-corona-6 (sintetizado en el mismo laboratorio)

Éter *o*-Nitrofenil octílico (*o*-NPOE, 99%) Aldrich

1-Etil-3(dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC)

Hidroximetilferroceno (Sigma – Aldrich)

Ionóforo 2: 4,10-diaza-2,3,11,12-di(4-*tert*-butilbenzo)-18-corona-6 (sintetizado en nuestro laboratorio)

Ionóforo 3: N,N-di(metilencarboxietoxi)-4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-corona-6 (sintetizado en nuestro laboratorio)

Ionóforo II para Cu(II):  $\alpha$ -(4-nitrofenil)-N-fenilnitrona. Fluka

N-hidroxisuccinimida (NHS)

Nitrato de plomo (>99%) Aldrich

Poli(3-octiltiofeno-2,5-diil) (POT) Aldrich

Poli(cloruro de vinilo) (PVC) Aldrich

Sulfato de cobre (II) (99.995%) Sigma–Aldrich

Tetrafenilborato de sodio (TFB 99.5%) Merck

Tetrahidrofurano (THF 99%) Sigma

Tris(hidroximetil) aminometano (TRIS)

En todos los experimentos donde fue requerida, se empleó agua deionizada (18.2 MΩ cm).

## **V.2 Materiales**

Electrodos de oro de 2 mm de diámetro. Bioanalytical

Electrodo de referencia de plata-cloruro de plata. Bioanalytical

Electrodo auxiliar de platino 0.5 mm de diámetro

## **V.3 Equipos**

Analizador de frecuencias Solartron SI 1260

Balanza analítica Mettler Toledo XP105DR

Electrodo Mettler Toledo InLab Expert Pro pH

pHmetro Mettler Toledo SevenMulti

Potenciostato CHInstrument 900B

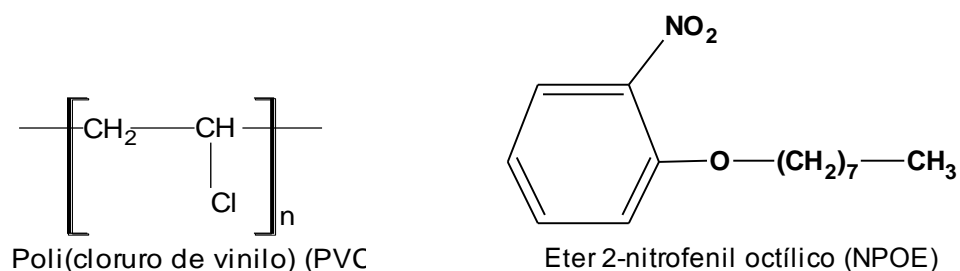
Potenciostato Solartron SI 1287

## **V.4 Procedimiento experimental**

### **V.4.1 Preparación de los electrodos potenciométricos de contacto sólido para Pb<sup>2+</sup>**

#### **V.4.1.1 Preparación de la membrana selectiva**

Las membranas selectivas se prepararon empleando PVC como material estructural de soporte y éter 2-nitrofeniloctílico como plastificante (figura 3); en ellos se incorporó el ionóforo que es la especie complejante del ion de interés.



**Figura 3.** Estructuras del poli(cloruro de vinilo) (PVC) y del éter-2nitrofenil octílico (NPOE)

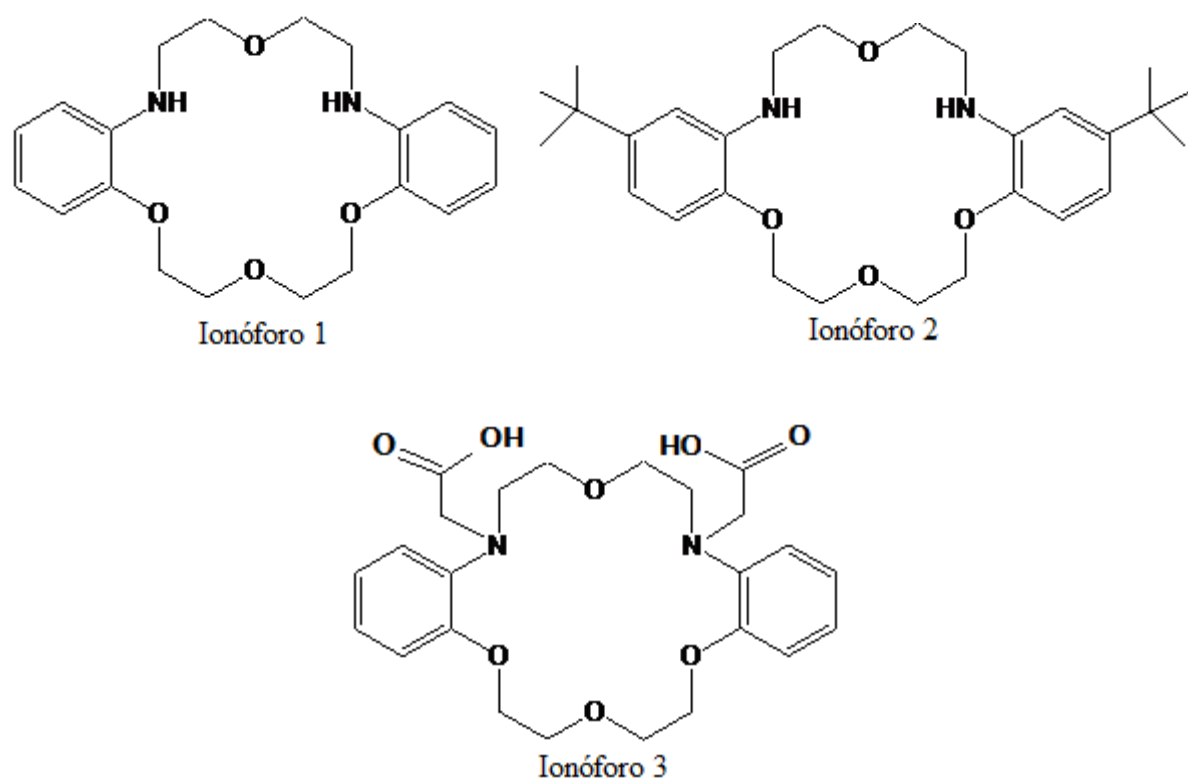
Para  $\text{Pb}^{2+}$  se construyeron tres sensores diferentes para lo cual se emplearon tres ionóforos derivados de éteres corona y cuyas estructuras aparecen en la figura 4. El ionóforo 1 corresponde al 4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-corona-6, el ionóforo 2 es el 4,10-diaza-2,3,11,12-di(4-*tert*-butilbenzo)-18-corona-6; estas dos especies han mostrado buena selectividad frente a  $\text{Cd}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  [95]. El ionóforo 3 corresponde al N,N-di(metilencarboxietoxi)-4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-corona-6. Para cada uno de los diferentes sensores se realizaron estudios por separado, los cuales se describen más adelante.

La preparación se realizó tomando como punto de partida una concentración promedio de cada componente (TFB 1%, PVC 33% y NPOE 66% y relación molar ionóforo/TFB=1.0), de acuerdo a la literatura especializada [21] y se fue modificando para ajustarla a los requerimientos de diseño detectados. El procedimiento general consistió inicialmente en preparar disoluciones de concentración conocida de cada uno de los componentes de la membrana selectiva en THF; a continuación, para preparar la disolución de membrana, se mezclaron los volúmenes justos de cada disolución para obtener cada una de las composiciones deseadas. La disolución de membrana se agitó constantemente durante 10 minutos y entonces se midió un volumen exacto para ser depositado sobre un electrodo de oro previamente limpiado mecánicamente (con alúmina de 0.3 y 0.05  $\mu\text{m}$ ), químicamente (en disolución de ácido nítrico 0.5 M durante 2 horas y electroquímicamente (mediante barridos de voltamperometría cíclica entre 0.5 y 2.0 V vs electrodo de referencia de Ag/AgCl a velocidad de 100  $\text{mV s}^{-1}$  en disolución de ácido sulfúrico 0.5 M hasta obtener un voltamperograma reproducible). El electrodo de oro recubierto con la disolución de membrana



se mantuvo en reposo durante toda la noche (12 horas) con el fin de permitir completa evaporación del disolvente, obteniéndose de esta forma el ESICS deseado.

Antes de realizar las mediciones electroquímicas, los sensores fueron introducidos en disolución de  $\text{Pb}^{2+}$   $10^{-3}$  M con el fin de acondicionarlos o equilibrar la membrana con la disolución de analito. Este procedimiento es necesario para ayudar al eficiente desempeño del sensor y el tiempo de acondicionamiento será objeto de estudio más adelante. Luego del acondicionamiento del sensor, se procedió a realizar las medidas potenciométricas (potencial de circuito abierto – OCP por su sigla en inglés) e impedimétricas construyendo una celda electroquímica donde el ESICS se empleó como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia y un alambre de platino como electrodo auxiliar, inmersos en las disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  preparadas para el estudio de cada parámetro.



**Figura 4.** Estructuras de los ionóforos 1, 2 y 3 empleadas en el estudio de sensores potenciométricos de contacto sólido para  $\text{Pb}^{2+}$ .

#### V.4.1.2 Pruebas de la funcionalidad de los ionóforos

Con el fin de comprobar que las señales obtenidas corresponden al efecto producido por la respuesta de cada ionóforo hacia la especie de interés, se realizaron mediciones de potencial de circuito abierto en disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  en un intervalo de concentraciones entre  $10^{-10}$  y  $10^{-3}$  M a pH 5.0, con dispositivos fabricados con membranas que contenían todos los componentes con excepción del ionóforo, fijando la concentración de TFB en 1%, de PVC en 33% y de NPOE en 66%. Una respuesta, representada en el cambio de pendiente de la curva potenciométrica, indicaría que otros componentes de la membrana también son responsables del reconocimiento de iones  $\text{Pb}^{2+}$  en la disolución de muestra. Por otro lado, si no se presenta cambio de pendiente en la curva potenciométrica, indicaría que cualquier cambio en el mismo parámetro que se presente en presencia del ionóforo, podrá ser atribuido al efecto de este último componente.

#### V.4.1.3 Efecto del pH de las disoluciones de muestra

Es conocido que la presencia del ion hidronio en mayor o menor concentración, puede afectar la respuesta del sensor, debido principalmente a que este ion puede actuar como un importante interferente [96] para diferentes iones metálicos, pero más en este estudio, en particular por la posible interacción del ion hidronio con átomos donadores de electrones presentes en la estructura de los tres ionóforos estudiados. Con el fin de determinar el valor del pH apropiado para realizar las mediciones de potencial en las etapas posteriores, se fabricaron sensores con membrana que tenían una composición promedio sugerida en la literatura [21] (PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1% y relación molar R de 1:1 entre ionóforo y el intercambiador iónico TFB). Luego de permitir la evaporación del disolvente de la membrana, el sensor fue acondicionado durante 4 horas en disolución de  $\text{Pb}^{2+}$   $10^{-3}$  M y a continuación se midió el potencial de circuito abierto en disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  desde  $10^{-10}$  hasta  $10^{-3}$  M a valor de pH de 3.0. El mismo procedimiento fue realizado con nuevos sensores obtenidos en la forma anteriormente indicada, en series de disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  a valores del pH de 4.0, 5.0, 6.0, 7.0 y 8.0. Con los valores de potencial obtenidos se construyeron curvas potenciométricas y de los

valores de pendiente y límite de detección se determinó el valor de pH apropiado para las mediciones con cada tipo de sensor.

#### **V.4.1.4 Efecto del espesor de membrana**

Para determinar el efecto que tiene el espesor de la membrana sobre el comportamiento del sensor, se prepararon disoluciones de membrana con igual composición de las membranas empleadas para estudio del efecto del pH. Sobre cada electrodo de oro se depositaron volúmenes diferentes de disolución de membrana, luego se permitió la evaporación del disolvente (12 horas a temperatura ambiente) y a continuación se realizó el acondicionamiento de los sensores en disolución de  $\text{Pb}^{2+} 10^{-3}$  M en disolución de pH 6.0. Con cada sensor se midió el potencial de circuito abierto en una serie de disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  desde  $10^{-10}$  hasta  $10^{-3}$  M a pH 6.0. Con los valores de potencial obtenidos se construyeron las curvas potenciométricas correspondientes, de las cuales se determinó el límite de detección y la pendiente de la región lineal. Adicionalmente se estudió el comportamiento electroquímico de estos sensores mediante espectroscopía de impedancia realizando barridos de frecuencia desde 0.1 hasta  $10^6$  Hz con amplitud de potencial de 10 mV aplicado sobre el potencial de circuito abierto frente a un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata y en disolución de  $\text{Pb}^{2+} 10^{-3}$  M. Con los espectros obtenidos se determinó la variación de la resistencia de la membrana en función del espesor de la misma y su efecto sobre el comportamiento potenciométrico del sensor.

#### **V.4.1.5 Efecto de la composición de la membrana**

Para evaluar el efecto de la composición de la membrana selectiva y de la concentración de los componentes en la misma, se construyeron sensores con membranas del espesor apropiado en las que inicialmente se mantuvo constante el porcentaje del ionóforo y del intercambiador iónico pero se varió el contenido de plastificante, ajustando los contenidos de NPOE y por supuesto los de PVC. Los valores de concentración (en porcentaje de masa) de plastificante estudiados fueron: 30, 40, 50, 60, 70 y 80%, mientras que los valores de concentración de PVC fueron 69, 59, 49, 39, 29 y 19% respectivamente. La concentración de TFB se mantuvo

en 1% y la relación molar ionóforo-TFB fue de 1.0 para sensores basados en el ionóforo 1 y de 4.0 para sensores basados en los ionóforos 2 y 3. En otra serie de experimentos, se construyeron sensores en los cuales se mantuvieron constantes las concentraciones de NPOE y PVC en la membrana selectiva, pero se varió la concentración (en porcentaje en masa) de TFB y la relación molar ionóforo - TFB. El contenido de NPOE se fijó en 66% para sensores basados en los ionóforos 1, en 60% para ESICS basados en el ionóforo 2 y en 40% para ESICS basados en el ionóforo 3 y la relación molar ionóforo TFB se varió de tal manera que se tuvieran los valores: 0.1, 1.0, 4.0 y 10.0 para sensores basados en el ionóforo 1, mientras que para los sensores basados en los ionóforos 2 y 3, se estudiaron las relaciones ionóforo-TFB iguales a 0.4, 1.0 y 4.0. En todos los casos se determinó el potencial de circuito abierto en una serie de disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  desde  $10^{-8}$  hasta  $10^{-3}$  M a pH 6.0. Con los valores de potencial obtenidos se construyeron las curvas potenciométricas correspondientes, de las cuales se determinó el límite de detección y la pendiente de la región lineal.

Adicionalmente, se estudió el comportamiento electroquímico de los sensores construidos mediante espectroscopía de impedancia realizando barridos de frecuencia desde 0.1 hasta  $10^6$  Hz con amplitud de potencial de 10 mV aplicado sobre el potencial de circuito abierto frente a un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata y en disolución de  $\text{Pb}^{2+}$   $10^{-3}$  M. Con los espectros obtenidos se determinó la variación de la resistencia de la membrana en función del contenido de plastificante, del contenido de intercambiador iónico y de la relación molar ionóforo-TFB y su efecto sobre el comportamiento potenciométrico del sensor.

#### **V.4.1.6 Efecto del tiempo de acondicionamiento**

Con el fin de determinar el efecto del tiempo de acondicionamiento sobre la respuesta de los ESICS, se construyeron electrodos con membranas con una composición derivada de los resultados de las etapas previa de este estudio. Estos sensores fueron acondicionados en una disolución de  $\text{Pb}^{2+}$   $10^{-3}$  M durante diferentes periodos de tiempo, desde 0 minutos hasta 72 horas. Para cada uno se determinó luego su respuesta mediante potencial de circuito abierto en disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  desde  $10^{-10}$  hasta  $10^{-3}$  M a pH 6.0. Adicionalmente se empleó el procedimiento descrito en [80], acondicionando los ESICS en disolución de una mezcla de ion

primario y un ion interferente en diferentes relaciones molares con el fin de intentar mejorar los límites de detección de los sensores. Para ello se mantuvieron los dispositivos durante 24 horas en disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  (ion primario) y  $\text{Ca}^{2+}$  (como ion interferente), con diferencia en sus concentraciones de 1, 3, 6, y 10 órdenes de magnitud. En todos los casos se determinó el potencial de circuito abierto en una serie de disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  desde  $10^{-10}$  hasta  $10^{-3}$  M a pH 6.0. Con los valores de potencial obtenidos se construyeron las curvas potenciométricas correspondientes, de las cuales se determinó el límite de detección y la pendiente de la región lineal.

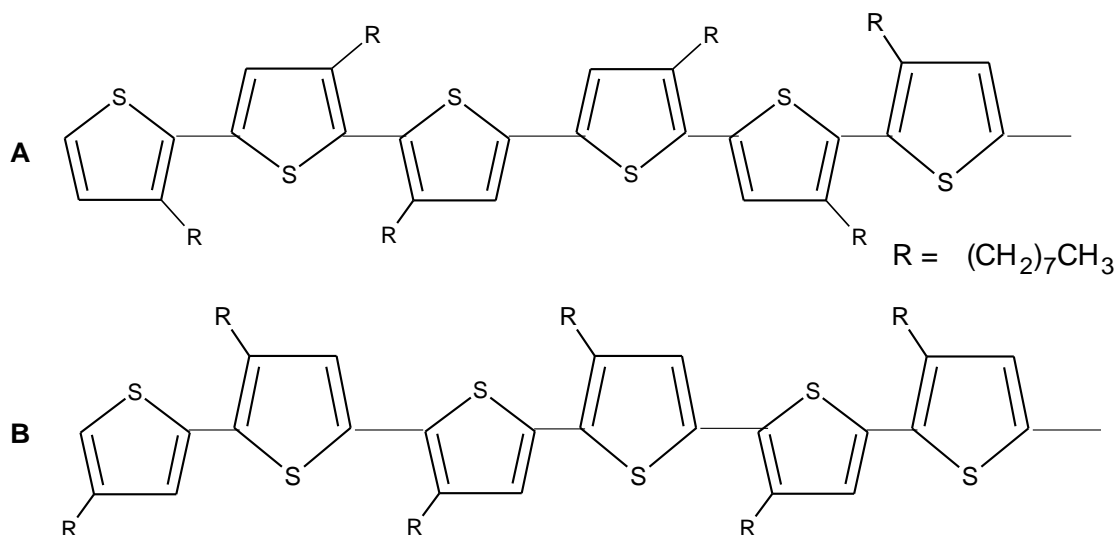
#### V.4.1.7 Efecto de la presencia del polímero conductor

Para determinar el efecto de la presencia de una capa de polímero conductor sobre la respuesta de los ESICS, inicialmente se disolvió poli(3-octiltiofeno) en su conformación regioaleatoria (POT RA) (figura 5A) en THF, formando una disolución de 5 mg/mL. A continuación se realizó el recubrimiento del electrodo de oro con una capa de POT RA, depositando 10 microlitros de disolución y permitiendo la evaporación del disolvente. Enseguida se realizó un segundo depósito de 10 microlitros de la disolución de POT RA. De igual manera se procedió para realizar el recubrimiento con poli(3-octiltiofeno) regiorregular POT (RR) (figura 5B). Después de permitir la evaporación total del disolvente, se realizó el depósito de la disolución de membrana selectiva. Para estos sensores se determinó el potencial de circuito abierto en una serie de disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  desde  $10^{-10}$  hasta  $10^{-3}$  M a pH 6.0. Con los valores de potencial obtenidos se construyeron las curvas potenciométricas correspondientes, de las cuales se determinó el límite de detección y la pendiente de la región lineal.

En una segunda parte, se recubrieron electrodos de oro con POT RA y se determinó su comportamiento electroquímico en función del espesor de la capa de polímero mediante voltamperometría cíclica desde -1.5 V hasta 2.0 V a velocidad de barrido de  $50 \text{ mV s}^{-1}$  en disolución acuosa de hidroximetilferroceno 0.05 M y  $\text{NaNO}_3$  0.1 F como electrolito soporte. El mismo procedimiento anterior se realizó para el estudio del comportamiento electroquímico de POT RR.

Por último, se recubrieron electrodos de oro con POT RA y se aplicó un solo barrido de potencial mediante voltamperometría cíclica desde 0.0 hasta 1.5 V a una velocidad de 50 mV s<sup>-1</sup> en disolución de TFB 0.1 M con el fin oxidar parcialmente al polímero. En otros recubrimientos se aplicaron hasta 10 ciclos sucesivos, hasta obtener un voltamperograma reproducible, en el cual se consideró que el POT había sido completamente oxidado. Los dos tipos de sustratos (parcial y totalmente oxidados) fueron entonces recubiertos con la disolución de membrana selectiva. Igual procedimiento se realizó empleando POT RR. Para todos los sensores se determinó el potencial de circuito abierto en una serie de disoluciones de Pb<sup>2+</sup> desde 10<sup>-8</sup> hasta 10<sup>-3</sup> M a pH 6.0.

Con los valores de potencial obtenidos se construyeron las curvas potenciométricas correspondientes, de las cuales se determinó el límite de detección y la pendiente de la región lineal. Adicionalmente se determinaron los cambios en el comportamiento electroquímico de los sensores que contienen la capa de POT respecto a los sensores sin POT al igual que el efecto de la oxidación parcial o total del mismo polímero conductor mediante la espectroscopía de impedancia, realizando barridos de frecuencia desde 0.1 hasta 10<sup>6</sup> Hz, aplicando un potencial sinusoidal con amplitud de 10 mV sobre el potencial de circuito abierto del sensor frente al electrodo de referencia de plata-cloruro de plata y en disolución de Pb<sup>2+</sup> 10<sup>-3</sup> M.



**Figura 5.** Estructuras de Poli(3-octil tiofeno) (POT) A) regioaleatorio y B) regiorregular.

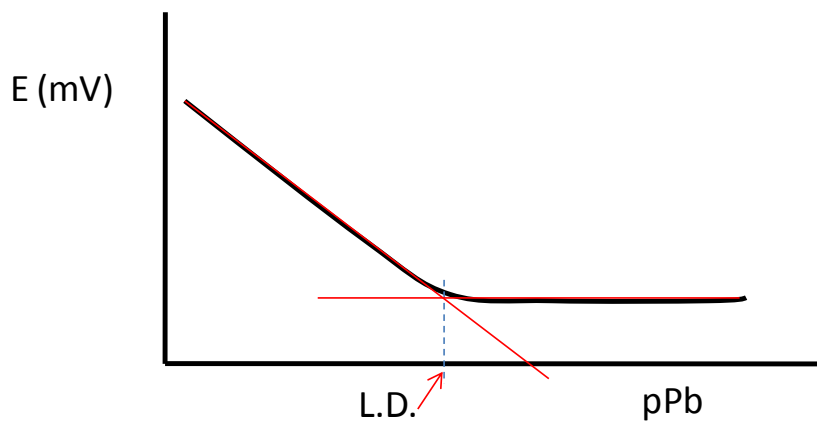
#### V.4.1.8 Parámetros de calidad analítica

##### V.4.1.8.1 Selectividad

Para evaluar la selectividad de los sensores de  $\text{Pb}^{2+}$  frente a otros iones metálicos, inicialmente se construyeron los sensores con la composición y características adecuadas, según los resultados de las etapas anteriores. La selectividad de los sensores se evaluó frente a los iones  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Cd}^{2+}$  mediante el método de interferencia fija. Para tal efecto se prepararon disoluciones acuosas con actividad conocida de cada uno de los iones considerados como posibles interferentes; también se preparó una serie de disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  desde  $10^{-8}$  hasta  $10^{-3}$  M a pH 6.0. A cada una de las disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  se adicionó un volumen conocido de la disolución del ion interferente a estudiar, de tal forma que la concentración de este último se conocía con certeza y por tanto se pudiera calcular la actividad del mismo en la disolución. A continuación se determinó el potencial de circuito abierto en cada una de las disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$  con ion interferente. Con los datos de potencial obtenidos se construyeron las correspondientes curvas potenciométricas, de las cuales se determinó el límite de detección y a partir de este último valor se determinó el correspondiente valor de actividad del ion primario para así calcular el coeficiente de selectividad potenciométrico del sensor frente al ion interferente, en la forma indicada en la sección III. 1.1.2.5.

##### V.4.1.8.2 Límite de detección

El límite de detección es uno de los parámetros de mayor importancia en lo referente al desempeño de los sensores potenciométricos. La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC por sus siglas en inglés) recomienda la determinación del límite de detección mediante la extrapolación de las dos porciones de la curva potenciométrica y leyendo el valor de pM en el punto de intersección de las extrapolaciones [68], en la forma que se muestra en la figura 6.



**Figura 6.** Determinación del límite de detección en mediciones con sensores potenciométricos según recomendaciones de IUPAC.

Sokalski y colaboradores [69] han propuesto algunas modificaciones debido a que el método propuesto por la IUPAC hace que se generen valores erróneos de límite de detección en casos donde las curvas potenciométricas presentan más de dos valores de pendiente, especialmente en casos en los cuales se observa una respuesta con pendiente superernstiana a bajas concentraciones del analito en la disolución de muestra. No obstante, esta última propuesta aún no ha sido adoptada por la IUPAC.

La determinación del límite de detección de cada sensor se realizó mediante la extrapolación de las dos porciones lineales de la curva de calibración y leyendo el valor de pPb en el punto de intersección de las extrapolaciones.

#### V.4.1.8.3 Sensibilidad

La sensibilidad de los sensores se obtuvo mediante la determinación del valor de la pendiente de la curva potenciométrica, la cual debe ser idealmente de 29.6 mV/década.

#### V.4.2 Preparación de los electrodos selectivos de iones de contacto sólido para $\text{Cu}^{2+}$

Debido a que el ionóforo usado en la fabricación del ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$ , la  $\alpha$ -4-N-nitrofenilnitrona, ya ha sido empleado con buenos resultados en la fabricación de ESICS con



una composición diferente en la membrana selectiva [65], algunos parámetros como el valor de pH de la disolución de muestra y las interferencias para los sensores basados en este ionóforo, no fueron considerados como parámetros de estudio en este trabajo. El valor de pH de las disoluciones de muestra fue de 5.0 de acuerdo con los resultados mostrados en la referencia [65]. Los parámetros estudiados en los ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  fueron: el espesor de membrana, el contenido de plastificante y el contenido de intercambiador iónico junto con el valor de R. Con la excepción obvia del ionóforo, los demás componentes de la membrana selectiva fueron los mismos que los empleados para la fabricación de los ESICS para  $\text{Pb}^{2+}$ .

#### V.4.3 Preparación de los sensores impedimétricos para $\text{Cu}^{2+}$

Con el fin de obtener sensores con límites de detección más bajos que los obtenidos con los sensores potenciométricos, se fabricó un sensor con detección impedimétrica para  $\text{Cu}^{2+}$ . Para esto se empleó como sustrato un electrodo de oro de  $3.2 \text{ mm}^2$  al cual se le realizó un procedimiento de limpieza exhaustivo consistente primero en mantener el sustrato en agua regia durante 1 minuto para luego realizar el pulimiento del electrodo empleando alúmina inicialmente de  $0.3 \text{ }\mu\text{m}$  y luego de  $0.05 \text{ }\mu\text{m}$  de diámetro de partícula. A continuación se sometió a procedimiento de sonicación en agua durante 10 minutos, luego 10 minutos en cloroformo y nuevamente en agua por otros 10 minutos. Enseguida se mantuvo durante 1 hora en disolución de ácido nítrico  $0.5 \text{ M}$  y por último se sometió a limpieza electroquímica aplicando la técnica de voltamperometría cíclica inicialmente desde  $0.5$  hasta  $2.2 \text{ V}$ , regresando nuevamente a  $0.5 \text{ V}$  durante 20 ciclos y luego desde  $0.5$  hasta  $1.8 \text{ V}$ , regresando hasta  $0.5 \text{ V}$  durante 10 ciclos o hasta obtener un voltamperograma reproducible en cada ciclo. El procedimiento se realizó en ácido sulfúrico  $0.5 \text{ M}$  y a una velocidad de  $0.1 \text{ V/s}$ .

Paralelamente se preparó una disolución acuosa de cisteamina  $18 \text{ mM}$  y se sometió a burbujeo de nitrógeno durante 10 minutos. El sustrato (electrodo de oro) perfectamente limpio se sumergió en la disolución de cisteamina, inmediatamente terminada la limpieza electroquímica. El tiempo de contacto del electrodo de oro con la disolución de cisteamina fue

de 12 horas y en ausencia de luz con el fin de permitir el depósito de la cisteamina sobre el sustrato mediante la oxidación del grupo tiol para formar el enlace Au-S.

En un mismo recipiente se preparó la disolución de DTPA 0.005 M, y la disolución 0.02 M de NHS disolviendo los reactivos en agua deionizada. A continuación se agregó un volumen de EDC necesario para establecer una relación molar DTPA:NHS:EDC de 1:4:6. La relación molar 4:6 entre NHS y EDC fue la que presentó mejor resultado en la reacción entre el grupo amino y el grupo carboxilato, obteniéndose buenos recubrimientos, lo cual se reflejó luego en un buen desempeño del sensor, aunque en algunos trabajos [93] se ha encontrado que otras relaciones molares generan altos rendimientos de la reacción. En cuanto a la relación 1:4 entre DTPA y NHS se tuvo en cuenta que cada molécula de DTPA contiene cinco grupos carboxilato y que para el enlace con la amina sólo se necesita activar uno de estos grupos; sin embargo, con esa relación se mantiene una mayor probabilidad de activación de los grupos carboxilato presentes en la molécula de DTPA, asegurando de esta forma un rendimiento más alto de la reacción. Es debido hacer notar que en caso de activarse más de un grupo carboxilato, por lo menos uno de ellos reaccionará con el grupo amino terminal de la cisteamina y los demás se hidrolizarán generando nuevamente el grupo funcional inicial. La disolución con los tres componentes, DTPA, NHS y EDC se mantuvo en la oscuridad durante 3 horas para dar tiempo a la activación de los grupos carboxilato,

Luego de permanecer sumergidos durante 12 horas, los electrodos de oro recubiertos ahora con cisteamina fueron sacados y lavados con abundante agua deionizada con el fin de desprender las moléculas de cisteamina adsorbidas (no enlazadas) a la superficie del mismo. Inmediatamente fueron sumergidos en la disolución de DTPA, NHS y EDC y mantenidos allí durante 24 horas también en la oscuridad.

Pasado el tiempo de contacto con la disolución de DTPA, NHS y EDC, los electrodos de oro recubiertos ahora con cisteamina y una capa de DTPA (Au-CA-DTPA) fueron lavados con abundante agua deionizada para desprender los residuos de sustancias adsorbidas sobre el material y se procedió a mantenerlos en contacto con disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$  en un intervalo de concentraciones entre  $10^{-12}$  y  $10^{-4}$  M preparadas a un pH de 8.5 regulado con buffer de

amonio/amoniaco 0.01 M. El tiempo de contacto con cada disolución fue de 1, 5, 10, 15 y 30 minutos, con lo cual se determinó el efecto de este parámetro sobre la respuesta del sensor. Se esperaba que al contacto con las disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$ , el ion interaccionara con los grupos amino terciarios y carboxilato libres del DTPA formando el sistema Au-CA-DTPA-Cu. La cantidad de ion cobre que interacciona con el sensor debe ser proporcional a la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en cada disolución.

Después del contacto con cada disolución se realizaron mediciones electroquímicas mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia en disolución de ferrocianuro de potasio 5 mM preparada en disolución buffer a pH 7.0. Para esto se empleó una celda de tres electrodos donde el sensor compuesto por Au-CA-DTPA-Cu se empleó como electrodo de trabajo, un electrodo de Ag/AgCl se empleó como electrodo de referencia y un alambre de platino como electrodo auxiliar. La voltamperometría cíclica se aplicó entre OCP hasta 0.5 V, regresando luego a -0.2 V y terminando nuevamente en OCP a una velocidad de 50 mV/s. En cuanto a la espectroscopía de impedancia, esta se realizó con barridos de frecuencia entre 1 y  $10^5$  Hz con amplitud de potencial de 10 mV sobre un potencial d.c. de 0.23 V vs electrodo de referencia; este último valor de potencial fue determinado a partir de la señal obtenida por voltamperometría cíclica. En el caso de la voltamperometría cíclica se determinó la relación entre el aumento de la corriente de pico anódico y el cologaritmo (-log) de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en la disolución de contacto previo a la medición, mientras que en el caso de la espectroscopía de impedancia se determinó la relación entre la impedancia total, la impedancia imaginaria y la impedancia real con el cologaritmo de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en la disolución de contacto previo a la medición.

#### **V.4.3.1 Estudio del efecto del valor de pH de las disoluciones de muestra**

Con el fin de determinar el valor de pH apropiado para realizar las mediciones de impedancia, se determinó la respuesta de los electrodos construidos bajo las mismas condiciones descritas anteriormente, pero el contacto previo a las mediciones de voltamperometría cíclica y de espectroscopía de impedancia se realizó en una disolución de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-4}$  M y en un intervalo de pH desde 3.0 hasta 9.0. Para la cuantificación del ion  $\text{Cu}^{2+}$ , se

determinó la variación de la resistencia del sensor respecto al cologaritmo de la concentración del ion metálico en la disolución de contacto previo. Los criterios para seleccionar el pH apropiado fueron el límite de detección más bajo y el grado de linealidad de la curva de calibración obtenida.

#### **V.4.3.2 Parámetros de calidad analítica**

Con las curvas de resistencia vs concentración de analito se determinaron la sensibilidad y el límite de detección del sensor. La selectividad se determinó mediante la adición de la especie interferente a una disolución de analito y determinando el cambio en el valor de la resistencia medida para la disolución que contenía tanto al ion de interés como al ion interferente, respecto de la resistencia medida para la disolución que contenía solo al ion de interés.

## VI RESULTADOS Y DISCUSION

### VI.1 Sensores potenciométricos de contacto sólido para $\text{Pb}^{2+}$

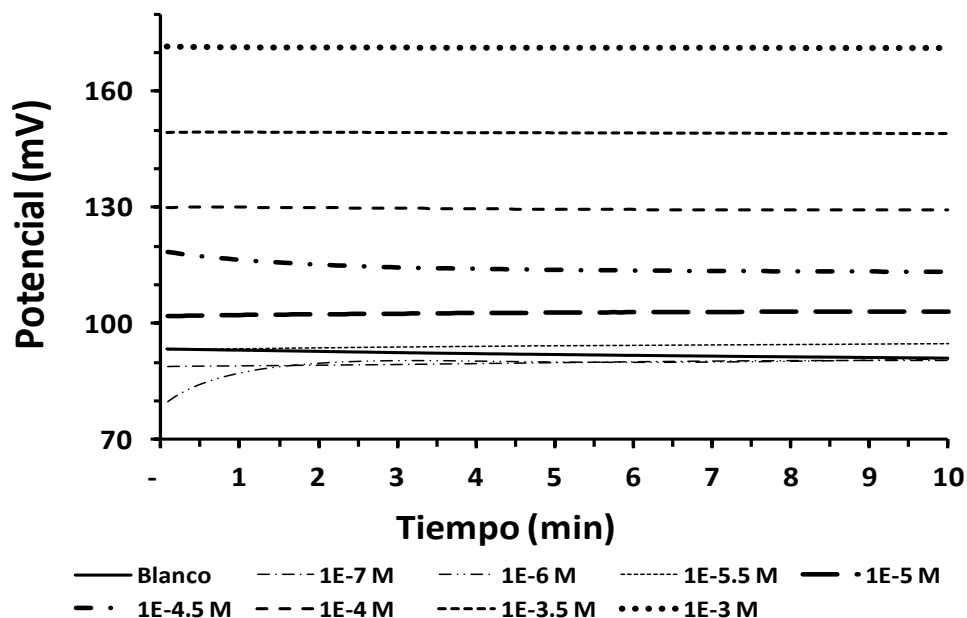
#### VI.1.1 Construcción de las curvas potenciométricas

El potencial de circuito abierto (OCP) medido en disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$ , empleando una celda electroquímica donde el electrodo de trabajo es el ESICS para  $\text{Pb}^{2+}$ , muestra la variación observada en la figura 7. A tiempos cortos (del orden de segundos), existe una variación relativamente grande de potencial que aumenta cuando la concentración de  $\text{Pb}^{2+}$  en la disolución es baja y disminuye cuando la concentración del  $\text{Pb}^{2+}$  es alta. El OCP se va estabilizando con el tiempo, sin embargo siempre hay un intervalo de variación del mismo. En este trabajo el valor del OCP registrado corresponde al valor alcanzado con una variación máxima de 0.5 mV/min. Con este valor de OCP para cada una de las disoluciones de  $\text{Pb}^{2+}$ , se construyeron las curvas potenciométricas correspondientes.

El aumento inicial del valor de OCP al comienzo de las curvas, observado especialmente en disoluciones con baja concentración de  $\text{Pb}^{2+}$ , indica que se está realizando un intercambio iónico en el cual la membrana extrae iones del analito desde la disolución acuosa y deja salir iones  $\text{Na}^+$  hacia la misma disolución, generando procesos fisicoquímicos al interior de la membrana que determinan el cambio de potencial [69, 98]. El tiempo de estabilización del valor del OCP (cambio de pendiente de las curvas) está cercano a los 3 minutos, por lo que el tiempo de respuesta promedio, definido como el tiempo transcurrido entre el instante en que el ESICS entra en contacto con la disolución de medida y el instante en que se alcanza una variación máxima de 0.5 mV/min., fue determinado en  $3 \pm 0.3$  minutos. Cabe anotar que esta definición está en consonancia con la recomendada por la IUPAC para la determinación del tiempo de respuesta en ESI, dejando de lado las definiciones que empleaban los valores de constante de tiempo para tal fin [99]. El posible mecanismo de generación de potencial en estos sistemas será discutido más adelante.

En la figura 7 se aprecia que, a bajas concentraciones, la diferencia de OCP entre una disolución y otra está muy por debajo del comportamiento esperado (comportamiento

subnernstiano); sin embargo, a medida que la concentración del analito aumenta, esta diferencia se va haciendo mayor hasta llegar, idealmente hasta los 30 mV/década (mV/dec.). No obstante, en algunos sensores de los construidos en este trabajo estas diferencias son mayores a 30 mV/dec., registrándose un comportamiento supernernstiano.

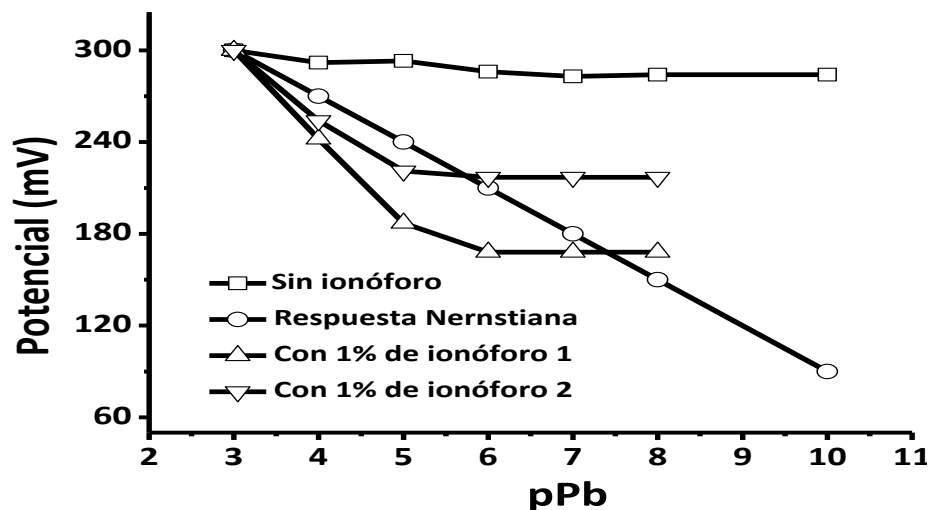


**Figura 7.** Evolución del potencial de circuito abierto en función del tiempo en disoluciones de  $Pb^{2+}$  a diferentes concentraciones.

### VI.1.2 Pruebas de la funcionalidad del ionóforo

Los ESICS preparados con membrana que no contenían ionóforo, no generaron respuesta de variación de potencial respecto de la concentración de  $Pb^{2+}$ . En la figura 8 se puede observar que el valor del OCP es prácticamente constante y solo a concentraciones altas de  $Pb^{2+}$  se observa un pequeño cambio de pendiente ( $8.0 \pm 2.5$ ), el cual es atribuido a la acción del intercambiador iónico (TFB) en el interior de la membrana. El TFB puede interactuar con los iones  $Pb^{2+}$ , en cuyo caso existe la posibilidad de formar pares iónicos [100] y extraer algo de este último desde la disolución a la membrana, aunque este aporte es despreciable en comparación con la extracción que realiza el ionóforo. Por su parte, los sensores con membranas que contienen los ionóforos 1 y 2 presentan una pendiente mucho mayor que el sensor con membrana que no contiene ionóforo alguno. Lo anterior demuestra que

efectivamente es el ionóforo quien interacciona con los iones  $Pb^{2+}$  permitiendo también la variación del OCP.



**Figura 8.** Curvas potenciométricas para sensores con membrana con y sin ionóforo, comparada con una curva potenciométrica teórica para un sensor con comportamiento ideal. Composición de la membrana sin ionóforo: PVC 33%, NPOE 66% y TFB 1%. Todos los valores se ajustaron para que el potencial de la disolución de mayor concentración sea de 300 mV solo como forma de comparación.

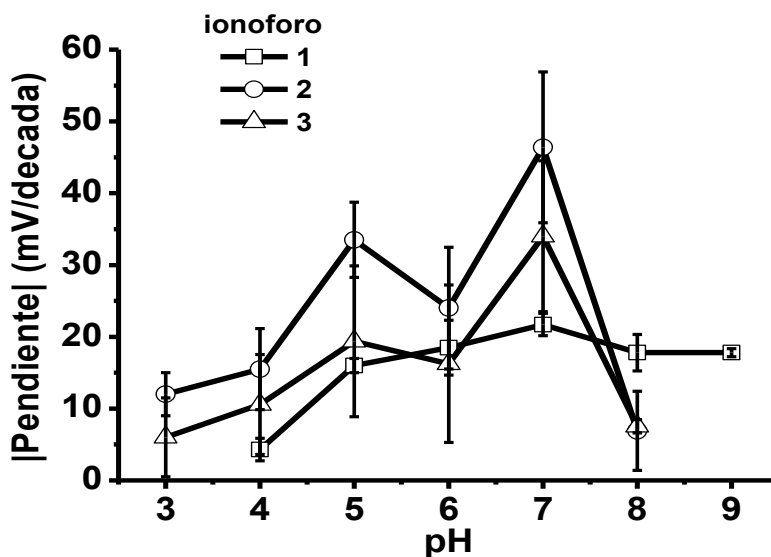
### VI.1.3 Efecto del valor de pH de la disolución de muestra

Las curvas potenciométricas obtenidas con sensores basados en el ionóforo 1, en estos primeros experimentos, presentaron pendientes subnernstianas en el intervalo de valores de pH estudiado, siendo las pendientes de menor valor las correspondientes a valores de pH 3.0 y 4.0 y las pendientes de mayor valor las correspondientes a valores de pH entre 5.0 y 7.0 (figura 9).

Para sensores basados en el ionóforo 2, se observaron pendientes subnernstianas a valores de pH de 3.0 y 4.0, mientras que a valores de pH entre 5.0 y 6.0 las pendientes fueron cercanas al valor esperado (30 mV/dec). A pH 7.0 la pendiente de la curva potenciométrica fue de tipo supernernstiano, pero a valor de pH de 8.0 nuevamente se obtuvo una pendiente de tipo subnernstiano, ver figura 9.

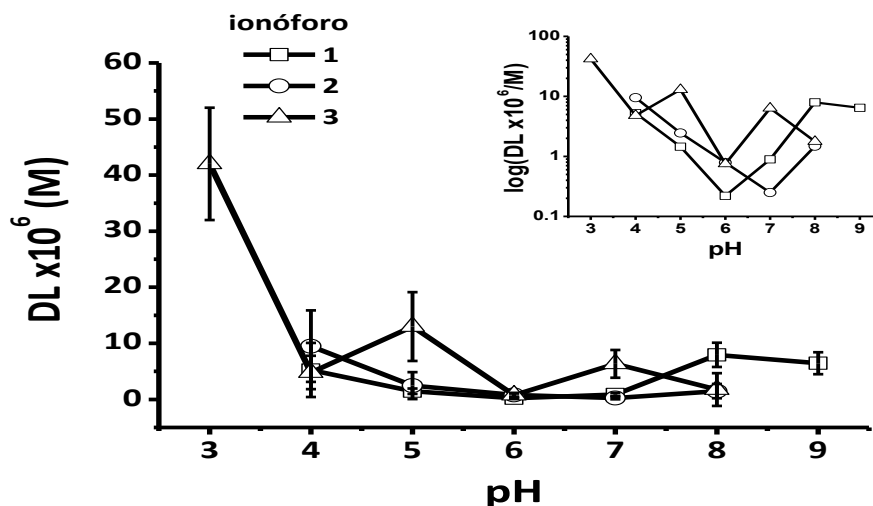
Para sensores basados en el ionóforo 3, los valores de pendiente fueron de tipo subnernstiano en el intervalo de pH estudiado, a excepción de pH 7.0, en el cual se observó un valor de pendiente cercano al valor ideal (figura 9).

En cuanto a los valores de límite de detección, los sensores basados en los ionóforos 1 y 2 presentaron su mejor comportamiento ( $10^{-6}$  M) en el intervalo de pH entre 5.0 y 7.0 (figura 10), lo cual coincide bastante bien con el comportamiento observado para los valores de pendiente de las curvas potenciométricas. Para el límite de detección de los sensores basados en el ionóforo 3 no se observó una variación regular, registrándose el mejor límite de detección a valor de pH de 6.0 (figura 10).



**Figura 9.** Pendientes calculadas obtenidas como función del pH de las curvas de calibración de diferentes ESICS para  $Pb^{2+}$  preparados con los ionóforos 1, 2 y 3. Composición de la membrana (%peso): PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%,  $R = 1$  para los tres sensores. Espesor de la membrana: 30  $\mu m$  (ionóforo 1), 24  $\mu m$  (ionóforo 2) y 25  $\mu m$  (ionóforo 3). El electrolito soporte empleado en las disoluciones de  $Pb^{2+}$  fue NaCl 0.1 F.





**Figura 10.** Límites de detección calculados como función del pH, obtenidos de las curvas de calibración de diferentes ESICS para  $Pb^{2+}$  preparados con los ionóforos 1, 2 y 3. Composición y espesores de la membrana iguales que los indicados en la figura 9. El electrolito soporte empleado en las disoluciones de  $Pb^{2+}$  fue NaCl 0.1 F.

En todos los casos, la respuesta de los ESICS a valores de pH 3.0 y 4.0 estuvo por debajo del valor esperado en cuanto a la pendiente de la curva potenciométrica y presentó valores altos en cuanto a los límites de detección. Este comportamiento se puede atribuir a la interacción de iones  $H^+$  con los sitios o átomos más electronegativos (N y O) presentes en los tres ionóforos, actuando como una interferencia para el reconocimiento del ion  $Pb^{2+}$  por parte de los ionóforos a esos valores de pH. Por otro lado, a valores de pH de 7.0 a 9.0, las respuestas varían desmejorando tanto la sensibilidad (pendiente de la curva potenciométrica) como los límites de detección. A estos valores de pH existen dos factores que afectan la respuesta de este tipo de sensores a los iones  $Pb^{2+}$ : El primero es la precipitación del analito como  $Pb(OH)_{2(s)}$  y en consecuencia la ostensible disminución del  $Pb^{2+}$  libre; en este caso, la respuesta de los ESICS debería disminuir abruptamente respecto a la respuesta observada para  $Pb^{2+}$  a valores de pH entre 5.0 y 7.0. Esta fuerte disminución en la respuesta potenciométrica, efectivamente se observa para los ESICS basados en los ionóforos 2 y 3, pero en el caso de ESICS basados en el ionóforo 1 la disminución observada es leve, lo cual sugiere algún otro tipo de interacción; Nuvikov y colaboradores [8] han atribuido este comportamiento a la interacción del ionóforo 1 con iones monovalentes  $Pb(OH)^+$  presentes en la disolución a valores de pH de 7 en adelante. La presencia de iones  $Pb(OH)^+$  en la disolución, al parecer

genera una pequeña respuesta por parte del sensor, por lo que el valor de la pendiente de la curva potenciométrica no es tan bajo como se esperaría al agotarse los iones  $\text{Pb}^{2+}$ . Aunque en términos reales, la pendiente de la curva potenciométrica para sensores basados en el ionóforo 1 disminuye, la magnitud de esta disminución sugiere que iones  $\text{Pb}(\text{OH})^+$  interactúan en alguna medida con el ionóforo 1.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en cuanto al valor de la pendiente de las curvas potenciométricas y del límite de detección respecto al valor del pH de la disolución de muestra, se escogió el valor de pH igual a 6.0 para realizar las mediciones de potencial de circuito abierto en los experimentos posteriores.

#### VI.1.4 Efecto del espesor de la membrana

La respuesta de los ESICS respecto del espesor de la membrana selectiva, depende del acondicionamiento previo de la misma en la disolución de  $\text{Pb}^{2+}$  concentrada ( $10^{-3}$  M). En las figuras 11 y 12 se presentan los comportamientos de sensores con membranas basadas en el ionóforo 1 y en el ionóforo 2 respectivamente y en ellas se aprecia la variación de las pendientes de las curvas potenciométricas con el espesor de la membrana. Para ESICS basados en los ionóforos 1 y 2 con membranas selectivas sin acondicionamiento previo y con espesor relativamente grande ( $> 50 \mu\text{m}$ ), se observan curvas de calibración con dos pendientes, una de tipo superernstiano a bajas concentraciones y otra de tipo nernstiano a altas concentraciones.

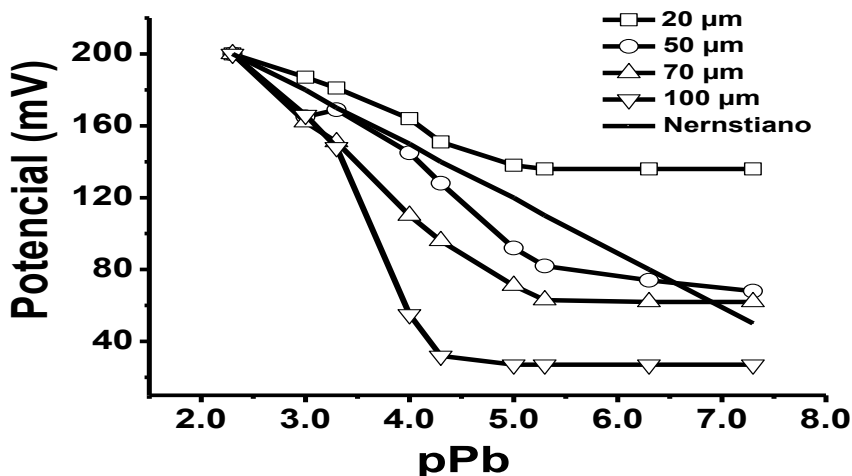
A bajas concentraciones de  $\text{Pb}^{2+}$ , las pendientes son superernstianas, posiblemente debido al agotamiento de los iones del analito en la capa de difusión cercana a la membrana selectiva provocado por la rápida entrada de  $\text{Pb}^{2+}$  desde la disolución a la membrana. Este flujo rápido de iones genera diferencias de potencial grandes en la interfase membrana/disolución y ha sido ampliamente explicado en la literatura [69, 98]. A medida que el espesor de la membrana disminuye, la porción de la curva con pendiente superernstiana cambia a un comportamiento nernstiano hasta que en las membranas más delgadas ( $<30 \mu\text{m}$ ) se obtiene una curva con pendiente nernstiana (figura 13).

La variación del valor de la pendiente de la curva potenciométrica con el espesor de la membrana selectiva, especialmente a bajas concentraciones, se convierte en la primera gran diferencia entre el comportamiento de los ESI tradicionales y el comportamiento de los ESICS, debido a que se ha establecido para el caso de los ESI [3, 69, 98] que los sensores con membranas más delgadas generan pendientes mayores a las generadas por sensores con membranas gruesas, lo cual es atribuido por Ceresa y colaboradores [3] a un bajo valor del flujo de las especies iónicas en el interior de las membranas más gruesas por lo que no se presenta una significativa disminución de la concentración iónica en la capa de difusión de Nernst próxima a la membrana y por tanto la pendiente de la curva disminuye en comparación con la obtenida para membranas más delgadas. Los iones presentes en la capa de difusión de Nernst se agotan más lentamente en las membranas gruesas que en las membranas delgadas.

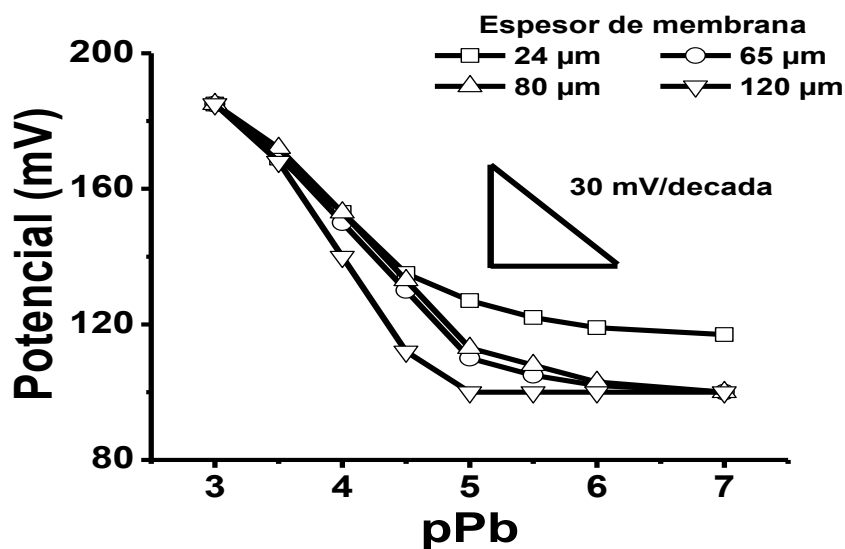
Por otro lado, en el caso de los ESICS, en los que no se cuenta con la disolución interna de referencia y por tanto no puede existir un flujo permanente de carga a través de la membrana, los valores altos de pendiente observados para sensores con membranas gruesas pueden ser explicados por diferencias entre los valores de los coeficientes de difusión de las especies iónicas, lo cual se traduce en diferencias de movilidad de las mismas, generando diferencias en la distribución de carga eléctrica en el interior de la membrana por la mayor separación de las mismas, en comparación con la separación de cargas que se presentan en ESICS con membranas delgadas, en los que el corto camino que recorren los iones para alcanzar el estado estacionario, hace que las especies no se separen lo suficiente. Lo anterior hace pensar que para la generación del potencial en los ESICS, el potencial de frontera de fase entre la membrana selectiva y la disolución de muestra, no representa la misma importancia que tiene para el caso de los ESI, pero en cambio, el potencial de difusión a través de la membrana, que es despreciado en modelo de potencial de frontera que explica el comportamiento de los ESI, sí tiene un enorme importancia para la generación del potencial en los ESICS.

Los sensores con membranas delgadas llegan más rápidamente a la condición de estado estacionario con la entrada de menor cantidad de iones que en el caso de ESICS con membranas gruesas que absorberán mayor cantidad de iones para alcanzar el estado estacionario y por tanto agotarán en mayor proporción los iones presentes en la capa de

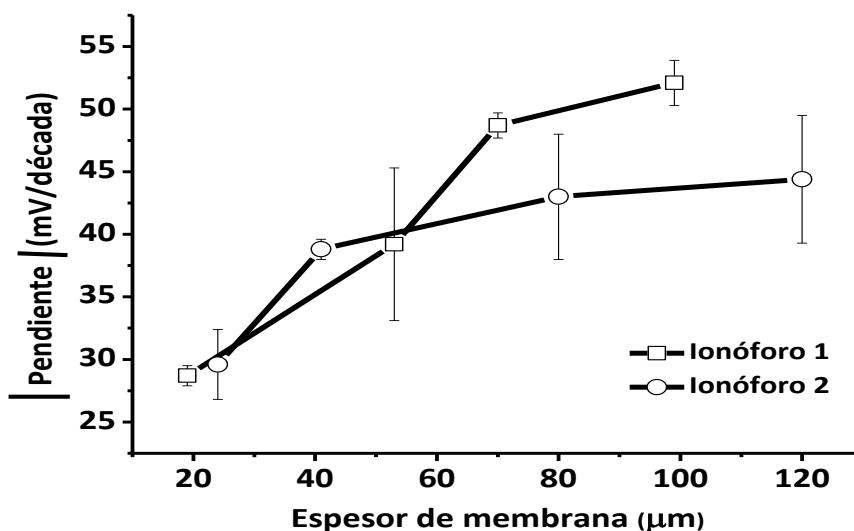
difusión de Nernst cercana a la membrana selectiva, generando de esta forma pendientes mayores a bajas concentraciones de analito. Lo anterior explica la presencia de los dos valores de pendiente registrados para las curvas potenciométricas de las figuras 11 y 12.



**Figura 11.** Curvas potenciométricas para ESICS con membranas de diferentes espesores sin acondicionamiento previo. Composición de la membrana: PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, R = 1 (ionóforo 1). Para las disoluciones de  $Pb^{2+}$  pH= 6.0.



**Figura 12.** Curvas potenciométricas para ESICS con membranas de diferentes espesores sin acondicionamiento previo. Composición de la membrana: PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, R = 1 (ionóforo 2). Para las disoluciones de  $Pb^{2+}$  pH= 6.0.



**Figura 13.** Variación del valor de la pendiente con el espesor de la membrana selectiva para ESICS basados en los ionóforos 1 y 2. Composición de la membrana: PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, R = 1 para ionóforo 1 y R = 4 para ionóforo 2. Para las disoluciones de  $Pb^{2+}$  pH= 6.0.

Por otro lado, para ESICS con membranas previamente acondicionadas, la variación del valor de las pendientes fue similar al observado para membranas sin acondicionar, aunque, no se observaron curvas de calibración con más de una pendiente. No obstante, los tiempos de respuesta, esto es, el tiempo necesario para alcanzar el valor de potencial donde la variación máxima es de 0.5 mV/min, aumenta de dos minutos para membranas previamente acondicionadas a por lo menos 30 minutos en membranas sin acondicionamiento previo, lo que indica que debe establecerse un estado estacionario al interior de la membrana a partir del cual se pueden generar variaciones en las movilidades y distribuciones de carga al interior de la misma como consecuencia del posterior contacto del sensor con disoluciones de  $Pb^{2+}$  de diferentes concentraciones. Al introducir membranas sin acondicionar en disoluciones de  $Pb^{2+}$  de baja concentración ( $10^{-8}$  -  $10^{-6}$  M), el estado estacionario se alcanzará en mucho mayor tiempo (aumentando el tiempo de respuesta) debido a la poca cantidad de iones del analito en las cercanías de la membrana que se tiene a estos valores concentración.

Otro aspecto importante es el tiempo de acondicionamiento para una membrana delgada <50 µm es alrededor de 2 horas, mientras que para una membrana de mayor espesor >100 µm está por encima de las 4 horas, lo cual confirma que para alcanzar el estado estacionario es

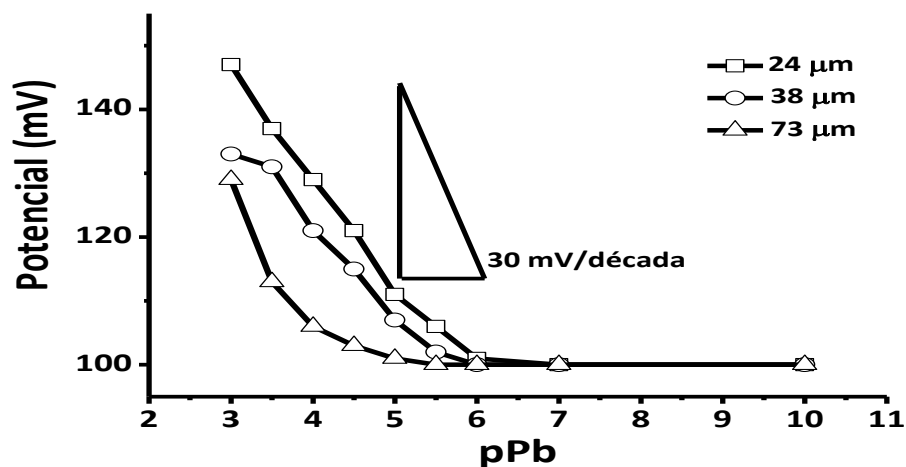
necesaria la difusión de las especies iónicas al interior de la membrana y no es suficiente con la formación de la doble capa en la interfase membrana disolución.

Teniendo en cuenta lo anterior, se puede inferir que el espesor de la membrana y consecuentemente los parámetros que de él dependen (como por ejemplo la resistencia), junto con la difusión y distribución de cargas al interior de la misma membrana, son en gran parte responsables de la generación del potencial del ESICS y por lo tanto es un factor que se puede optimizar para la obtención de ESICS con buena respuesta analítica. En tal caso, en los ESICS no sería posible la aplicación del modelo de potencial de frontera de fase, puesto que en los ESICS la mayor contribución al potencial de membrana estaría dada por el potencial de difusión y no por el potencial de frontera como lo considera el modelo antes indicado.

En cuanto a los límites de detección, se observa una fuerte variación de este parámetro con la disminución del espesor de la membrana selectiva. Con las membranas gruesas se obtienen límites de detección relativamente altos (del orden de  $10^{-5}$  M) mientras que con membranas delgadas se obtienen límites de detección un poco más bajos (del orden de  $10^{-6}$  M). Nuevamente, esto es contrario al comportamiento observado para los ESI tradicionales [69, 98] donde los sensores con membranas más gruesas presentan mejores límites de detección que los sensores con membranas delgadas. La variación del límite de detección con el espesor de la membrana selectiva es un aspecto que aun no está suficientemente aclarado para el caso de los ESI donde el problema ha sido abordado desde el control de la actividad del ion de interés en la disolución interna de referencia y queda mucho menos nítido en el caso de los ESICS donde existen pocos trabajos en los cuales se ha abordado este aspecto.

En cuanto a los ESICS basados en el ionóforo 3, la variación del espesor de la membrana produjo cambios no significativos en el valor de la pendiente (figura 14), teniendo en todos los casos un valor muy por debajo de los 30 mV/dec esperados. El valor de pendiente más alto logrado fue de 23 mV/dec para una membrana de 73  $\mu\text{m}$  de espesor, con la cual se obtuvo un límite de detección apenas de  $10^{-4}$  M de  $\text{Pb}^{2+}$ . Para membranas más delgadas se obtuvieron

mejores límites de detección (del orden de  $10^{-6}$  M), pero las pendientes alcanzaron apenas los 15 mV/dec.

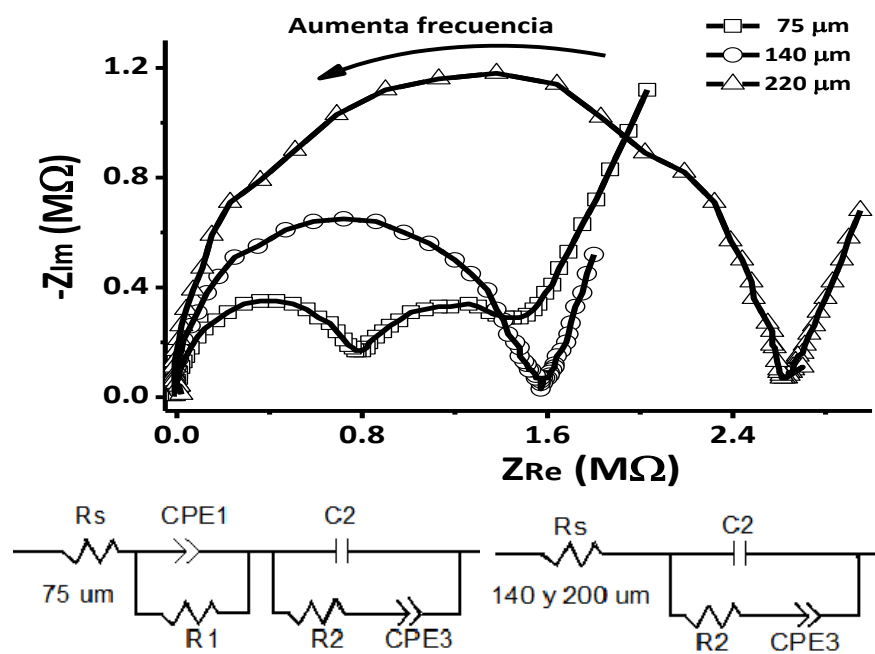


**Figura 14.** Curvas de calibración para ESICS con membranas selectivas de diferentes espesores y basadas en el ionóforo 3. Composición de la membrana: PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, R = 1.

Los espectros de impedancia (diagramas de Nyquist) de membranas con diferentes espesores presentados en la figura 15 muestran, en apariencia, dos tipos de respuestas: Una donde se genera un solo semicírculo (una constante de tiempo) y otra donde se generan dos semicírculos (dos constantes de tiempo); sin embargo, lo observado en este trabajo muestra que las respuestas observadas son de un solo tipo como se discute a continuación.

Los espectros para las membranas de 140 y 220 μm muestran un solo semicírculo que representa las características eléctricas de la membrana selectiva y su tamaño es proporcional al espesor de la misma. Esta señal corresponde, en el espectro de la membrana más delgada, al semicírculo que aparece a frecuencias altas y por tanto su tamaño es también proporcional al espesor de la membrana; esto ha sido ya informado por otros investigadores [101-104]. El valor de la resistencia de cada membrana se obtiene de prolongar el semicírculo mencionado hasta su intersección con el eje horizontal donde se puede leer directamente ese valor, el cual es proporcional al espesor de la membrana y corresponde a R2 en los circuitos equivalentes presentados. Al interior de la membrana también se presentan procesos de separación de carga que generan efectos capacitivos, los cuales generan la variación de la señal de respuesta en forma de semicírculo al combinarse con la resistencia antes mencionada. Estos efectos

capacitivos son representados por el capacitor C2 en ambos circuitos equivalentes. La combinación en paralelo de una resistencia y un capacitor es la representación en términos eléctricos de la señal correspondiente a un semicírculo en el diagrama de Nyquist. A bajas frecuencias se observa una señal recta que presenta un ángulo mayor de 45 grados, lo cual se puede interpretar como la combinación de procesos capacitivos y difusivos; sin embargo, al realizar la simulación del espectro mediante el circuito equivalente, se observa que el aporte difusivo es prácticamente despreciable y el proceso es en gran medida de tipo capacitivo, por lo que se puede representar en el circuito equivalente como un elemento de fase constante (CPE3) en serie con la resistencia R2.



**Figura 15.** Diagramas de Nyquist para ESICS con membranas de diferentes espesores y los circuitos equivalentes para los dos tipos de espectros. Composición de la membrana: PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%, R = 1. Ionóforo 1.

Para la membrana de menor espesor, el diagrama de Nyquist presenta un segundo semicírculo a frecuencias intermedias, representado en el circuito equivalente izquierdo de la figura 15, mediante una combinación en paralelo de un elemento de fase constante (CPE1) y una resistencia (R1). Este segundo semicírculo es una señal transitoria que desaparece a medida que el ESICS permanece más tiempo en la disolución de acondicionamiento y por



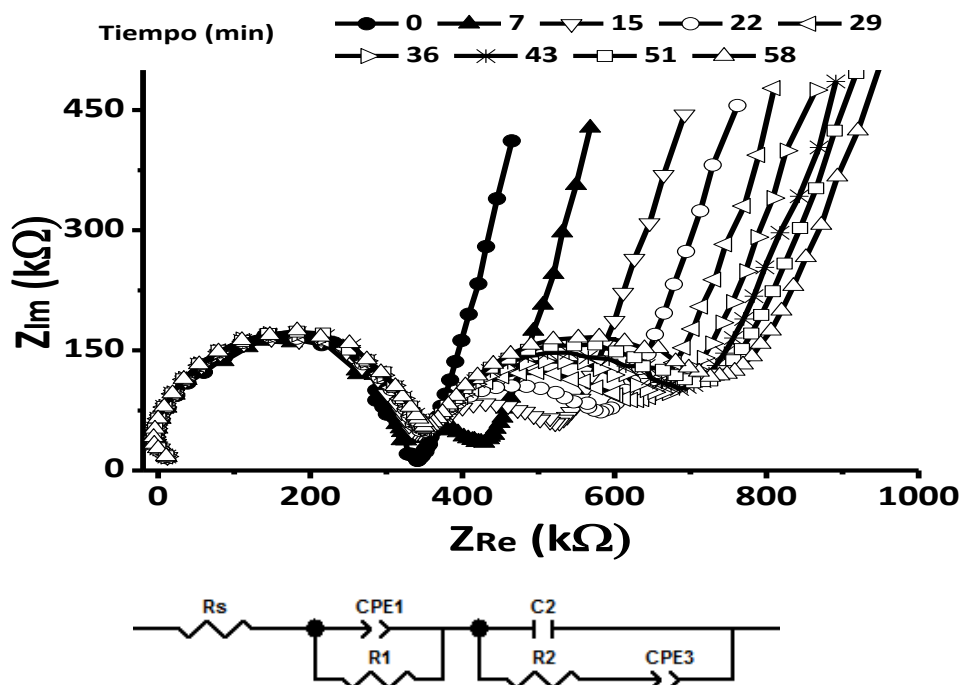
tanto se puede indicar que este espectro corresponde a una membrana en proceso de acondicionamiento, mientras que las membranas de mayor espesor de la figura 15 se encontraban completamente acondicionadas.

Sobre la naturaleza de este segundo semicírculo, se han propuesto algunas hipótesis en la literatura especializada [81, 101-104]. Gabrielli y colaboradores [102] y Jiménez y colaboradores [103] atribuyen la aparición del segundo semicírculo observado en diagramas de Nyquist para algunas membranas a fenómenos de transferencia de carga iónica en la interfase entre la disolución de muestra y la membrana selectiva. Bobacka y colaboradores [101] y Lindfors y colaboradores [104] sugirieron que esta señal se produce por procesos de transferencia de carga entre el sustrato y la membrana selectiva.

Con el fin de estudiar la naturaleza del segundo semicírculo observado en los diagramas de Nyquist de la figura 15, en este trabajo se fabricaron ESICS basados en el ionóforo 1 con membranas relativamente gruesas (>200  $\mu\text{m}$ ) con una composición de PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%,  $R = 1$  y sin acondicionamiento previo. En una celda electroquímica formada por el ESICS como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un alambre de platino como electrodo auxiliar en una disolución de  $\text{Pb}^{2+} 10^{-3} \text{ M}$  con NaCl 0.1 M como electrolito soporte, se realizaron medidas de impedancia electroquímica aplicando un potencial a.c. de 50 mV sobre un potencial d.c. de 0.0 V vs el potencial de circuito abierto, en un intervalo de frecuencias de 0.1 a  $10^6$  Hz.

El primer barrido de frecuencias generó un espectro en el que aparece un semicírculo a altas frecuencias, que corresponde, como se indicó anteriormente, a las características eléctricas de la membrana selectiva. Este semicírculo fue seguido de una señal lineal con ángulo mayor a 45 grados, lo cual indica que corresponde a un proceso más de tipo capacitivo que difusivo. Al repetir la medición de impedancia, se observó que el semicírculo a altas frecuencias conserva su tamaño inicial, pero a continuación, a frecuencias intermedias, se apreció la aparición del segundo semicírculo, de tamaño muy pequeño y seguido este último de la señal lineal de tipo capacitivo. Con mediciones sucesivas se observó que el segundo semicírculo aumenta con el

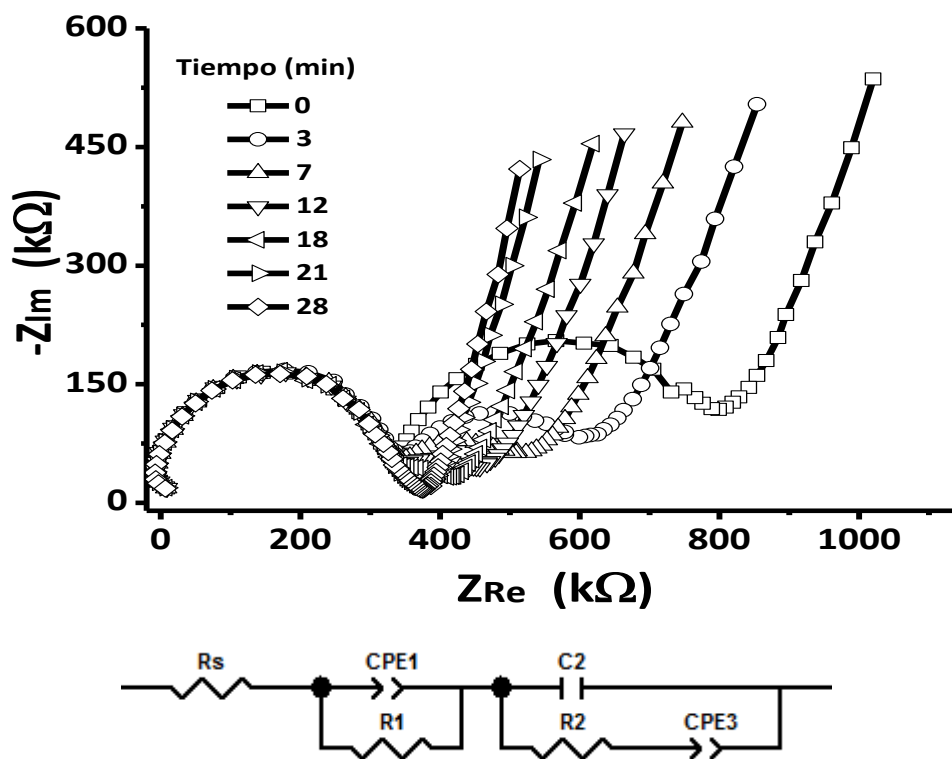
tiempo hasta lograr un valor máximo de resistencia correspondiente a un estado estacionario en un tiempo aproximado de 58 minutos (figura 16). En este caso, la resistencia de la disolución ( $R_s$ ) tiene un valor cercano a cero como se aprecia en el diagrama de Nyquist a altas frecuencias. El valor  $R_1$  correspondiente al diámetro del semicírculo observado a altas frecuencias, representa la resistencia a la transferencia de carga iónica en la interfase membrana disolución, la cual es complementada con un elemento de fase constante en paralelo, que representa la acumulación de carga en la misma interfase. La resistencia de la membrana selectiva se observa a bajas frecuencias y es representada por  $R_2$  en el circuito equivalente mostrado en las figuras 16 y 17. La resistencia de la membrana se encuentra en serie con un CPE que junto con la capacitancia en paralelo  $C_2$  representan los procesos de acumulación y distribución de carga iónica en el interior de la misma membrana.



**Figura 16.** Secuencia de diagramas de Nyquist para sensor de  $Pb^{2+}$  con membrana de  $235 \mu m$  en disolución de  $Pb^{2+} 10^{-3} M$  a diferentes tiempos de contacto con la disolución. Composición de la membrana PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%,  $R = 1$ . El sensor no fue acondicionado previamente. Se presenta también el circuito equivalente correspondiente.

Posteriormente, el mismo ESICS fue sumergido en una disolución de  $Pb^{2+}$  de concentración  $10^{-7} M$  y se realizaron nuevos barridos de frecuencia en las mismas condiciones que se

realizaron en la disolución de  $10^{-3}$  M de  $Pb^{2+}$ . Los espectros de impedancia obtenidos mostraron los dos semicírculos seguidos por la señal lineal a bajas frecuencias. Sin embargo, el segundo semicírculo ahora disminuye su tamaño a medida que aumenta el tiempo de contacto con la disolución  $10^{-7}$  M de  $Pb^{2+}$ , hasta desaparecer completamente y registrar un espectro de impedancia con sólo un semicírculo seguido por la señal lineal ya indicada (figura 17). Al repetir el experimento en la disolución  $10^{-3}$  M de  $Pb^{2+}$ , nuevamente se observó el crecimiento del segundo semicírculo, lo cual confirma la reversibilidad del proceso registrado.



**Figura 17.** Secuencia de diagramas de Nyquist para sensor de  $Pb^{2+}$  con membrana de  $235 \mu m$  en disolución de  $Pb^{2+}$   $10^{-7}$  M. Composición de la membrana PVC 33%, NPOE 66%, TFB 1%,  $R = 1$ . El sensor fue empleado previamente para obtener los espectros mostrados en la figura 16. Se presenta también el circuito equivalente correspondiente.

Según los resultados anteriores, el segundo semicírculo representa un proceso de resistencia a la transferencia de carga iónica, esto es, la resistencia a la entrada del ion  $Pb^{2+}$  desde la disolución de la muestra  $10^{-3}$  M hasta la membrana selectiva, la cual va creciendo a medida que la concentración de  $Pb^{2+}$  en el interior de la membrana crece y genera un efecto de repulsión cada vez mayor a la entrada de nuevos iones (crecimiento del segundo semicírculo).

Cuando la disolución  $10^{-3}$  M es reemplazada por la disolución  $10^{-7}$  M, la diferencia de concentraciones de iones  $\text{Pb}^{2+}$  de esta última disolución con el interior de la membrana, hace que el flujo se realice ahora desde la membrana hacia la disolución, por lo que la resistencia del segundo semicírculo disminuye hasta desaparecer completamente.

Como se aprecia en las figuras 16 y 17 las características del cuerpo de la membrana (C2 y R2) no cambian con la entrada del ion  $\text{Pb}^{2+}$ , puesto que éstas dependen, como se ha visto hasta ahora, del espesor de la membrana y como se verá más adelante, del contenido de plastificante y de intercambiador iónico. Por otra parte, en las tablas 1 y 2, presentan los ajustes no lineales por mínimos cuadrados de los datos obtenidos en el experimento indicado anteriormente. El parámetro chi cuadrado ( $\chi^2$ ) corresponde al cuadrado de la desviación estándar de la diferencia entre los valores experimentales y los valores hallados mediante el ajuste; observando los valores de  $\chi^2$  se puede indicar que el ajuste fue apropiado. Respecto a los elementos de fase constante (CPE por sus siglas en inglés), este es un parámetro empleado para modelar sistemas en los cuales un procesos físico o químico presenta una distribución de constantes de tiempo debido a la variación de la reactividad o de la corriente y el potencial a lo largo de la superficie del electrodo, o en este caso del sensor potenciométrico, esto a diferencia de un proceso ideal donde existe sólo una constante de tiempo. Cuando en una interfase electrodo-electrolito se presenta acumulación de cargas, se genera una doble capa representada en un circuito equivalente como la capacitancia de doble capa  $C_{dl}$ . Sin embargo, debido posiblemente a irregularidades en la superficie del electrodo, la respuesta observada en el espectro de impedancia no es capacitiva sino pseudo capacitiva y por tanto se logra un mejor ajuste entre la respuesta de un circuito equivalente y los datos experimentales sustituyendo la capacitancia por un CPE.

En un estudio por espectroscopía de impedancia, la función de transferencia entre el potencial aplicado y la corriente medida tiene la forma  $(j\omega)^{-n}$ , el cual es típico de un elemento Warburg cuando  $n=0.5$  o de una capacitancia cuando  $n=1$  [105]. Sin embargo, si  $n$  es mayor que 0.5 lo que se observa es un proceso similar a un comportamiento capacitivo el cual es representado como un CPE-T. La variación del valor del CPE-T en la tabla 1 indica entonces la existencia de un proceso de tipo pseudo capacitivo en la interfase disolución de muestra –

membrana selectiva, el cual genera una resistencia a la transferencia de carga en la misma interfase. La progresiva entrada de los iones  $Pb^{2+}$  desde la disolución de muestra hacia la membrana selectiva al parecer genera aumento de esta resistencia a la transferencia de carga iónica, lo cual se observa en el espectro de impedancia como el segundo semicírculo a frecuencias intermedias.

El valor del elemento T del CPE1 disminuye a medida que la membrana extrae iones  $Pb^{2+}$  de la disolución, generando un aumento en valor de la resistencia a la transferencia de carga (R1 en tabla 1) y aumenta cuando la membrana entrega  $Pb^{2+}$  a la disolución menos concentrada, con la consecuente disminución de la resistencia a la transferencia de carga (R1 en tabla 2).

**Tabla 1.** Resultados del ajuste no lineal por mínimos cuadrados de los datos de la figura 16.

t (min)	$\chi^2 \times 10^4$	Suma cuadrados	CPE1-T $\times 10^8$ (Ss <sup>-n</sup> )	CPE1-n	R1/10 <sup>5</sup> ( $\Omega$ )	C2-T $\times 10^{12}$ (Ss <sup>-1</sup> )	R2/10 <sup>5</sup> ( $\Omega$ )	CPE3-T $\times 10^7$ (Ss <sup>-n</sup> )	CPE3-n
ESICS para $Pb^{2+}$ sin acondicionamiento previo, mantenido en disolución de $Pb^{2+} 10^{-3}$ M									
0	14	0.14	2.50±1.30	0.70±0.07	<b>0.6±0.05</b>	8.6±0.10	2.92±0.04	5.3±0.1	0.81±0.01
7	18	0.18	1.30±0.39	0.89±0.04	<b>1.2±0.05</b>	8.5±0.07	3.15±0.03	5.2±0.2	0.79±0.01
15	5.6	0.056	1.20±0.14	0.79±0.02	<b>2.1±0.04</b>	8.5±0.04	3.26±0.01	5.1±0.1	0.77±0.01
22	6.6	0.065	1.10±0.11	0.80±0.01	<b>2.6±0.05</b>	8.5±0.05	3.33±0.02	5.0±0.1	0.76±0.01
29	6.1	0.061	1.00±0.09	0.81±0.01	<b>3.0±0.06</b>	8.5±0.04	3.36±0.01	4.9±0.1	0.75±0.01
36	5.7	0.057	0.96±0.08	0.81±0.01	<b>3.4±0.06</b>	8.5±0.04	3.39±0.01	4.9±0.1	0.75±0.01
43	5.4	0.053	0.91±0.07	0.81±0.01	<b>3.6±0.06</b>	8.5±0.04	3.41±0.01	4.9±0.1	0.75±0.01
51	6.0	0.059	0.90±0.07	0.81±0.01	<b>3.8±0.07</b>	8.5±0.05	3.40±0.01	4.7±0.1	0.75±0.01
58	5.8	0.058	0.89±0.07	0.81±0.01	<b>4.0±0.07</b>	8.5±0.05	3.41±0.01	4.7±0.1	0.75±0.01

**Tabla 2.** Resultados del ajuste no lineal por mínimos cuadrados de los datos de la figura 17.

t (min)	$\chi^2 \times 10^4$	Suma cuadrados	CPE1-T $\times 10^8$ (Ss <sup>-n</sup> )	CPE1-n	R1/10 <sup>5</sup> ( $\Omega$ )	C2-T $\times 10^{12}$ (Ss <sup>-1</sup> )	R2/10 <sup>5</sup> ( $\Omega$ )	CPE3-T $\times 10^7$ (Ss <sup>-n</sup> )	CPE3-n
ESICS para $Pb^{2+}$ , mantenido en disolución de $Pb^{2+} 10^{-7}$ M después de 58 min en $Pb^{2+} 10^{-3}$ M									
0	6.2	0.062	0.43±0.03	0.87±0.01	<b>4.7±0.1</b>	8.54±0.05	3.25±0.01	4.5±0.1	0.73±0.01
3	6.2	0.061	0.86±0.09	0.79±0.01	<b>2.9±0.1</b>	8.92±0.05	3.29±0.02	5.0±0.1	0.70±0.01
7	7.1	0.070	1.47±0.22	0.73±0.02	<b>2.1±0.1</b>	9.02±0.06	3.22±0.02	5.2±0.1	0.71±0.01
12	8.7	0.086	1.92±0.40	0.70±0.03	<b>1.5±0.1</b>	8.79±0.06	3.17±0.03	5.2±0.1	0.72±0.01
18	9.8	0.097	2.02±0.58	0.70±0.04	<b>1.1±0.1</b>	9.02±0.08	3.19±0.03	5.4±0.1	0.72±0.01
21	12.8	0.126	2.53±1.24	0.70±0.06	<b>0.6±0.1</b>	8.97±0.10	3.24±0.04	5.4±0.1	0.75±0.01
28	12.1	0.120	1.56±0.78	0.74±0.06	<b>0.6±0.1</b>	9.10±0.10	3.22±0.04	5.4±0.1	0.78±0.01

El parámetro  $n$  de los CPE1 y CPE3 es un valor adimensional comprendido entre 0.0 y 1.0. Cuando un sistema se comporta como un capacitor puro o como un capacitor combinado en paralelo con una resistencia, la señal en el diagrama de Nyquist tiene un ángulo de  $90^\circ$  respecto al eje real o como un semicírculo con centro sobre el eje real respectivamente; en ambos casos,  $n$  tiene un valor de 1.0. Cuando el sistema corresponde a un “capacitor con fugas”, la señal en el diagrama de Nyquist tiene un ángulo mayor que  $45^\circ$  pero menor que  $90^\circ$  respecto al eje real, y en el caso de estar combinado en paralelo con una resistencia, el semicírculo se encuentra deprimido, teniendo su centro por debajo del eje real; en ambos casos,  $n$  es menor que 1.0 pero mayor que 0.5 y el capacitor se reemplaza por un elemento de fase constante. Este efecto aparece cuando existe rugosidad o porosidad en la superficie sobre la que se está midiendo el comportamiento electroquímico, como en el caso de las membranas poliméricas de los ESICS. En las tablas 1 y 2, el valor de  $n$  está siempre por debajo de 1.0 y no se registra variación fuerte ni tampoco constante de este valor en el CPE1 ni en CPE3. Por lo anterior, se puede asumir que la acumulación de carga en la interfase membrana disolución es más o menos constante y es factor que afecta el comportamiento del ESICS en menor medida que lo hace la resistencia a la transferencia de carga.

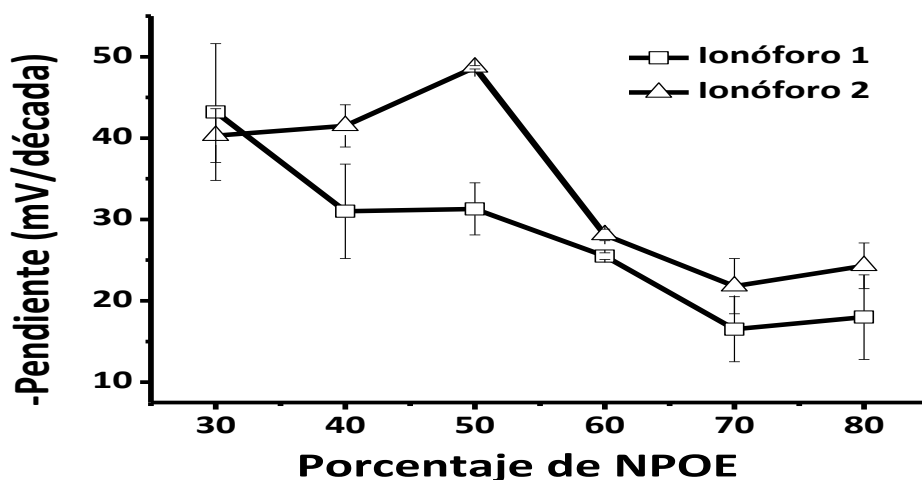
Como era de esperar a partir de las figuras 16 y 17, los valores de  $C_2-T$  y  $R_2$  correspondientes al comportamiento capacitivo y resistivo del cuerpo de la membrana selectiva, no registran cambios significativos durante los experimentos.

#### **VI.1.5 Efecto del contenido de plastificante en la membrana selectiva**

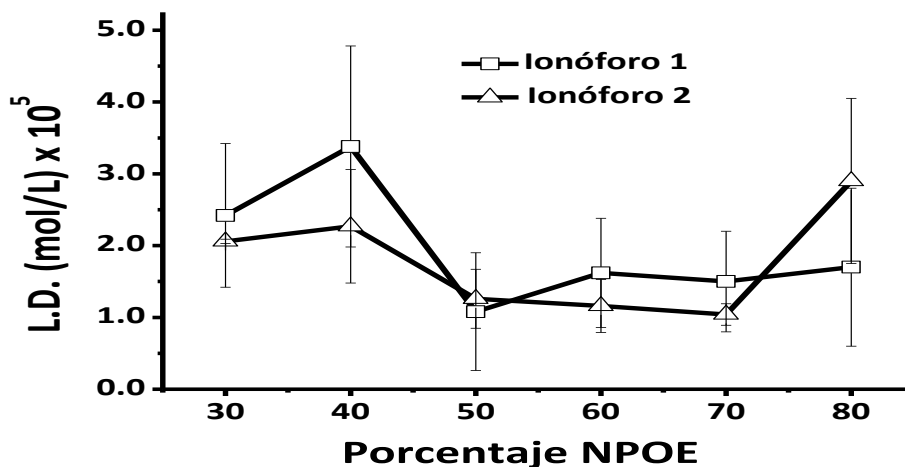
La variación de la respuesta de los ESICS al cambio de concentración de NPOE se puede resumir en forma general en tres tipos: Los ESICS basados en los ionóforos 1 y 2, con membranas con bajos contenidos de NPOE (30 a 50%) generan curvas potenciométricas con pendientes supernernstianas y límites de detección del orden de  $10^{-5}$  M  $Pb^{2+}$ . Los ESICS con membranas con altos contenidos de NPOE (70 a 80%) generan curvas potenciométricas con pendientes subnernstianas y límites de detección del orden de  $10^{-5}$  M de  $Pb^{2+}$ ). Los ESICS con membranas con contenido intermedio de NPOE (50 a 70%) generan curvas potenciométricas con pendientes cercanas al valor esperado y límites de detección entre  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  M de  $Pb^{2+}$ .

Las tendencias para ESICS con membranas con diferentes contenidos de NPOE pueden apreciarse en las figuras 18 y 19.

Como se puede deducir de la variación del valor de la pendiente de la curva potenciométrica con el contenido de NPOE, este plastificante ejerce una fuerte influencia sobre el comportamiento de los ESICS estudiados.



**Figura 18.** Variación del valor de la pendiente de las curvas potenciométricas para ESICS con membranas de diferentes contenidos de NPOE, TFB 1%, R=1 y PVC se ajustó para obtener el 100%. Para las disoluciones de  $Pb^{2+}$  pH= 6.0.



**Figura 19.** Variación del límite de detección para ESICS con membranas de diferentes contenidos de NPOE, TFB 1%, R=1 y PVC se ajustó para obtener el 100%. Para las disoluciones de  $Pb^{2+}$  pH= 6.0.

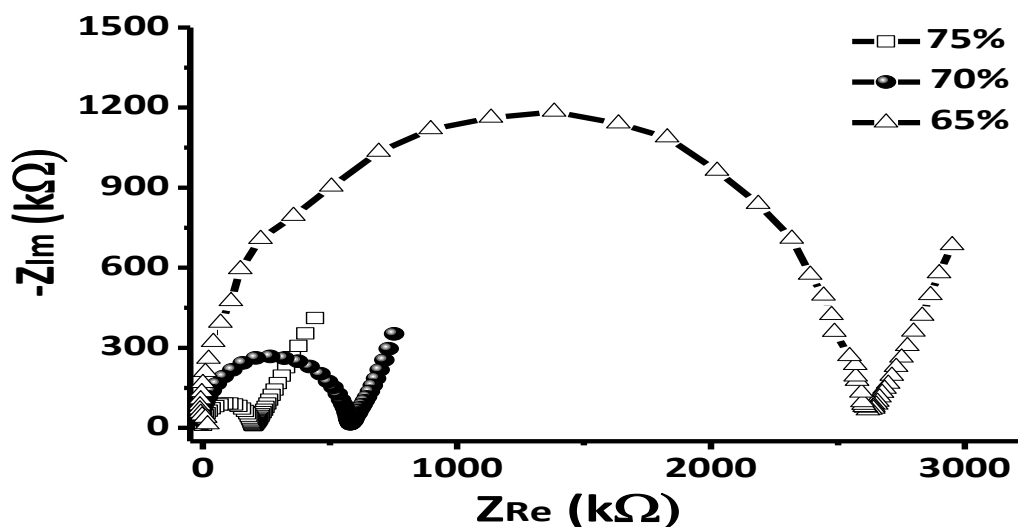
El valor relativamente alto de la constante dieléctrica del NPOE (23.9) le confiere cierto grado de polaridad a la membrana selectiva y permite de esta forma una mayor facilidad para la difusión de los iones  $Pb^{2+}$  al interior de la misma. Esto se infiere del hecho de que con contenidos bajos de plastificante (30 a 50%), es decir un medio de baja polaridad, se presentan los valores de pendiente más altos (supernstianos), indicando con esto que se presentan diferencias grandes en la movilidad de las especies iónicas en el interior de la membrana, con lo cual se generan separaciones de carga significativas; lo anterior trae como consecuencia una mayor diferencia entre los valores de potencial de circuito abierto medidos. Con contenidos altos de NPOE (70 a 80%), es decir un medio con una polaridad relativamente alta, los valores de pendiente son bajos (subnornstianos). Lo anterior sugiere que las diferencias de movilidad entre los iones allí presentes son pequeñas y por tanto, existe un bajo grado de separaciones de carga al interior de la membrana; esto es confirmado por Gupta y colaborador [40, 41] en sensores cuyas membranas contenían el plastificante dioctilftalato o dibutilftalato, indicando que a altas concentraciones de plastificante se mejora la difusión de las especies iónicas en el interior de la membrana y por tanto el tiempo de respuesta del sensor, aunque también se favorece la formación de pares iónicos entre el ion de interés complejoado y el intercambiador iónico, perdiéndose selectividad e intervalo lineal de respuesta.

Para sensores con membranas con contenido de NPOE entre 50 y 70% se observó un buen comportamiento en cuanto a la sensibilidad y límite de detección; esto hace suponer que la polaridad del medio es la apropiada para generar los valores de pendiente deseados, con límites de detección aceptables. Arada y colaboradores [106] atribuyen el comportamiento de los sensores que contienen plastificante a un efecto sinérgico entre la polaridad (determinada por el valor de la constante dieléctrica) y la lipofilidad del mismo.

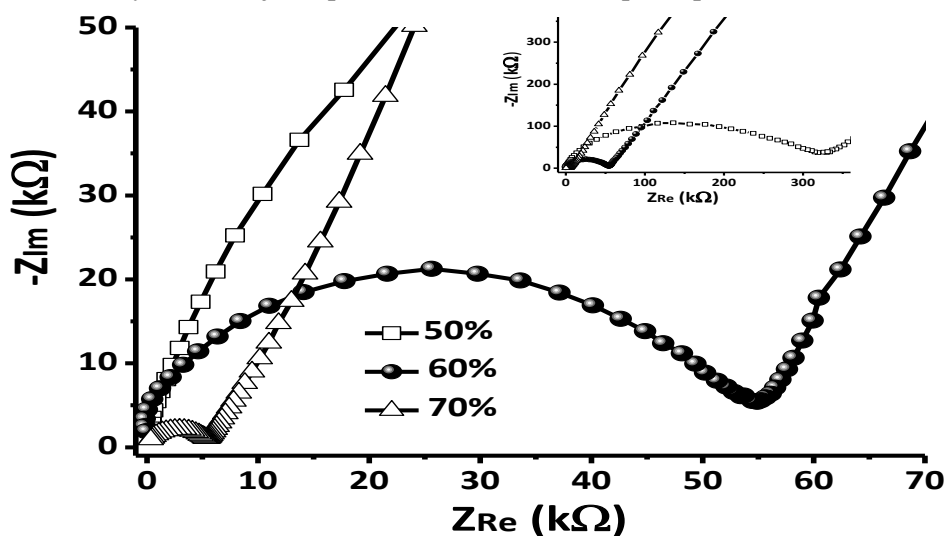
De otro lado, las mediciones realizadas mediante espectroscopía de impedancia mostraron que a mayor contenido de plastificante menor es la resistencia de la membrana selectiva. Esto concuerda con lo indicado anteriormente en el sentido que la mayor concentración de NPOE permite una mayor movilidad de las especies iónicas. Las figuras 20 y 21 muestran los diagramas de Nyquist para ESICS basados en los ionóforos 1 y 2 respectivamente, con diferentes contenidos de NPOE; las diferencias en los valores de resistencia son



proporcionales a las diferencias de espesor de las membranas empleadas para las mediciones, de tal forma que no corresponden a una diferencia de comportamiento de los sensores. Estos dispositivos fueron acondicionados previamente por lo cual no se observa la aparición del segundo semicírculo en la totalidad de los espectros.



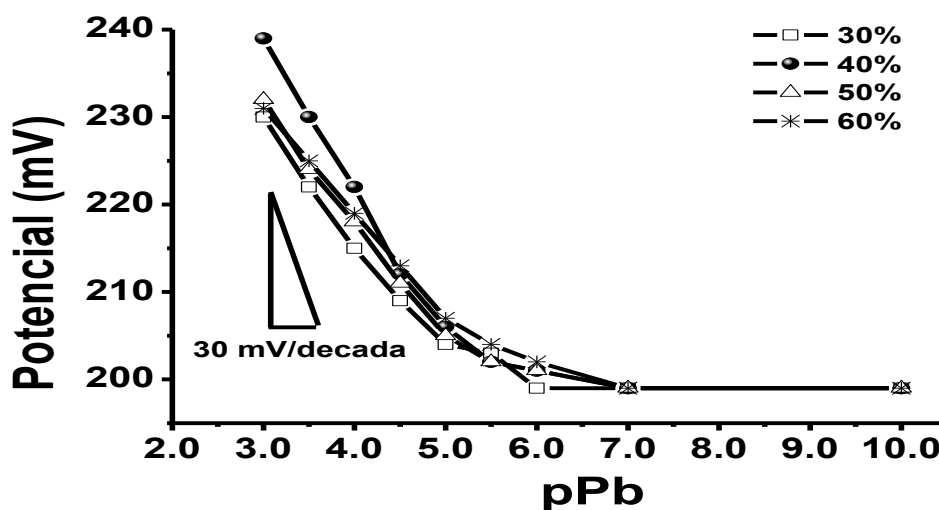
**Figura 20.** Diagramas de Nyquist para ESICS basado en el ionóforo 1 con contenidos diferentes de NPOE, TFB 1%, R=1 y PVC se ajustó para obtener el 100%. Espesor promedio de membrana 180  $\mu\text{m}$ .



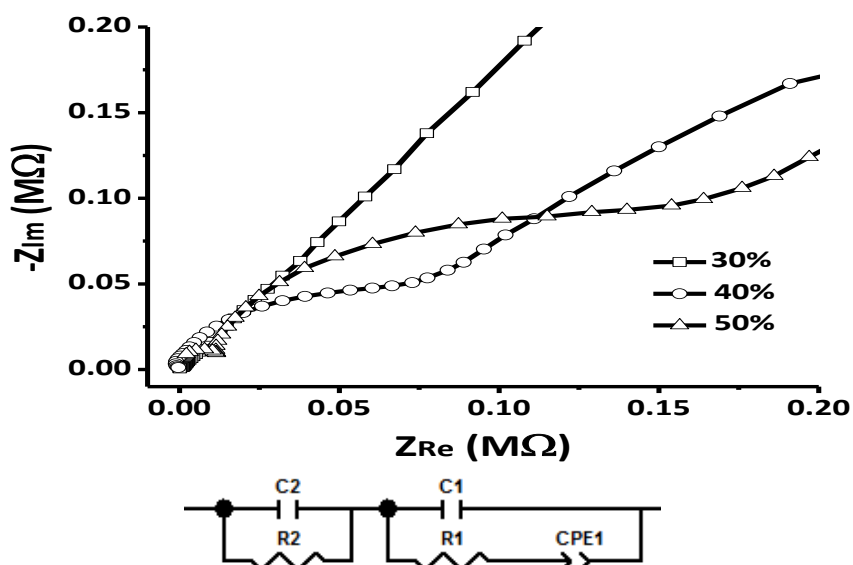
**Figura 21.** Diagramas de Nyquist para ESICS basado en el ionóforo 2 con contenidos diferentes de NPOE, TFB 1%, R=1 y PVC se ajustó para obtener el 100%. Espesor promedio de membrana 24  $\mu\text{m}$ . El inserto muestra el mismo diagrama en una escala mayor de  $Z_{Re}$  con el fin de observar el espectro completo del sensor con 50% de NPOE.

Para los ESICS basados en el ionóforo 3, nuevamente los resultados difieren notoriamente de los resultados obtenidos para los ionóforos 1 y 2. La variación del contenido de NPOE en la membrana selectiva no tuvo efecto significativo sobre los valores de pendiente de las curvas de calibración. Los valores de pendiente más altos no superaron los 20 mV/década, aún en sensores con membranas con contenidos de NPOE del 30 a 50%, a los cuales se registraron los valores más altos de pendiente para sensores basados en los ionóforos 1 y 2. La figura 22 ilustra este comportamiento.

Tampoco se registran respuestas congruentes en los espectros de impedancia de los ESICS basados en el ionóforo 3 con diferentes contenidos de NPOE en la membrana selectiva. La respuesta obtenida para un ESICS con 30% de NPOE corresponde a una línea recta que sugiere la presencia de un fenómeno difusivo sin ningún otro aporte de tipo eléctrico; esto por supuesto difiere enormemente del comportamiento característico para ESICS basados en los ionóforos 1 y 2 con esta concentración de NPOE. Para concentraciones más altas de NPOE en la membrana, tampoco se observaron respuestas que concordaran con el comportamiento esperado, debido a que algunos ESICS con una concentración de NPOE del 50%, registraron resistencias de membrana aun más altas que las registradas por ESICS con 40% de NPOE (figura 23), lo cual indica que existe algún otro fenómeno que altera fuertemente el comportamiento de los sensores, deteriorando por completo su respuesta.

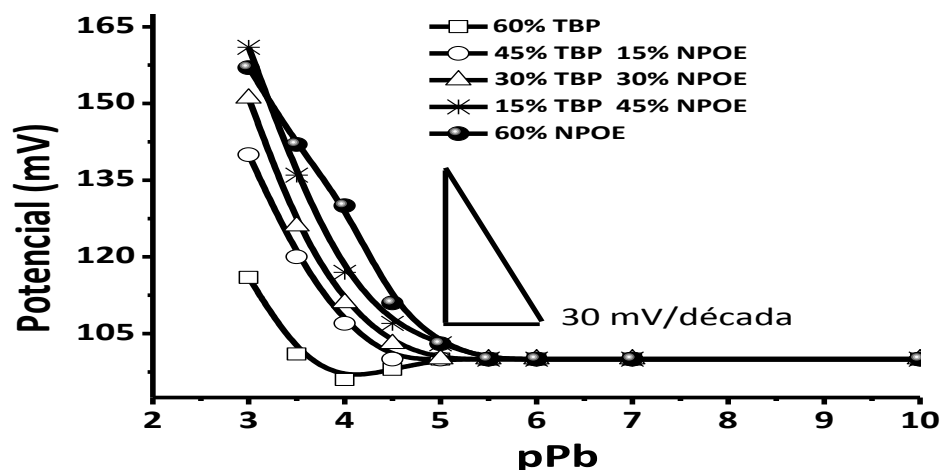


**Figura 22.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 3 a diferentes concentraciones de NPOE, TFB 1%, R=1 y PVC se ajustó para obtener el 100%.



**Figura 23.** Diagramas de Nyquist para ESICS con diferentes concentraciones de NPOE en la membrana selectiva. TFB 1%, R=4 con ionóforo 3 y PVC se ajustó en cada caso para obtener el 100%. Las mediciones se realizaron en disolución de  $Pb^{2+}$   $10^{-3}$  M a pH 6.0. Se presenta también el circuito equivalente.

Es importante reiterar que el comportamiento de los ESICS basados en los ionóforos 1 y 2 con membranas de diferente contenido de plastificante, se presenta en la forma descrita anteriormente debido al valor relativamente alto de la constante dieléctrica del NPOE, ya que al emplear otro tipo de plastificante con una constante dieléctrica más baja, los resultados pueden cambiar en forma significativa. Para ilustrar este aspecto, se empleó el plastificante tributilfosfato (TBP), el cual tiene un valor de permitividad relativa de 8.0. Se fabricaron ESICS basados en el ionóforo 2 con membranas cuya composición fue PVC 39%, TPB 60%, TFB 1% y R=1. En otro grupo de ESICS, el TPB fue reemplazado parcialmente por NPOE, obteniéndose mezclas de los dos plastificantes (TBP-NPOE) de 45-15, 30-30 y 15-45 en porcentajes respecto a la composición total de la membrana selectiva; el resto de los componentes mantuvieron las concentraciones indicadas anteriormente y los espesores de membrana oscilaron entre 25 y 30  $\mu\text{m}$ . Con estos ESICS se midió el potencial de circuito abierto en disoluciones de  $Pb^{2+}$  con concentraciones entre  $10^{-7}$  y  $10^{-3}$  M a pH 6.0. Los resultados son mostrados en la figura 24.



**Figura 24.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 2 con membranas de diferentes contenidos de plastificantes NPOE y TBP. PVC 39%, TFB 1%, R=1. Espesores de membrana entre 25 y 30  $\mu\text{m}$ .

Como se aprecia en la figura 24, el empleo de un plastificante de baja constante dieléctrica en la membrana selectiva, provoca una pobre respuesta en cuanto a los límites de detección de los ESICS. El aumento paulatino de la concentración de NPOE y la disminución del contenido de TBP en la membrana selectiva, mejora ostensiblemente el límite de detección del ESICS, por lo que es claro que la conductividad del medio, la cual es determinada en gran medida por el tipo de plastificante usado, es un factor importante en la obtención de un ESICS de buena calidad analítica. Por otro lado, como se aprecia en la tabla 3, el valor de la pendiente de las curvas mostradas en la figura 24, aumenta con el incremento del contenido de NPOE y la disminución de TBP; esto indica que la presencia de grupos polares en el medio contribuye a una diferenciación de la movilidad de las especies iónicas y a generar separaciones de carga en el interior de la membrana.

Para ESICS con porcentajes de TBP-NPOE 15-45, se presenta el mismo comportamiento que el observado para ESICS que contienen solo NPOE como plastificante, es decir se obtiene una pendiente supernernstiana; lo anterior indica que la presencia de TBP en esos porcentajes no altera las características del ESICS; sin embargo, cuando TBP está en igual concentración o es mayoritario en relación a NPOE, la tendencia en cuanto a la variación de la pendiente de la curva de calibración se invierte en comparación a lo observado para ESICS que contienen solo

NPOE, esto es, la pendiente se hace menor en lugar de aumentar. Caso contrario ocurre con los límites de detección, donde la tendencia de aumento en el valor de este parámetro se conserva con la disminución del contenido de NPOE.

**Tabla 3.** Valores de la pendiente de la curva potenciométrica para ESICS basados en el ionóforo 2 con membranas de diferentes contenidos de TBP y NPOE.

%TBP-%NPOE	60-0	45-15	30-30	15-45	0-60
<b>m</b>	20±7.0	28.2±6.3	31.6±5.5	36.4±1.9	28.1±0.7
<b>L.D.</b>	1.8x10 <sup>-4</sup> ±5.2x10 <sup>-5</sup>	6.8x10 <sup>-5</sup> ±9.5x10 <sup>-5</sup>	6.2x10 <sup>-5</sup> ±2.0x10 <sup>-5</sup>	4.0x10 <sup>-5</sup> ±2.2x10 <sup>-5</sup>	1.0x10 <sup>-5</sup> ±1.8x10 <sup>-6</sup>

Por lo anterior se puede indicar que si bien con un plastificante de constante dieléctrica pequeña como el TBP se obtiene fluidez en el medio, esta condición no es suficiente para que un ESICS tenga un buen desempeño analítico, aun si los demás parámetros ya se han optimizado. La polaridad aportada por el NPOE parece ser un factor de suma importancia tanto en la movilidad como en la separación de iones al interior de la membrana selectiva y por tanto en la generación del potencial en los ESICS. Este comportamiento difiere del observado por Arada y colaboradores [106] quienes estudiaron siete tipos de ESI tradicionales con membranas cuya composición solo varió en el tipo de plastificante empleado y obtuvieron valores tanto de pendiente como de límites de detección similares para todos los dispositivos fabricados.

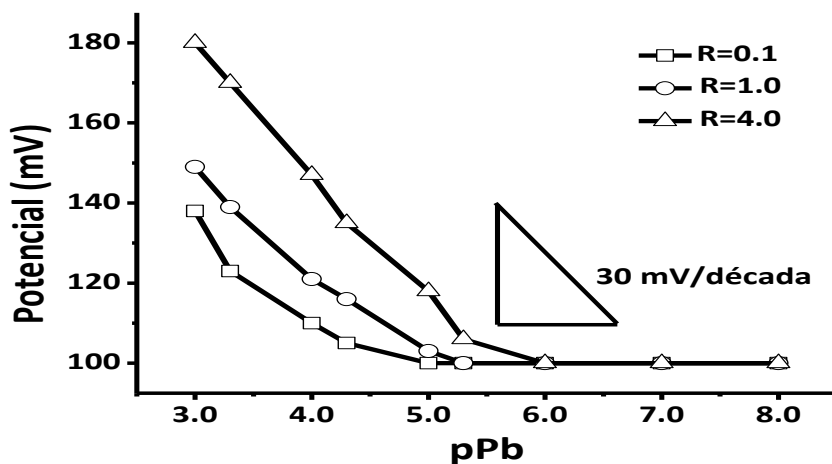
#### VI.1.6 Efecto del contenido del intercambiador iónico y la relación molar ionóforo/intercambiador iónico

Para ESICS basados en los ionóforos 1, el aumento del valor de la relación molar entre el ionóforo y el intercambiador iónico (R) manteniendo las concentraciones de PVC y NPOE constantes, tiene un efecto bastante pronunciado en el valor de la pendiente de la curva potenciométrica así como en el límite de detección. Empleando sensores con un contenido de TFB de 0.1% y un valor de R=1, se obtuvieron curvas de calibración con pendientes subnormales (11.8 mV/dec) y límite de detección de 3.4x10<sup>-5</sup> M de Pb<sup>2+</sup>. El incremento de la cantidad de ionóforo hasta una relación molar R=4, produjo curvas potenciométricas con una

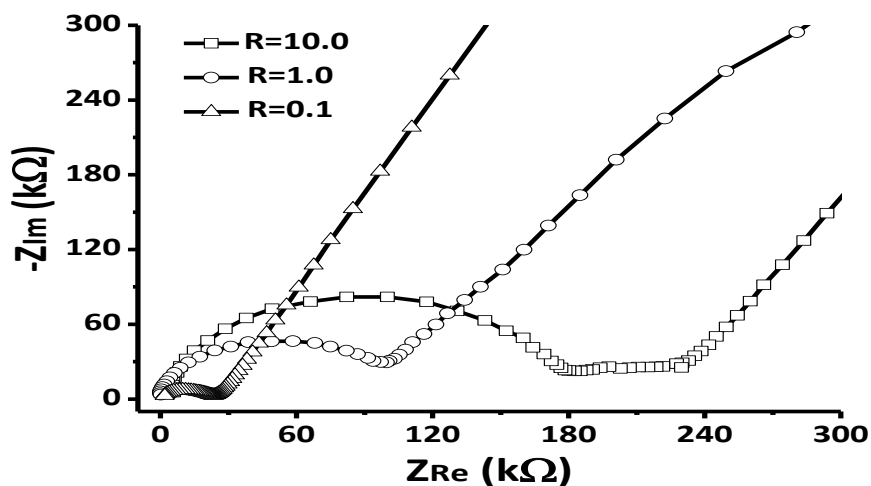
pendiente máxima de 16.3 mV/dec y luego disminuye nuevamente con contenidos mayores de ionóforo, mientras que el límite de detección aumenta a  $5.8 \times 10^{-6}$  y  $6.2 \times 10^{-6}$  M para  $R=4$  y  $R=10$  respectivamente. Al aumentar el contenido de TFB en la membrana selectiva a 1%, para una relación  $R=0.1$ , la pendiente obtenida fue de 18.2 mV/dec con límite de detección de  $9.12 \times 10^{-6}$  M y para un  $R=1$  y  $R=4$ , la pendiente aumentó a 22.9 mV/dec y 31.7 mV/dec, mientras que los límites de detección disminuyeron a  $6.61 \times 10^{-6}$  M y  $2.45 \times 10^{-6}$  M respectivamente. Para concentraciones mayores de TFB (4%), las pendientes fueron todas supernernstianas para todos los valores de R estudiados (0.1, 1.0 y 4.0). Lo anterior prueba que la concentración de intercambiador iónico y/o la del ionóforo tienen un fuerte efecto sobre el valor de la pendiente de la curva potenciométrica de los ESICS, variando desde valores subnernstianos hasta supernernstianos con el aumento del contenido de TFB (figura 25). Adicionalmente, se observa también un fuerte efecto sobre el límite de detección de estos sensores, disminuyendo en un orden de magnitud con el aumento de las concentraciones de TFB y ionóforo; estos efectos han sido determinados para el caso de ESICS tradicionales [40, 67, 107], de tal forma que en este aspecto no parece haber mucha diferencia entre los dos tipos de dispositivos. sin embargo, concentraciones muy altas de ionóforo o de intercambiador iónico hacen que la respuesta de estos dispositivos se deteriore tanto en el valor de la pendiente como en el de límite de detección.

Para una misma concentración de TFB, el aumento en la concentración de ionóforo hace que se incremente el valor de la pendiente, lo cual confirma hasta ahora, que el ionóforo tiene un fuerte efecto sobre la sensibilidad de estos sensores. Los espectros de impedancia para este tipo de sensores (figura 26) mostraron que a mayor contenido de ionóforo, menor es la resistencia eléctrica de la membrana; sin embargo, la diferencia en el valor de las resistencias es menor que las observadas al variar el porcentaje de ionóforo y mantener constante el valor de R, lo cual indica, como era previsible, que es el contenido de intercambiador iónico el mayor responsable del cambio en el valor de la resistencia de la membrana del sensor. De otro lado, en este caso también se observa que los ESICS con membranas de menor resistencia eléctrica generan curvas potenciométricas con pendientes más grandes respecto a las pendientes de ESICS cuyas membranas presentan altas resistencias eléctricas. Además, se aprecia que el valor del límite de detección también se hace menor con la disminución de la

resistencia de la membrana selectiva, lo que podría ser algo de gran interés con miras a mejorar este parámetro en los ESICS. Estos efectos han sido ya mostrados para el caso de los ESI tradicionales [81].



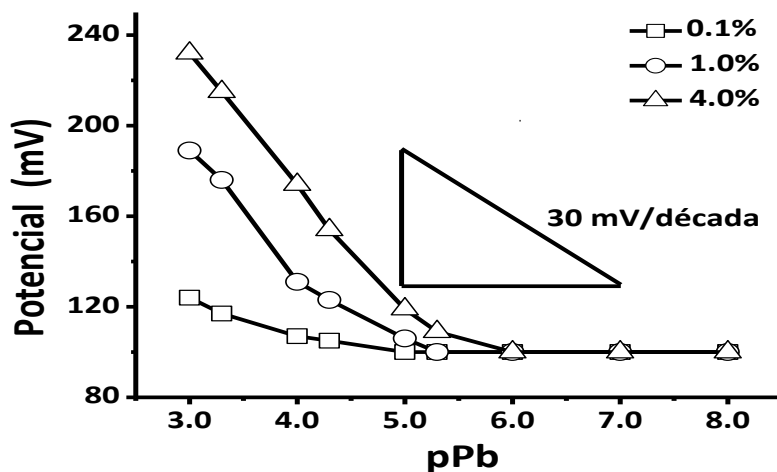
**Figura 25.** Curvas de calibración para ESICS basado en el ionóforo 1 concentración de TFB 1% y variación de R en la membrana selectiva. PVC 33%, NPOE 66%.



**Figura 26.** Diagramas de Nyquist para ESICS basado en el ionóforo 1 concentración de TFB 1% y variación de R en la membrana selectiva. PVC 33%, NPOE 66%.

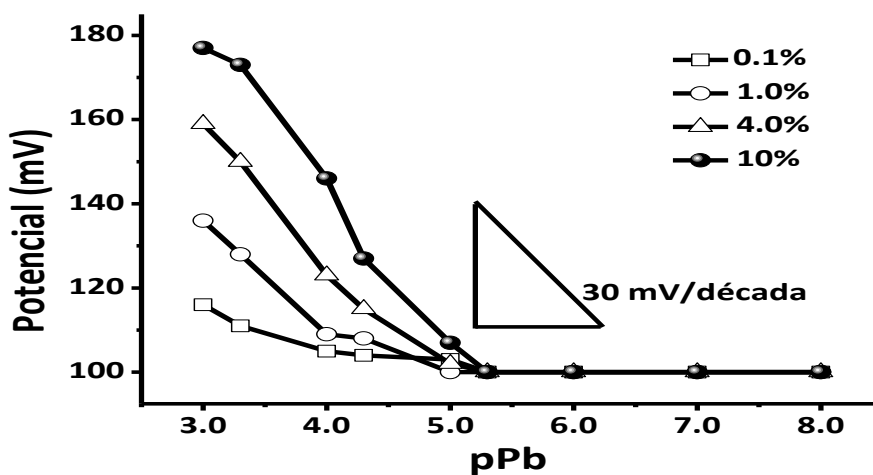
Al aumentar la concentración de TFB manteniendo  $R=1$ , lo cual significa que  $R$  aumenta en igual forma que lo hace TFB, se observa igualmente un aumento del valor de la pendiente de la curva potenciométrica y una disminución de los límites de detección (figura 27); esto está de acuerdo con lo indicado en el apartado anterior por cuanto, al igual que se indicó en el

mismo, ambas especies, ionóforo e intercambiador iónico, están aumentando su concentración en la membrana selectiva.



**Figura 27.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 1 con diferentes concentraciones de TFB en la membrana selectiva. PVC y NPOE se ajustaron para obtener el 100%,  $R=1$ .

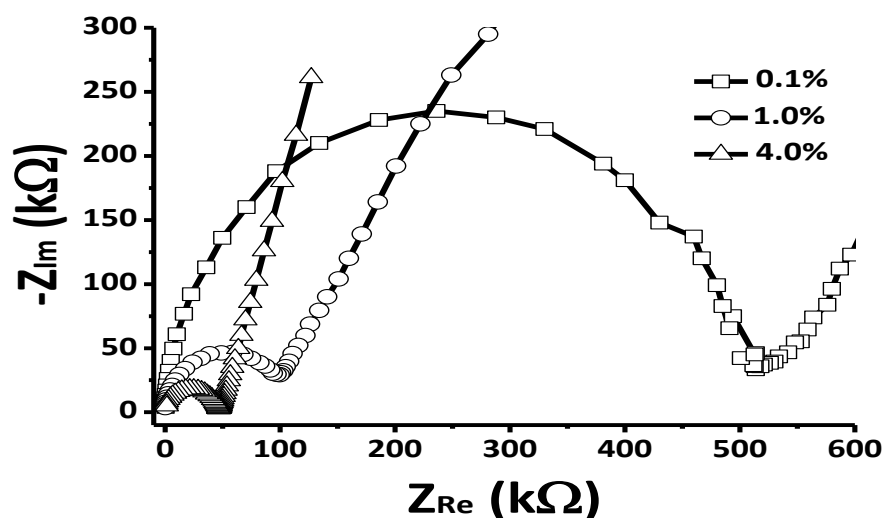
El mismo comportamiento se presenta para ESICS en los cuales se varía la concentración de ionóforo 1 manteniendo constante el valor de  $R$  (figura 28), por lo que se deduce que tanto el intercambiador iónico como el ionóforo son responsables de este comportamiento.



**Figura 28.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 1 con diferentes concentraciones de ionóforo en la membrana selectiva. PVC y NPOE se ajustaron para obtener el 100%,  $R=1$ .



Por otro lado, al fijar el valor de R para diferentes concentraciones de ionóforo 1, se observa en los espectros de impedancia mostrados en la figura 29 que el valor de resistencia de la membrana selectiva decrece a medida que aumenta el porcentaje de ionóforo y por supuesto el de TFB a través de mantener constante el valor de R. El ESICS que contó con la membrana de menor resistencia eléctrica, a su vez fue el que presentó una mayor pendiente de la curva potenciométrica; esto indica que aunque el aumento de carga iónica o de ionóforo en el interior de la membrana permite una mejor movilidad iónica y por tanto una mayor conductividad en el medio, las mismas cargas presentes en el intercambiador iónico junto con el ionóforo, están sirviendo como sitio de unión o anclaje para los iones  $Pb^{2+}$  que son quienes, al entrar a la membrana selectiva, darán origen al potencial del electrodo; aunque también puede interpretarse como una mejor distribución de carga en el interior de la membrana producto del alto contenido de intercambiador iónico.

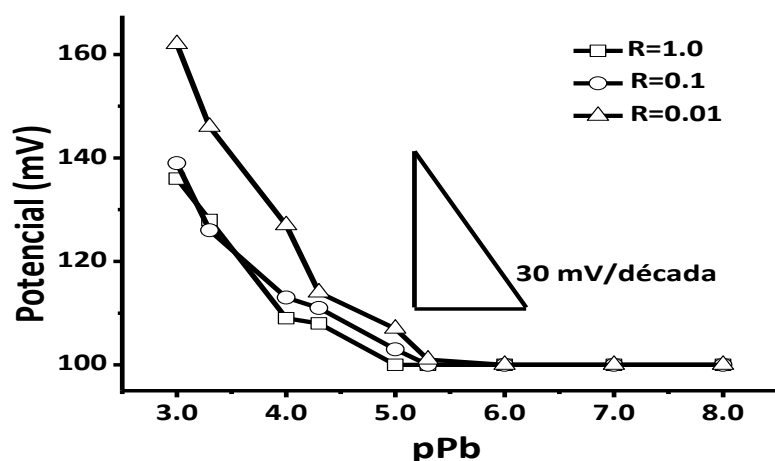


**Figura 29.** Diagramas de Nyquist para ESICS con diferentes concentraciones de ionóforo 1 y R=1. PVC y NPOE fueron ajustados para obtener 100%.

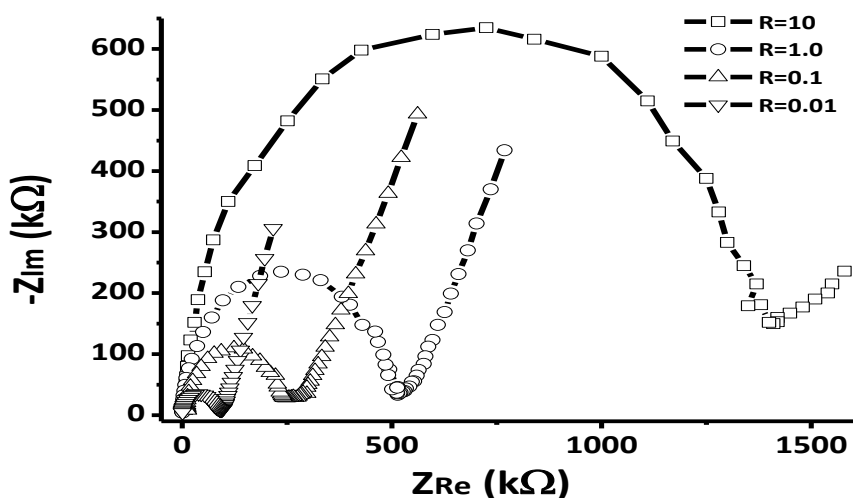
Es necesario tener en cuenta que al aumentar la concentración de ionóforo y mantener la relación R=1 también se está aumentando la concentración de TFB y por tanto el efecto observado hasta ahora no se puede atribuir específicamente a uno de los dos componentes.

En ESICS en los cuales la concentración de TFB o de ionóforo iguala o supera el 4% y de la misma forma  $R \geq 4$ , la respuesta del sensor se deteriora debido a que la elevada concentración de TFB provoca la aparición de cristales que modifican completamente las características de la membrana. También, una concentración de ionóforo muy elevada (~10%) provoca deterioro de la respuesta, posiblemente debido a los cambios en las características eléctricas de la membrana.

En cuanto al grupo de ESICS en los cuales se fijó la concentración de ionóforo 1 y se varió la concentración de TFB, se pudo observar que el efecto sobre el valor de la pendiente de la curva potenciométrica es notoriamente menor que al variar la concentración de ionóforo 1 manteniendo fija la concentración de TFB (figura 30). Lo anterior indica que aunque existe un efecto conjunto entre ionóforo 1 y TFB sobre la sensibilidad del ESICS, la respuesta potenciométrica está determinada en mayor proporción por la concentración de ionóforo que por la concentración de TFB. No obstante, los espectros de impedancia para ESICS basados en el ionóforo 1 con variaciones en la concentración de intercambiador iónico mostraron que al fijar la concentración de ionóforo y aumentar la concentración de TFB (disminuyendo el valor de R) (figura 31), la resistencia de la membrana selectiva se hace menor, lo cual indica que la sal iónica en el interior de la membrana mejora la conductividad de la misma favoreciendo la movilidad de los iones en su interior. En este caso se encuentra que el ESICS que cuenta con una membrana de menor resistencia eléctrica es el que presenta también la pendiente más grande (28 mV/dec) y a medida que la resistencia se hace más grande, el valor de la pendiente disminuye. Además, la diferencia de valores de resistencia de las membranas al variar la concentración de TFB es mayor que las variaciones observadas al cambiar las concentraciones de ionóforo en proporciones similares, por lo que queda claro que el comportamiento resistivo está determinado en mayor proporción por el contenido de TFB, mientras que el comportamiento potenciométrico está determinado en mayor medida por el contenido de ionóforo.



**Figura 30.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 1 en los cuales se fijó la concentración de ionóforo en 1% y se varió R aumentando la concentración de TFB. PVC 33% y NPOE 66%.



**Figura 31.** Diagramas de Nyquist para ESICS con una concentración de 0.1% de ionóforo 1 y diferentes valores de R. PVC 33.9% y NPOE 66%.

Un aspecto interesante es que el comportamiento de la pendiente de la curva potenciométrica respecto al valor de resistencia de la membrana, cuando se varían las concentraciones de TFB o de ionóforo, es contrario al observado cuando se modifica el contenido de NPOE en la membrana selectiva, ya que al aumentar la concentración de cualquiera de ellos, la resistencia de la membrana disminuye; pero mientras que el aumento de NPOE provoca pendientes más bajas, el aumento de TFB o de ionóforo genera pendientes más altas. Lo anterior sugiere nuevamente que mientras el NPOE facilita la movilidad iónica, el intercambiador iónico actúa

como sitios de anclaje o formación de pares iónicos con el analito complejado. El estado estacionario generado entre la movilidad del ion  $Pb^{2+}$  y la retención del mismo por parte del intercambiador iónico y del ionóforo sería entonces el factor que genere las variaciones de potencial en los ESICS.

Los valores de pendiente y límite de detección determinados para las diferentes concentraciones de TFB y de ionóforo 1 estudiadas, así como para los diferentes valores de R empleados muestran que para ESICS basados en el ionóforo 1 el valor de pendiente próximo al valor deseado y los límites de detección más bajos se obtienen con una concentración de TFB de 1% y un valor de  $R=10$ . Otras concentraciones con las que se obtuvieron buenos parámetros de calidad fueron 10% ionóforo y  $R=0.1$  y 1% ionóforo  $R=0.01$ , No obstante, en estos últimos, la elevada concentración de TFB hace que sea prácticamente imposible trabajar con la membrana obtenida, debido a la formación de cristales en el interior de la misma.

Para ajustar u optimizar aun más las concentraciones de TFB y ionóforo en la membrana selectiva de los ESICS con mejor comportamiento, se construyeron ESICS con membranas cuya concentración de TFB se mantuvo en 1% y con valores de R de 4, 7 y 14. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.

**Tabla 4.** Valores de pendiente obtenida de la región lineal de la curva potenciométrica y límite de detección obtenidos para ESICS basados en el ionóforo 1 para contenido de TFB y ionóforo que generaron mejor comportamiento del sensor.

% TFB	R	Pendiente (mV/dec)	L.D. (M)
1	4	$-34 \pm 3.6$	$2.3 \times 10^{-6} \pm 8.6 \times 10^{-7}$
	7	$-29 \pm 2.8$	$2.1 \times 10^{-6} \pm 6.9 \times 10^{-7}$
	10	$-29 \pm 3.4$	$3.1 \times 10^{-6} \pm 9.4 \times 10^{-4}$
	14	$-38 \pm 4.5$	$2.8 \times 10^{-6} \pm 7.9 \times 10^{-7}$

De los valores de la tabla 4 se puede establecer que la mejor relación molar ionóforo:TFB es la que corresponde a un valor de 7, ya que la pendiente y el límite de detección son los de mejor comportamiento. La membrana con valor R igual a 4 presenta un límite de detección similar a las membranas con valores de R iguales a 7 y a 10 (esta última se muestra en la tabla

4 como referencia); aunque la pendiente de la curva correspondiente es un poco mayor a la ideal (29.6 mV), esta diferencia se encuentra dentro de los límites aceptados de dispersión de los resultados. Con base en lo anterior, se concluyó que la mejor composición de una membrana selectiva para un ESICS basado en el ionóforo 1 corresponde a 33% PVC, 66% NPOE, 1% TFB y  $R=7$ , aunque este último valor puede variar entre 4 y 10.

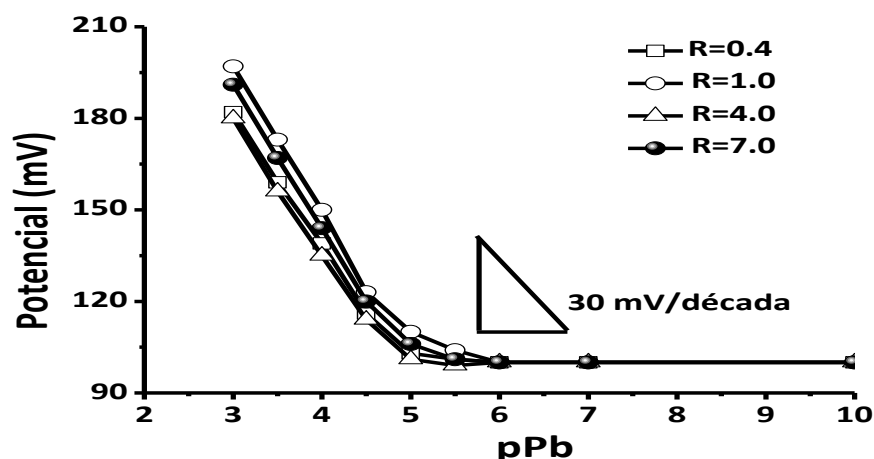
Teniendo en cuenta que ingresar el ion  $Pb^{2+}$  a la membrana selectiva puede formar un complejo con el ionóforo, dependiendo de la concentración de TFB y el valor de  $R$ , existirán algunas especies que predominen en el interior de la membrana. La tabla 5 muestra las especies que predominan para cada una de las concentraciones de TFB y valores de  $R$  estudiados. En esta distribución se ha asumido que TFB y  $Pb^{2+}$  no forman pares iónicos y que la estequiometría del complejo ionóforo- $Pb^{2+}$  es 1:1.

Para todas las concentraciones de TFB, a valores bajos de  $R < 1$  se tendrá una muy baja concentración de ionóforo, por lo cual los iones que ingresen a la membrana agotarán rápidamente las moléculas de ionóforo, por lo que este último desaparecerá en su forma libre (L) y predominará bajo la forma de complejo con  $Pb^{2+}$  ( $LM^{2+}$ ), quedando iones de  $Pb^{2+}$  sin complejar ( $M^{2+}$ ). Para concentración de TFB 0.1% y un valor de  $R=1$ , la situación será similar a la anterior, pero con el poco contenido de ionóforo, aun quedarán algunos iones del analito sin complejar. Por último, para todas las concentraciones de TFB y valores de  $R > 1$ , una parte del ionóforo se complejará con los iones  $Pb^{2+}$ , mientras que la otra parte permanecerá como ionóforo libre. Si la anterior aproximación es cercana a la realidad, los altos valores de pendiente al igual que bajos límites de detección estarían generados por la presencia de ionóforo no complejo y de concentraciones relativamente altas de TFB y de complejo ionóforo-analito, mientras que el exceso de iones de analito producido por concentraciones bajas de ionóforo en el interior de la membrana, al igual que bajas concentraciones de TFB y complejo ionóforo- $Pb^{2+}$ , generaría pendientes con valores bajos y límites de detección altos, según el comportamiento descrito en el apartado anterior.

**Tabla 5.** Posible predominancia de especies al interior de la membrana de los ESICS para  $Pb^{2+}$  basados en el ionóforo 1. El predominio fue establecido de acuerdo a las concentraciones relativas, a la posible estequiometría del complejo formado y asumiendo que no existe formación de pares iónicos entre TFB y el analito.

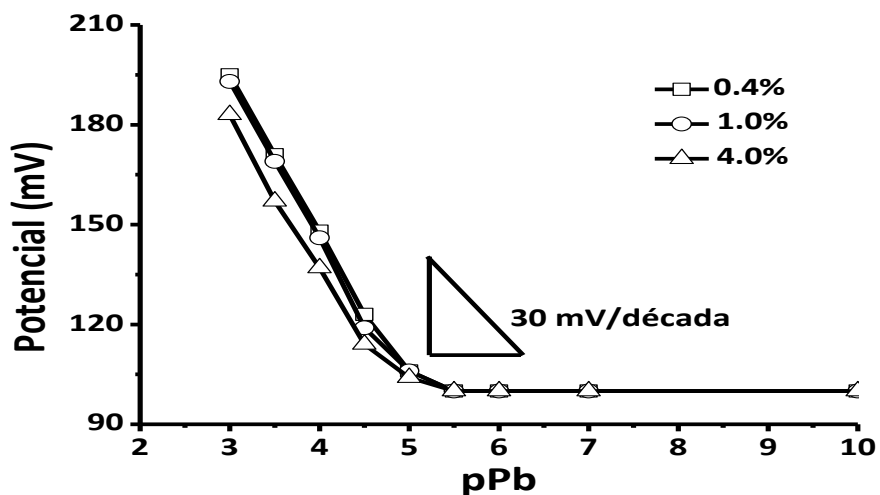
% TFB	R				
0.1	0.1	$TFB^-$		$LM^{2+}$	$M^{2+}$
	1	$TFB^-$		$LM^{2+}$	$M^{2+}$
	4	$TFB^-$	L	$LM^{2+}$	
	7	$TFB^-$	L	$LM^{2+}$	
1	0.1	$TFB^-$		$LM^{2+}$	$M^{2+}$
	1	$TFB^-$		$LM^{2+}$	$M^{2+}$
	4	$TFB^-$	L	$LM^{2+}$	
	7	$TFB^-$	L	$LM^{2+}$	
4	0.1	$TFB^-$		$LM^{2+}$	$M^{2+}$
	1	$TFB^-$		$LM^{2+}$	$M^{2+}$
	4	$TFB^-$	L	$LM^{2+}$	
	7	$TFB^-$	L	$LM^{2+}$	
10	0.1	$TFB^-$		$LM^{2+}$	$M^{2+}$
	1	$TFB^-$		$LM^{2+}$	
	4	$TFB^-$	L	$LM^{2+}$	

En lo que respecta a los ESICS basados en el ionóforo 2, al fijar la concentración de TFB y variar la concentración de ionóforo no se observaron variaciones significativas en cuanto al valor de la pendiente de la curva potenciométrica, ni sobre el límite de detección, lo cual indica que la variación de la concentración del ionóforo 2 afecta en menor proporción el comportamiento del sensor en comparación a lo observado para ESICS basados en el ionóforo 1. La figura 32 presenta el comportamiento de un ESICS donde la concentración de TFB se fijó en 1% y la relación molar entre el ionóforo 2 y TFB se varió entre 0.4 y 7.0.



**Figura 32.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 2 en los cuales se fijó la concentración de TFB en 1% y se varió R. PVC 33% y NPOE 66%.

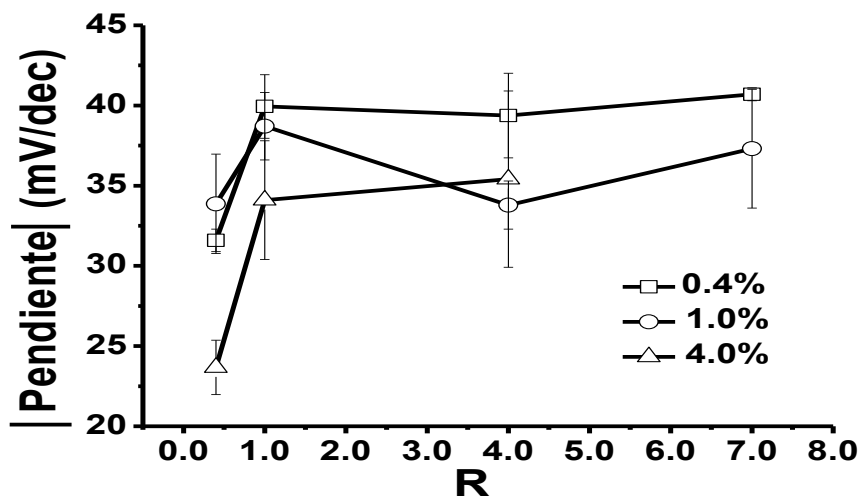
De otro lado, la variación de la concentración de TFB, manteniendo fijo el valor de R, tuvo un efecto aún menor sobre el valor de la pendiente de la curva potenciométrica y sobre el límite de detección de este tipo de ESICS (figura 33).



**Figura 33.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 2 en los cuales se varió la concentración de TFB y se fijó la relación molar ionóforo/TFB R=1. PVC y NPOE se variaron para obtener el 100%.

En las figuras 34 y 35 se presentan las variaciones de los valores de pendiente de la curva potenciométrica y límite de detección respectivamente, obtenidos para los ESICS basados en el ionóforo 2, con membranas de las diferentes concentraciones de TFB, respecto a los valores de R estudiados. En la figura 34 se puede observar que las pendientes más bajas se obtienen

con valores bajos de  $R$  (0.4) y que a partir de  $R=1$ , los valores de pendiente permanecen prácticamente constantes, excepto leves variaciones atribuidas a errores experimentales, lo que confirma que el aumento del contenido de ionóforo afecta en poca proporción al comportamiento del ESICS, sin embargo, por debajo de  $R=1$  si parece haber un efecto más pronunciado de la concentración de ionóforo sobre la pendiente del ESICS.



**Figura 34.** Variación del valor de la pendiente de la curva potenciométrica con la concentración de TFB y valores de  $R$  de 0.4, 1.0, 4.0 y 7.0. ESICS basados en ionóforo 2.

En cuanto a los valores de las pendientes obtenidos, se observa que casi la totalidad de ellas son levemente super-Nernstianas, siendo las más cercanas al valor ideal las correspondientes a una concentración de TFB del 4%. Debido a que los valores de pendiente son relativamente cercanos, no parece haber diferencia significativa entre el comportamiento de los tres ESICS estudiados ya que estas diferencias pueden deberse a errores experimentales como se desprende de las intersecciones observadas en las barras de error de la figura 34. Lo anterior fue confirmado mediante la realización de un prueba *t de student* con los datos de pendiente obtenidos para el ESICS con 0.4% de TFB y para el ESICS con 4% de TFB que son los que, en apariencia, mayor diferencia presentan. El valor de  $t_{\text{calculado}}$  (ecuación 14) fue de 1.18, mientras que el valor de  $t_{\text{tabulado}}$  para 3 grados de libertad y 95% de confianza es 3.18, por lo que se concluye que no hay diferencia significativa entre los datos de pendiente para los dos sensores.



$$t_{\text{calculado}} = \frac{\bar{d}}{s_d} \sqrt{n} \quad (14)$$

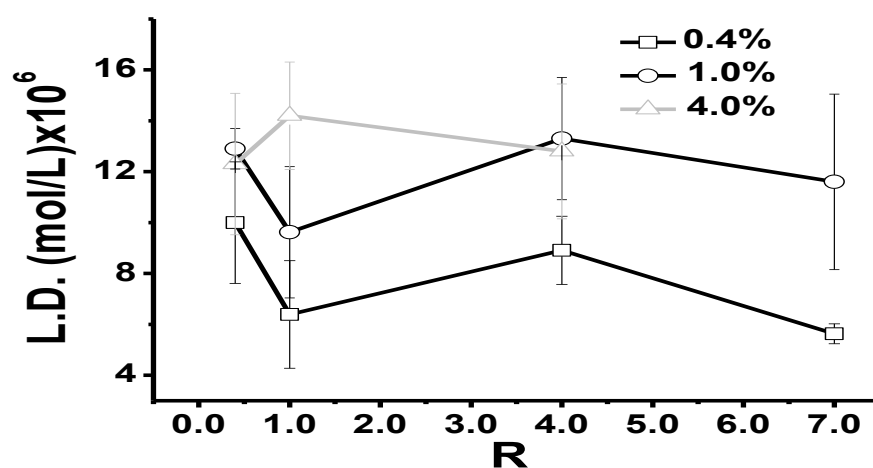
$$s_d = \sqrt{\frac{\sum (d_i - \bar{d})^2}{n-1}} \quad (15)$$

$d_i$  es la diferencia simple entre cada par de datos

$\bar{d}$  es el promedio de las diferencias entre los datos de los dos sensores

$s_d$  es la desviación estándar de las diferencias de los datos respecto al valor promedio

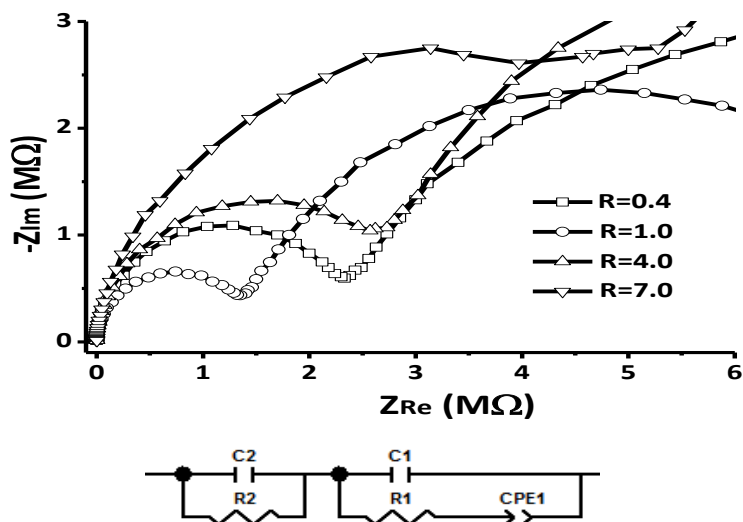
$n$  es el número de datos



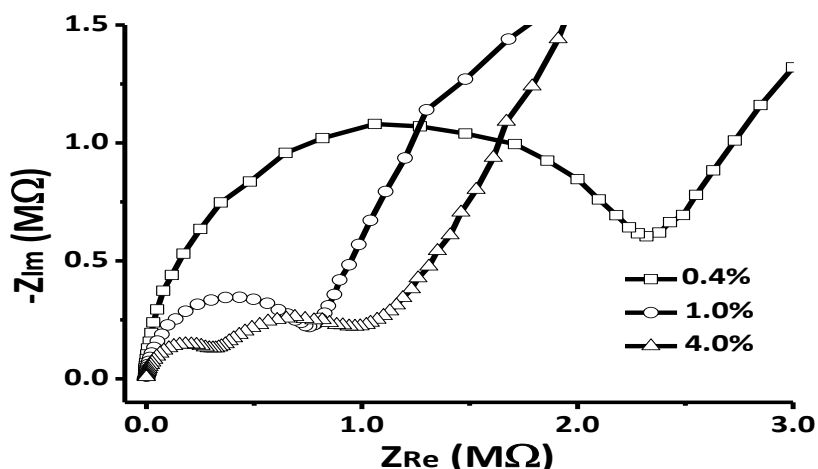
**Figura 35.** Variación del valor del límite de detección con la concentración de TFB y valores de R de 0.4, 1.0, 4.0 y 7.0. ESICS basados en ionóforo 2.

En cuanto a los límites de detección, se observa en la figura 35 que estos se encuentran en valores entre  $10^{-5}$  y  $10^{-6}$  M de  $Pb^{2+}$ , siendo el ESICS con TFB igual a 0.4% y  $R=1.0$  el de mejor comportamiento en cuanto a ese parámetro. En este caso, la prueba *t de student* permitió concluir que si existe diferencia significativa entre los valores de límite de detección obtenidos con el ESICS con 0.4% de TFB y los obtenidos con el ESICS con 1.0% de TFB que son los más cercanos en comportamiento. En este caso se observa que los límites de detección para ESICS con 0.4% de TFB son más bajos que para los ESICS con 1% del mismo intercambiador iónico, lo que está en contra del comportamiento observado para los ESICS basados en el ionóforo 1. Debido a la cercanía entre los valores obtenidos para los dos ESICS indicados, es muy posible que esta diferencia se deba a un factor diferente que la sola variación de la concentración de TFB como puede ser el espesor de la membrana selectiva.

Para ESICS en los cuales se fijó la concentración de TFB y se varió  $R$  mediante el aumento de la concentración de ionóforo 2, los espectros de impedancia mostraron, para todos los valores de concentración de TFB estudiados, que cuando se cambia de  $R=0.4$  a  $R=1$ , la resistencia de la membrana disminuye; sin embargo, al aumentar  $R$  hasta 4.0, la resistencia de la membrana ahora aumenta y si  $R$  aumenta a 7.0, aumenta aún más el valor de la resistencia de la membrana o por lo menos se mantiene en valores más altos que la obtenida para  $R=1$ . Dado que el aumento en el valor de  $R$  se realiza aumentando la concentración de ionóforo, los resultados parecen confirmar que la resistencia de la membrana selectiva en ESICS está determinada por la relación entre las concentraciones de ionóforo e intercambiador iónico, cosa que era muy clara para los ESI tradicionales. Adicionalmente, se observa en los ESICS basados en el ionóforo 2 que el exceso de ionóforo respecto de la concentración de TFB parece producir el aumento de la resistencia de la membrana. Lo anterior sugiere que en estos ESICS pudiera existir neutralización o compensación de la carga del intercambiador iónico, con lo cual las características eléctricas de la membrana se ven fuertemente afectadas. En la figura 36 se muestran los espectros de impedancia que representan el comportamiento de ESICS basados en el ionóforo 2 en el cual se ha fijado la concentración de TFB y se varía  $R$ .



**Figura 36.** Diagramas de Nyquist para ESICS basados en el ionóforo 2 con membranas de concentración de TFB 0.4% y diferentes valores de  $R$ . PVC 39.6% y NPOE 60%. Se omite la sección de los espectros a frecuencias bajas. Se presenta también el circuito equivalente.

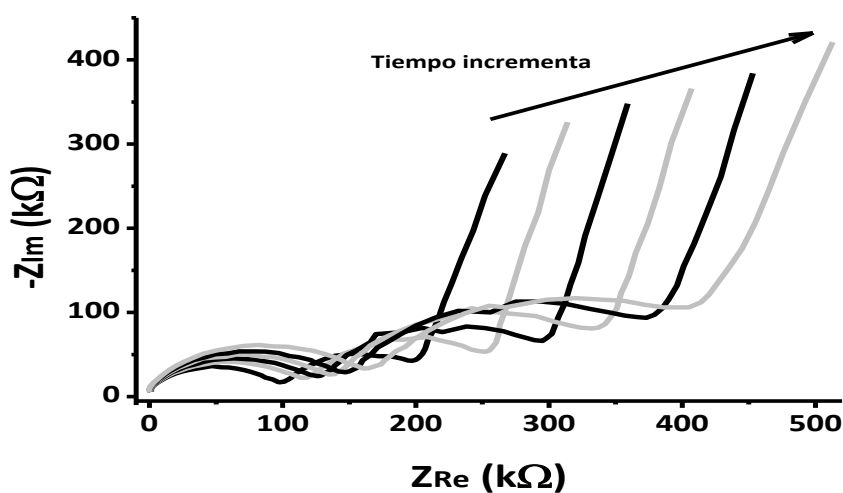


**Figura 37.** Diagramas de Nyquist para ESICS basados en el ionóforo 2 con  $R=0.4$  y diferentes concentraciones de TFB. PVC y NPOE fueron ajustados para obtener el 100%.

En contraposición a lo anterior, el incremento de la concentración de TFB manteniendo  $R$  constante en un valor de 0.4 para ESICS basados en el ionóforo 2 (figura 37), hace que la resistencia de la membrana disminuya de igual forma a lo observado con ESICS basados en el ionóforo 1 y confirmando que la relación molar ionóforo/intercambiador iónico ( $R$ ) es capaz de controlar en gran medida las características eléctricas de los ESICS. Ya que el ionóforo 2 y el intercambiador iónico parecen actuar en forma casi antagónica entre sí (diferente a lo observado en ESICS basados en el ionóforo 1), esto pudiera justificar que los valores de pendiente de las curvas potenciométricas y los límites de detección determinados con las mismas curvas, se mantengan prácticamente constantes con las variaciones de esos dos componentes en la membrana selectiva.

Un interesante comportamiento se observa en los diagramas de Nyquist para ESICS con concentraciones relativamente altas de ionóforo y TFB. En este caso, un ESICS cuya membrana selectiva contiene 10% de ionóforo 1 y  $R=1$ , lo que significa alrededor de 10% de TFB, sin acondicionamiento previo, fue empleado para realizar mediciones de impedancia en una disolución de  $Pb^{2+} 10^{-3} M$  a pH 6.0. Como se observa en la figura 38, se genera un segundo semicírculo a frecuencias intermedias cuyo crecimiento se realiza en función del tiempo de contacto con la disolución de  $Pb^{2+}$ , en igual forma a lo observado en la figura 16 descrita en la página 55. Sin embargo, en sensores con alta concentración de ionóforo y/o

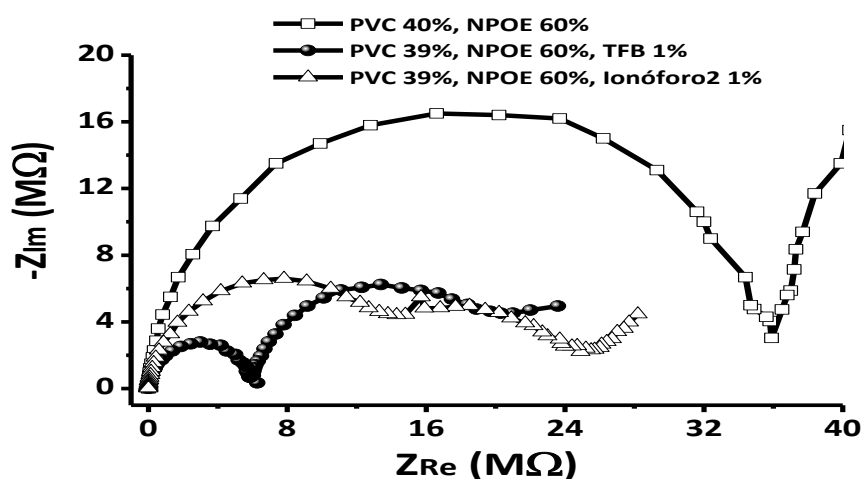
TFB, a diferencia de lo indicado para la figura 16, se aprecia el crecimiento del valor de resistencia de la membrana selectiva, representada en el semicírculo observado a altas frecuencias. Este comportamiento sugiere que existe salida de carga eléctrica desde la membrana, completamente saturada con intercambiador iónico, hacia la disolución de muestra, lo que genera disminución de carga en la membrana selectiva y el consecuente aumento de la resistencia eléctrica. En membranas con concentraciones substancialmente menores de TFB (0.1 a 4%), aunque puede haber pérdida de TFB desde la membrana hacia la disolución, el efecto es por mucho menos pronunciado y se refleja en cambios no significativos en el valor de resistencia de la membrana cuando se realizan réplicas de los barridos de frecuencia. Es de anotar que las membranas preparadas con un 10% de TFB o con 10% de ionóforo y  $R=1$  presentan la formación de cristales que modifican fuertemente la estructura del sistema.



**Figura 38.** Secuencia de diagramas de Nyquist para sensor de  $Pb^{2+}$  con membrana de composición PVC 30%, NPOE 60%, ionóforo 1 1%,  $R = 1$  en disolución de  $Pb^{2+} 10^{-3}$  M. El sensor no fue acondicionado previamente.

Con el fin de conocer en qué forma afecta cada componente de la membrana selectiva al comportamiento eléctrico de los ESICS, se midieron los espectros de impedancia de dispositivos construidos solamente con PVC y NPOE; otros dispositivos se construyeron además de PVC y NPOE con ionóforo 2 y un tercer grupo con TFB en lugar de ionóforo. Los resultados (ver figura 39) mostraron que, como se esperaba, la mayor resistencia la presentan

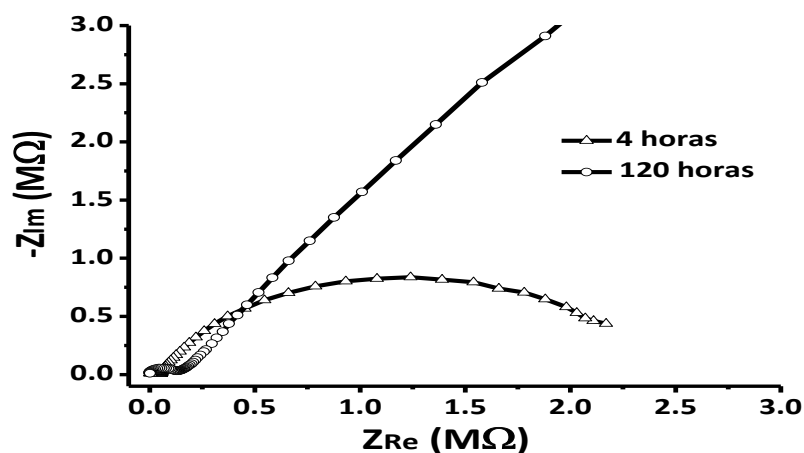
los dispositivos construidos solamente con PVC y NPOE. La adición del ionóforo 2 en una concentración de 1% w/w hace que la resistencia de la membrana disminuya en aproximadamente 60% respecto a los primeros, mientras que la adición de TFB en una concentración de 1% w/w hace que la resistencia de la membrana disminuya ahora en aproximadamente un 80% respecto del valor inicial. Lo anterior confirma, una vez más, que es el intercambiador iónico la especie que, en gran medida, proporciona las características conductoras a la membrana selectiva.



**Figura 39.** Diagramas de Nyquist para dispositivos con membranas preparadas con ausencia de parte de sus componentes.

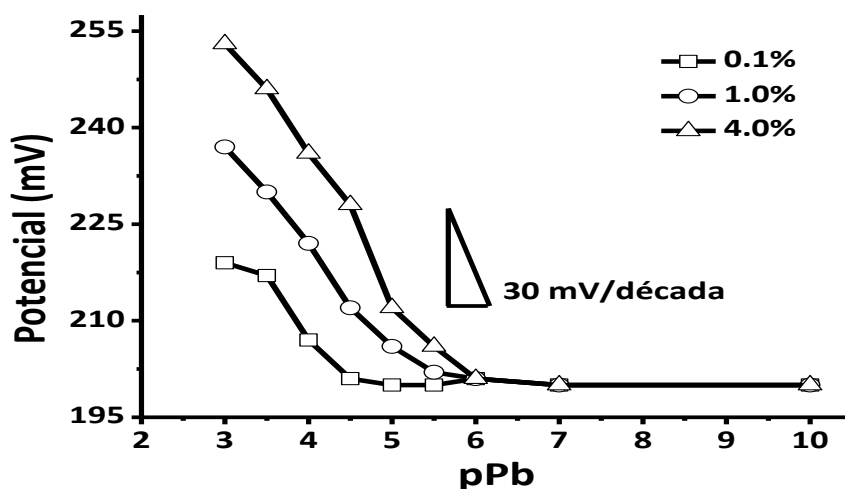
De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, la resistencia a la transferencia de carga iónica en la interfase entre la disolución de muestra y la membrana selectiva es un factor que no parece depender completamente de la concentración de intercambiador iónico o de ionóforo en la misma membrana. Gabrielli y colaboradores [81] han indicado que la aparición del segundo semicírculo se presenta cuando en la membrana selectiva existe un bajo contenido de sitios iónicos, o lo que es lo mismo, una baja concentración de intercambiador iónico. Sin embargo, en este trabajo se ha observado que este segundo semicírculo aparece inclusive en ESICS en los cuales la membrana selectiva contiene desde 0.4 hasta 4.0% de intercambiador iónico. Adicionalmente, en la figura 39 se puede observar que tanto en presencia como en ausencia de ionóforo o de TFB se genera el segundo semicírculo y en experimentos donde se permitió el acondicionamiento del ESICS hasta por 120 horas, el semicírculo desaparece

paulatinamente hasta convertirse en una línea recta de tipo principalmente difusivo (figura 40), lo cual indica que inicialmente el proceso de reconocimiento de iones  $\text{Pb}^{2+}$  está limitado por la transferencia del ion en la interfase disolución de muestra – membrana selectiva, pero con el tiempo de acondicionamiento se convierte paulatinamente en un proceso donde ahora la difusión es el paso limitante, por lo que puede deberse a la difusión del recién formado complejo ionóforo- $\text{Pb}^{2+}$  en el interior de la membrana selectiva, y por lo cual esta señal no se observa al comienzo del experimento.



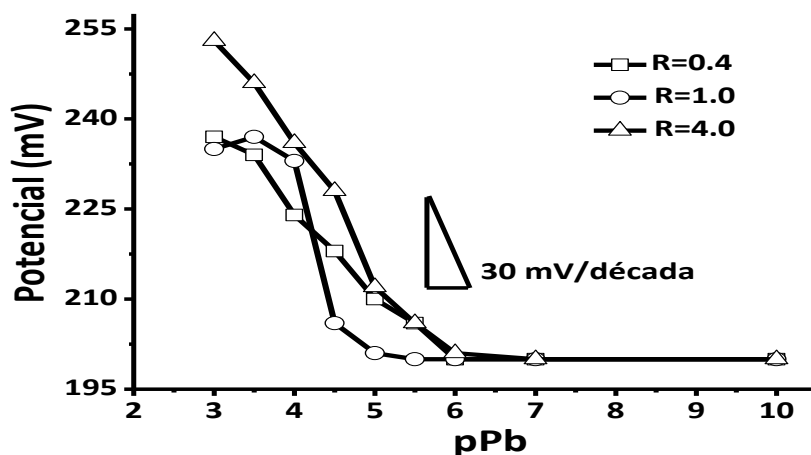
**Figura 40.** Diagramas de Nyquist para un ESICS sometido a diferentes tiempos de estabilización en disolución de  $\text{Pb}^{2+} 10^{-3} \text{ M}$ .

En el caso del ionóforo 3, nuevamente existe un aumento del valor de la pendiente y disminución del límite de detección al aumentar la concentración de TFB manteniendo R constante (figura 41). Sin embargo, el aumento en el valor de la pendiente, aun con altas concentraciones de TFB y de ionóforo, no es suficiente para obtener pendientes de tipo nernstiano y, como se observó para el aumento del espesor y del contenido de NPOE, las pendientes de las curvas potenciométricas para ESICS basados en el ionóforo 3, son siempre subnernstianas.



**Figura 41.** Curvas potenciométricas para ESICS basados en el ionóforo 3 con diferentes concentraciones de TFB y  $R=1$ . PVC y NPOE fueron ajustados para obtener 100%.

Al fijar la concentración de TFB y variar  $R$  mediante el aumento de la concentración de ionóforo 3 (figura 42), se observó una tendencia general a aumentar el valor de la pendiente de la curva potenciométrica; Sin embargo, en algunos casos se observan desviaciones del comportamiento general, por lo cual no fue posible establecer un comportamiento concreto para ESICS basados en el ionóforo 3.

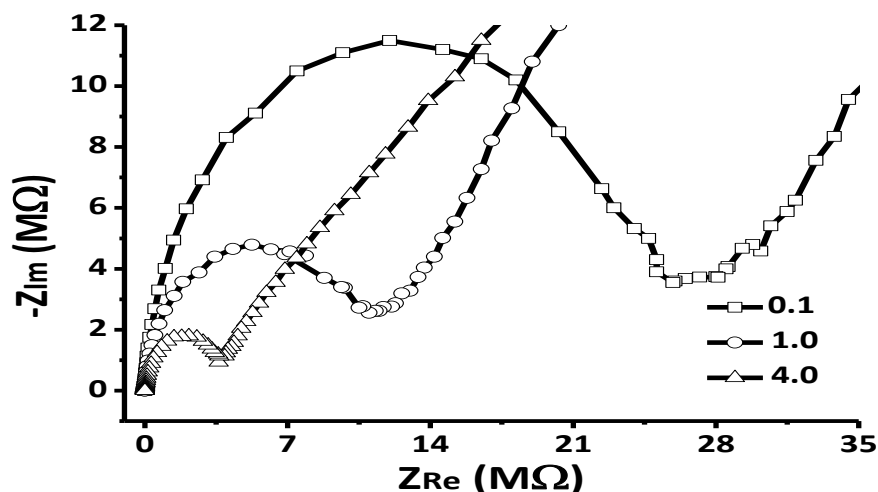


**Figura 42.** Curvas de calibración para ESICS basados en ionóforo 3 en los cuales se ha fijado la concentración de TFB en 4% y se ha variado  $R$ . PVC 56%, NPOE 40%.

En cuanto al comportamiento electroquímico, los espectros de impedancia para ESICS basados en el ionóforo 3 con una concentración fija de TFB y variando  $R$  (figura 43), se

encontró que la resistencia de la membrana selectiva disminuye con el aumento de R, manteniendo la misma tendencia registrada para los ESICS basados en el ionóforo 1.

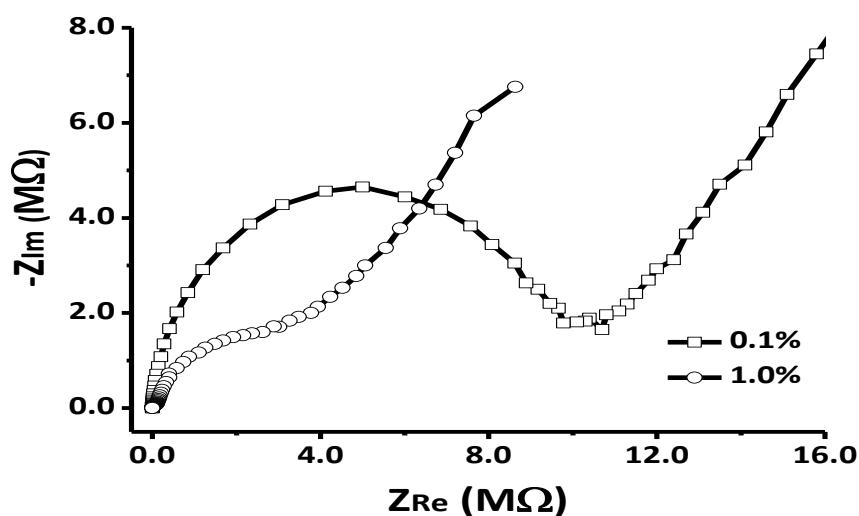
Para ESICS en donde se fijó el valor de R y se varió la concentración de TFB, también la resistencia de la membrana disminuyó al aumentar la concentración de TFB, (figura 44).



**Figura 43.** Diagramas de Nyquist para ESICS basados en el ionóforo 3 con concentración de TFB 0.1% y diferentes valores de R. PVC 59.9% y NPOE 40%.

En general, la tendencia en el comportamiento de este sensor es similar a la observada para sensores basados en el ionóforo 1; sin embargo, de los tres ionóforos empleados en ESICS para  $Pb^{2+}$ , el ionóforo 3 presentó el comportamiento menos apropiado para ser empleado en este tipo de dispositivos, debido a que en todos los casos se obtuvieron pendientes subnormales de las curvas de calibración, aun empleando condiciones en las que normalmente se esperarían pendientes supernormales y el comportamiento electroquímico no registró tendencias claras y congruentes en todos los casos. Este comportamiento puede ser atribuido a dos diferentes causas:





**Figura 44.** Diagramas de Nyquist para ESICS basados en ionóforo 3 con diferentes concentraciones de TFB y R=1. Las concentraciones de PVC y NPOE fueron ajustadas para obtener el 100%.

La primera es que los grupos carboxilato presentes en los sustituyentes unidos a los átomos de nitrógeno del ionóforo pueden atraer hacia ellos la carga electrónica y retirarla del átomo de nitrógeno, perdiendo este último capacidad de interactuar con los iones  $Pb^{2+}$  con la misma energía que lo hacen en los ionóforos 1 y 2 donde no tienen sustituyentes. A su vez, los grupos carboxilato no tienen la misma capacidad de interactuar con los iones  $Pb^{2+}$  que el nitrógeno del anillo y por tal razón, el ionóforo en su conjunto no puede formar un complejo suficientemente estable con el analito para que pueda ser empleado en determinaciones analíticas de  $Pb^{2+}$ . La segunda causa es que la presencia de los grupos carboxilato como sustituyentes en el ionóforo 3, le confiere a la molécula mayor polaridad que la que presentan los ionóforos 1 y 2. Esta mayor polaridad le confiere mayor hidrofiliidad al ionóforo 3 y por tanto es fácilmente lixiviado desde la membrana hacia la disolución acuosa de la muestra, perdiéndose así la respuesta del sensor de forma rápida.

### VI.1.7 Interferencias

Como se mencionó al inicio de este trabajo, el método empleado para medir el grado de interferencia de otros tipos de iones sobre los iones  $Pb^{2+}$  en los ESICS construidos, fue el método de interferencia fija. En la tabla 6 se presentan los valores de los coeficientes de selectividad para diferentes iones medidos empleando ESICS basados en los ionóforos 1 y 2.

**Tabla 6.** Coeficientes de selectividad potenciométricos para ESICS basados en los ionóforos 1 y 2 respecto a diferentes tipos de iones. Valores determinados por el método de interferencia fija.

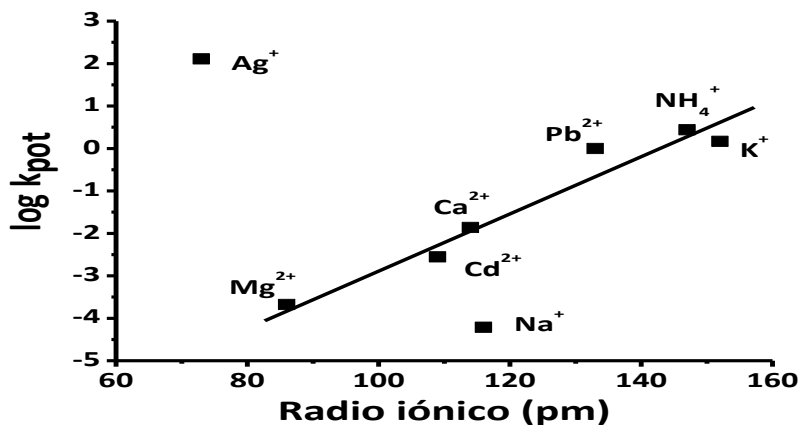
Ion	Concentración del catión interferente (M)	-log $k_{pot}$	
		Ionóforo I	Ionóforo II
Mg <sup>2+</sup>	10 <sup>-3</sup>	3.68	3.29
Ca <sup>2+</sup>	10 <sup>-2</sup>	1.86	0.39
Cd <sup>2+</sup>	10 <sup>-3</sup>	2.68	3.43
H <sup>+</sup>	10 <sup>-4</sup>	>100[a,b]	>100[a]
Na <sup>+</sup>	10 <sup>-1</sup>	4.21	3.16
K <sup>+</sup>	10 <sup>-3</sup>	0.17	0.50
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	10 <sup>-3</sup>	0.44	1.05
Ag <sup>+</sup>	10 <sup>-4</sup>	2.11	>100[a]

[a] Este valor no pudo ser determinado con exactitud

[b] Medido a pH 4.0

Los valores de los coeficientes de selectividad potenciométricos indican que los ESICS basados en los ionóforos 1 y 2 pueden discriminar de forma adecuada a iones divalentes y a algunos monovalentes como sodio; sin embargo, los iones amonio, potasio, plata e hidronio (a pH 4.0) constituyen grandes interferencias para el reconocimiento de iones Pb<sup>2+</sup>. En particular, en el caso de Ag<sup>+</sup>, los sensores construidos responden en forma ampliamente más favorable a este ion monovalente que al Pb<sup>2+</sup>.

Una comparación de los coeficientes de selectividad y su dependencia del tamaño de los iones estudiados como interferencias, expresado este último en términos de sus radios iónicos, muestra que para la mayoría de los iones estudiados, la afinidad con el ionóforo se genera principalmente por la similitud entre el tamaño del ión desolvatado y posiblemente la cavidad del ionóforo tipo corona, mientras que para el caso del ion plata, la afinidad pudiera darse más por interacciones de tipo electrostático posiblemente con el anión del intercambiador iónico. El radio relativamente pequeño del ion plata no permite un acoplamiento adecuado con la cavidad del ionóforo, como es probable que suceda con los iones potasio y amonio; por tal razón el ion Ag<sup>+</sup> no se encuentra en la región lineal de la figura 45.

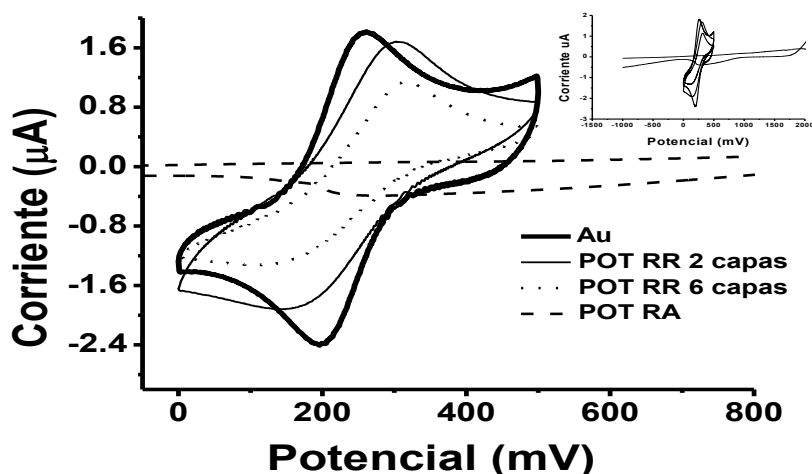


**Figura 45.** Relación entre coeficiente de selectividad de un ESICS basado en el ionóforo 1 con el radio iónico de los iones interferentes.

### VI.1.8 Presencia de polímero conductor intermediario entre la membrana selectiva y el sustrato metálico

Para estudiar el efecto de la presencia del polímero conductor entre la membrana selectiva y el sustrato de oro, se empleó el poli(3-octiltiofeno) (POT) tanto en su estructura regioaleatoria (RA) como en la regiorregular (RR). Los voltamperogramas cíclicos de hidroximetilferroceno sobre POT RA y RR de la figura 46, muestran que el POT RA no es buen conductor de la corriente eléctrica ya que los picos correspondientes a la oxidación y reducción del hidroximetilferroceno desaparecen en su totalidad (ver inserto figura 46). La baja conductividad del POT RA es debida precisamente a la aleatoriedad en la forma de unión de los monómeros en la cadena de POT [108], lo cual le resta propiedades conductoras respecto a sistemas más ordenados. En el caso del POT RR, se observan los picos de oxidación y reducción del hidroximetilferroceno, sin embargo las corrientes de pico son menores que las registradas para el mismo par redox sobre el electrodo de oro limpio. Esta disminución de la corriente se debe a que el POT tiene, como es evidente, menor conductividad que el sustrato metálico y por tanto menor facilidad para el intercambio electrónico. Por otro lado, se observa que la disminución de la corriente de pico catódico es más pronunciada que la disminución de la corriente de pico anódico. Esto indica que cuando el hidroximetilferroceno es oxidado, el polímero acepta carga electrónica fácilmente; esta carga puede ser parcialmente neutralizada por la entrada de iones Na<sup>+</sup> desde la disolución. Durante el barrido inverso, cuando hidroximetilferroceno es reducido, el polímero no cede fácilmente la carga y por tanto la

cantidad de hidroximetilferroceno que se reduce es menor que la que se oxidó. Adicionalmente, los valores de los potenciales de pico se encuentran desplazados respecto a los potenciales observados sobre oro limpio, lo cual indica que el proceso se hace menos reversible sobre el POT.

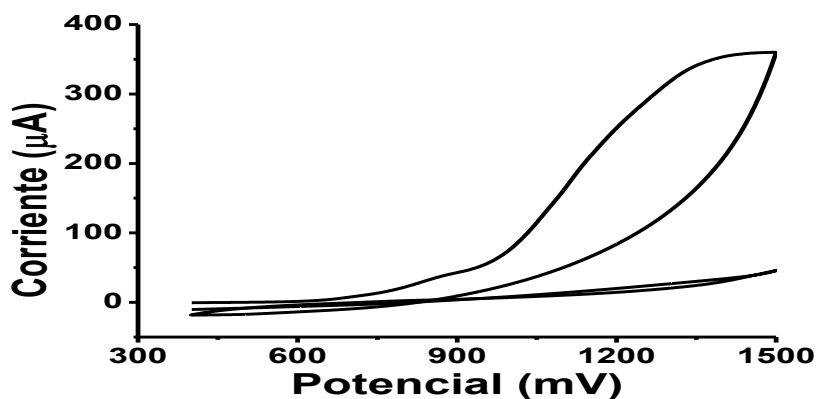


**Figura 46.** Voltamperogramas cíclicos hidroximetilferroceno 1 mM sobre oro y sobre oro recubierto con POT RR y POT RA. Velocidad de barrido 50 mV/s, electrolito soporte  $\text{NaNO}_3$  0.1 F.

El aumento en el espesor de la capa de POT RR produce una disminución mayor de las corrientes de pico, lo cual indica que el polímero ha perdido conductividad; esto es entendible si se tiene en cuenta que el acomodo e interacción entre las cadenas de POT van siendo menos efectivos entre mayor número de cadenas se sumen al sistema. Teniendo en cuenta los resultados obtenidos con POT RR y POT RA, se decidió continuar el estudio con POT RR y descartar el POT RA.

Adicionalmente, se quiso investigar el comportamiento electroquímico de POT RR sobre un electrodo de oro limpio, para lo cual se realizaron mediciones por voltamperometría cíclica de electrodos recubiertos con 2 capas de POT RR en disolución 0.1 M de TFB a velocidad de barrido de 50 mV/s, desde 0.4 hasta 1.5 V. Los resultados obtenidos se muestran en la figura 47 y en ella se observa la aparición de un pico anódico correspondiente a la oxidación del polímero, la cual comienza por arriba de los 900 mV. En el primer ciclo se oxida casi la totalidad del material, ya que en el segundo ciclo se observa sólo una muy pequeña corriente

que indica que ha quedado muy poco material por oxidar. No se observa pico de reducción, por lo que el proceso es completamente irreversible.

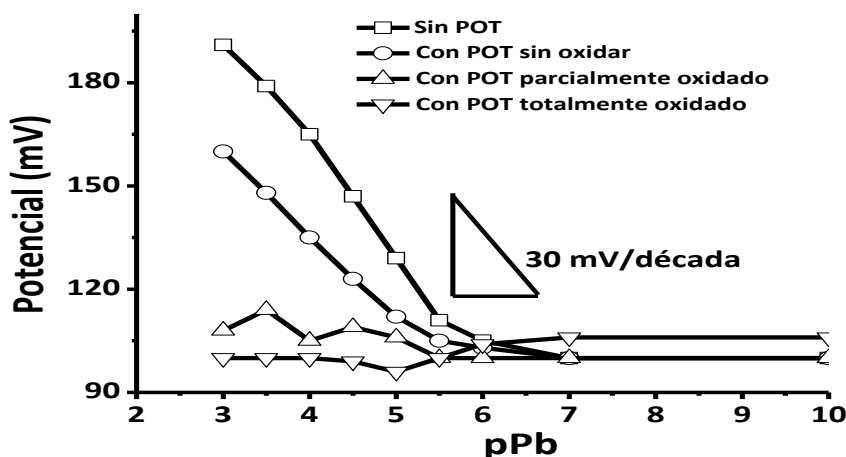


**Figura 47.** Voltamperograma cíclico de un electrodo de oro recubierto con POT RR en disolución de TFB 0.1 M a velocidad de barrido de 50 mV/s, electrodo de referencia Ag/AgCl.

Un grupo de electrodos de oro fue recubierto con 2 capas de POT RR y entonces sometido a tratamiento de oxidación electroquímica completa realizando 10 ciclos sucesivos desde 0 hasta 1.5 V en disolución de TFB 0.1 M a 50 mV/s. Otro grupo de electrodos recubiertos con 2 capas de POT RR se sometió únicamente a un ciclo voltamperométrico bajo las mismas condiciones indicadas anteriormente pero sólo desde 0 hasta 1.0 V con el fin de lograr una oxidación parcial del polímero. Un tercer grupo de electrodos se recubrió con POT RR sin tratamiento adicional alguno. Los tres grupos de electrodos recubiertos con POT RR fueron entonces recubiertos con disolución de membrana que contenía el ionóforo 1 y con una composición de 33% PVC, 66% NPOE, 1% TFB y R=7 y entonces se midieron los potenciales de circuito abierto en disoluciones de  $Pb^{2+}$  desde  $10^{-10}$  hasta  $10^{-3}$  M a pH 6.0, con los cuales se construyeron las curvas de calibración correspondientes (figura 48).

Como se aprecia en la figura 48, los sensores que contienen el POT parcialmente oxidado y completamente oxidado, pierden su respuesta a la concentración de iones  $Pb^{2+}$ , lo cual indica que la oxidación del polímero altera sus propiedades de conducción y no permite el transporte de carga hacia o desde la superficie del sustrato metálico, por tal razón, las curvas potenciométricas correspondientes tienen valores de pendiente muy bajos (1.8 y 0.7 respectivamente) para este tipo de sensores.

Los ESICS con POT sin tratamiento oxidativo, generan una buena respuesta a la concentración de iones  $Pb^{2+}$ , obteniéndose una mayor estabilidad del potencial medido y por tanto, un menor tiempo de respuesta respecto a los ESICS sin POT. Sin embargo, en comparación con los ESICS sin POT, la pendiente de la curva potenciométrica obtenida con ESICS que contienen este mediador polimérico presentan un valor de pendiente menor (22.6 mV/dec) (figura 48), desmejorando la sensibilidad de este tipo de dispositivos. Este comportamiento es debido posiblemente a la disolución parcial del POT en la membrana selectiva, lo cual altera las características y propiedades de la misma. Lo anterior concuerda con lo informado por Sutter y colaboradores [43] quienes indicaron que no encontraron mejora significativa en el desempeño de los ESICS que contenían POT respecto de aquellos que no lo contenían, aunque sí encontraron mayor reproducibilidad en los sensores con presencia del polímero conductor debido a la eliminación de la capa de agua formada en la interfase metal-membrana selectiva. En consecuencia, aunque la estabilidad de los ESICS es mejorada por la repulsión hacia las moléculas de agua ejercida por el POT RR, debido a que se obtuvo mejor respuesta con el ESICS sin POT, no se continuó con el uso de este polímero como intermediario conductor entre la membrana selectiva y el sustrato de oro.

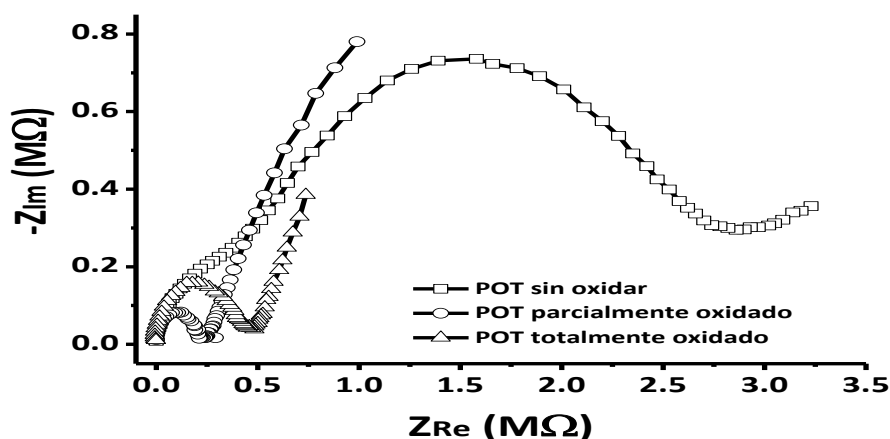


**Figura 48.** Curvas de calibración para ESICS basados en el ionóforo 1 modificados con 2 capas de POT RR con diferentes grados de oxidación entre la membrana selectiva y el sustrato de oro. Composición de la membrana: 33% PVC, 66% NPOE, 1% TFB y R=7.

Los espectros de impedancia realizados para ESICS con la capa de POT indican que la resistencia de la membrana que contiene POT sin oxidar es mayor que las resistencias que

contienen POT parcial y totalmente oxidado. Lo anterior sugiere que la generación de cargas positivas durante la oxidación previa del polímero y la posterior disolución parcial del mismo en la membrana selectiva, pudiera aumentar el contenido de iones al interior de la membrana y por tanto disminuir la resistencia de la misma. Esto no ocurriría en los ESICS que contienen POT sin oxidar debido a que previamente no se han generado cargas iónicas en el polímero y por tanto, la disolución parcial del POT sin oxidar puede aumentar en algún grado la resistencia de la membrana.

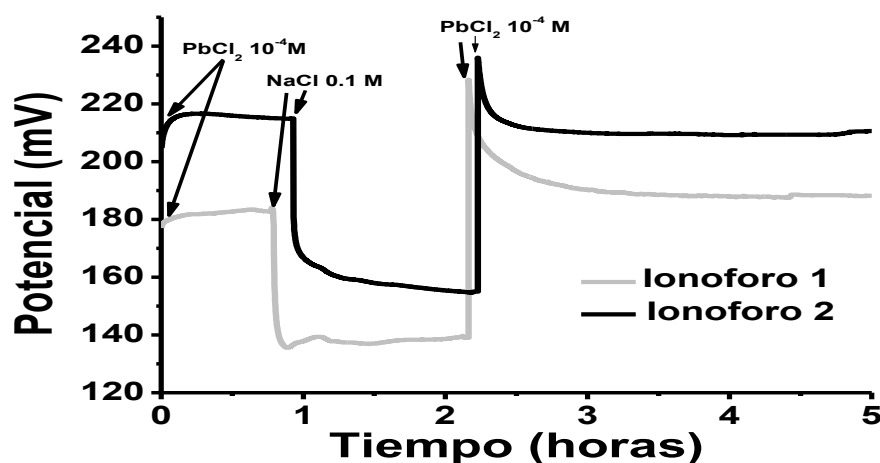
Aunque en la figura 49 se observa que la resistencia para los ESICS con POT parcialmente oxidado es menor que para los ESICS con POT totalmente oxidado, lo cual indicaría mayor liberación de cargas en el primero, también es importante destacar que la diferencia en el valor de la resistencia no es tan importante ya que ambos valores se encuentran en el mismo orden de magnitud, por lo que la diferencia pudiera también atribuirse a pequeñas diferencias en el espesor de la membrana selectiva. Por otro lado, debido a que el polímero oxidado total o parcialmente no se disuelve en su totalidad en la membrana selectiva, una capa queda adherida al sustrato de oro, pero ahora sin sus propiedades conductoras; lo anterior, unido a la modificación de la estructura y propiedades de la membrana selectiva por la cantidad de POT disuelto en ella, hace que el sensor pierda la capacidad de reconocimiento de los iones  $Pb^{2+}$  como se observó en el apartado anterior. Sin embargo, ahondar en lo anterior debe ser motivo de estudio en futuros trabajos en esta área.



**Figura 49.** Diagramas de Nyquist para ESICS preparados con una capa de POT a diferentes grados de oxidación como polímero intercambiador iónico-electrónico.

### VI.1.9 Determinación de la estabilidad de la respuesta de los ESICS

La estabilidad de la respuesta de los ESICS se determinó preparando sensores basados en los ionóforos 1 y 2 con las composiciones de mejor respuesta determinadas en las etapas anteriores. Estos ESICS fueron introducidos en una disolución de  $\text{PbCl}_2$   $10^{-4}$  M donde se midió el potencial de circuito abierto (OCP) hasta obtener un potencial suficientemente estable (tiempo cercano a una hora). A continuación se cambió la disolución de  $\text{PbCl}_2$  por una de  $\text{NaCl}$  0.1 M y se continuó midiendo el OCP nuevamente hasta obtener estabilidad en el potencial (tiempo de una hora 15 minutos aproximadamente), entonces el sensor fue devuelto a la disolución de  $\text{PbCl}_2$  donde se continuó con la medición de OCP durante dos y media horas más. En la figura 50 se presenta la evolución del OCP en función del tiempo de contacto con cada disolución.



**Figura 50.** Respuesta de ESICS basados en los ionóforos 1 y 2 expuestos inicialmente a una disolución del ion de interés ( $\text{Pb}^{2+}$ ), luego a una disolución de ion interferente ( $\text{Na}^+$ ) y por último, de nuevo a la disolución de  $\text{Pb}^{2+}$  para determinar la estabilidad de la respuesta de OCP con el tiempo.

La variación del OCP para ambos ESICS en la disolución de  $\text{Pb}^{2+}$  fue de 1 mV en 40 minutos, con lo cual se consideró que había buena estabilidad de este parámetro. Al cambiar la disolución de  $\text{Pb}^{2+}$  por la disolución de  $\text{Na}^+$ , el potencial disminuye en un valor de 49 mV para el ESICS basado en el ionóforo 1 mientras que el ESICS basados en el ionóforo 2 logra un potencial relativamente estable cuando la disminución es de 61 mV. Lo anterior indica que los sensores responden adecuadamente a la variación de la composición de la disolución y que la



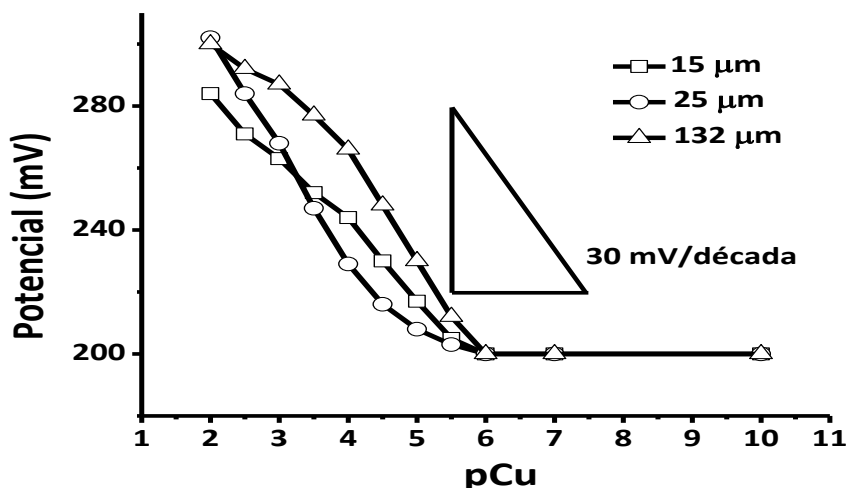
respuesta está acorde con la carga del ion interferente, en este caso el  $\text{Na}^+$ , ya que la variación del potencial esperada para un catión monovalente es de 60 mV. Como se observa en la figura 50, el potencial logra una estabilización que se mantiene en el tiempo, lo cual indica que a pesar de no existir un par redox estable en la interfase metal – membrana selectiva, las impurezas presentes en la membrana o la capa de agua formada en la misma interfase, no ejerce un efecto que altere significativamente el valor del potencial medido. Esto es un aspecto muy favorable en virtud de que se había decidido no emplear la capa de POT como intermediaria entre la membrana y el sustrato de oro con el fin de buscar estabilidad del valor de potencial, comprobándose ahora que aun sin la capa de POT existe estabilidad del potencial medido.

Por último, al cambiar de nuevo los ESICS a la disolución de  $\text{Pb}^{2+}$  se observó un aumento de potencial de 49 mV para el ESICS basado en el ionóforo 1 y de 56 mV para el ESICS basado en el ionóforo 2 hasta el valor de estabilización del potencial final, comprobándose que los sensores siguen respondiendo apropiadamente al ion  $\text{Pb}^{2+}$ . De otro lado, se comprobó que el potencial medido para el ion  $\text{Na}^+$  es significativamente menor que el medido para el ion  $\text{Pb}^{2+}$  en los dos tipos de ESICS, lo cual confirma que el  $\text{Na}^+$  no es una interferencia seria en las determinaciones de  $\text{Pb}^{2+}$  y que además puede usarse como electrolito soporte en las disoluciones de medida.

## VI.2 Electroodos selectivos de contacto sólido para $\text{Cu}^{2+}$

### VI.2.1 Efecto del espesor de la membrana

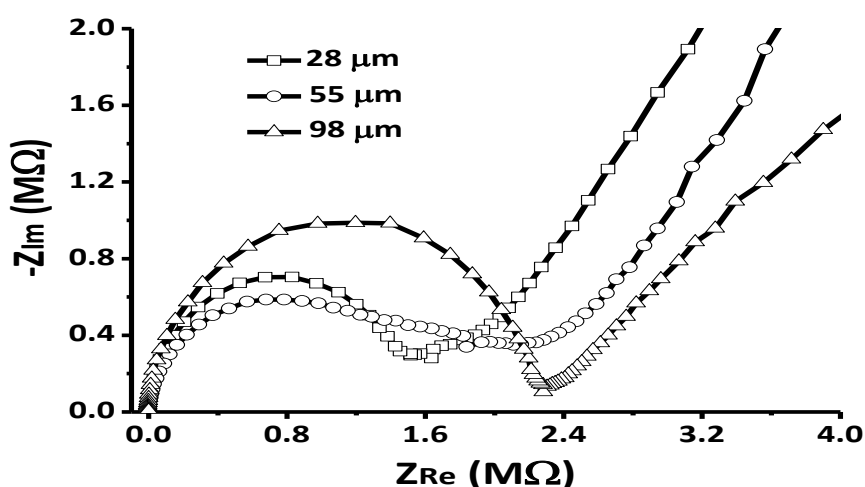
Los ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  presentaron tendencias un poco diferentes a las observadas en los ESICS para  $\text{Pb}^{2+}$  en cuanto al cambio en el valor de la pendiente de la curva potenciométrica con respecto al espesor de la membrana. Aunque en general, el valor de la pendiente disminuye a medida que disminuye el espesor de la membrana y las membranas más delgadas presentan el comportamiento más cercano al esperado, los cambios de valor de pendiente no son lo suficientemente grandes con respecto a las diferencias en los espesores de las membranas. Por ejemplo, para una membrana de  $15\ \mu\text{m}$  de espesor, el valor de la pendiente correspondiente es de  $21.6\ \text{mV/dec.}$ , mientras que para una membrana de  $132\ \mu\text{m}$ , el valor de pendiente fue de  $33.6\ \text{mV/dec.}$  en la región de máxima inclinación de la curva potenciométrica (figura 51). En cuanto a los límites de detección, la mayoría se encuentran muy cercanos a  $10^{-6}\ \text{M}$  de  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 51.** Curvas de calibración para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con membranas de diferente espesor. Composición de la membrana selectiva: PVC 39%, NPOE 60%, TFB 1% R=4.

Los espectros de impedancia para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferente espesor de membrana (figura 52) revelan un comportamiento, en cuanto a la variación de los valores de resistencia de las membranas, que coincide con lo observado para la variación de los valores de pendiente

mediante medidas potenciométricas. Las resistencias de ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  aumentan en menor proporción respecto al espesor de las mismas ( $\sim 9500 \Omega/\mu\text{m}$ ) en comparación con el aumento de resistencia respecto al aumento de espesor observado en las membranas de los ESICS para  $\text{Pb}^{2+}$  ( $\sim 12400 \Omega/\mu\text{m}$ ). Lo anterior, junto con los resultados potenciométricos, indica que en los ESICS, el espesor de la membrana tiene un efecto menor sobre el comportamiento de estos dispositivos, en comparación con el efecto que tiene este mismo parámetro en el comportamiento de los ESICS para  $\text{Pb}^{2+}$  basados en el ionóforo 1.

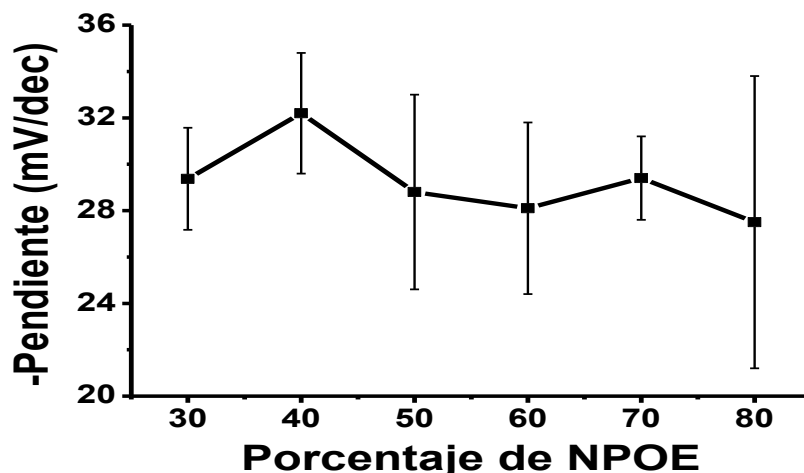


**Figura 52.** Diagramas de Nyquist de ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes espesores de membrana. Composición de la membrana selectiva: PVC 39%, NPOE 60%, TFB 1% R=4.

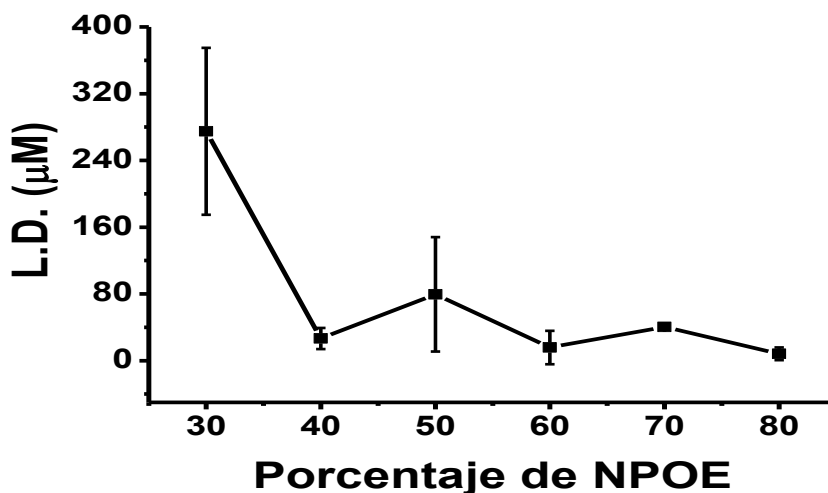
### VI.2.2 Efecto del contenido de plastificante

La variación del contenido de plastificante en la membrana selectiva de los ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  tampoco tuvo un fuerte efecto sobre el comportamiento de estos dispositivos. Los valores de pendientes de las curvas potenciométricas mostradas en la figura 53 varían solo desde 27.5 hasta 32.2 mV/dec, lo que representa un excelente comportamiento respecto a la sensibilidad de este tipo de sensores ya que todos se encuentran muy cerca del valor ideal de 29.6 mV/dec., pero indica que el comportamiento de los ESICS basados en la  $\alpha$ -4-N-nitrofenilnitrona depende en muy poca medida del contenido de NPOE. Esto se confirma al observar la variación de los límites de detección en función del contenido del mismo plastificante (figura 54), ya que los valores de este parámetro son del orden de  $10^{-6}$  M de  $\text{Cu}^{2+}$  para los ESICS con

contenidos de plastificante entre el 40 y el 80% y aumenta en un orden de magnitud para sensores con 30% de NPOE.

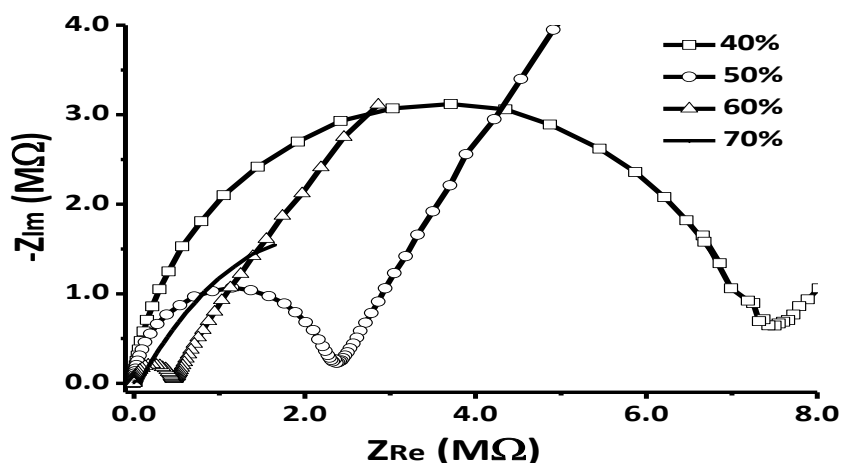


**Figura 53.** Variación de los valores de pendiente de los ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes contenidos de NPOE. TFB 1%, R=4 y PVC ajustado para obtener 100%.



**Figura 54.** Variación del límite de detección con el contenido de NPOE en ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$ . TFB 1%, R=4 y PVC ajustado para obtener el 100%.

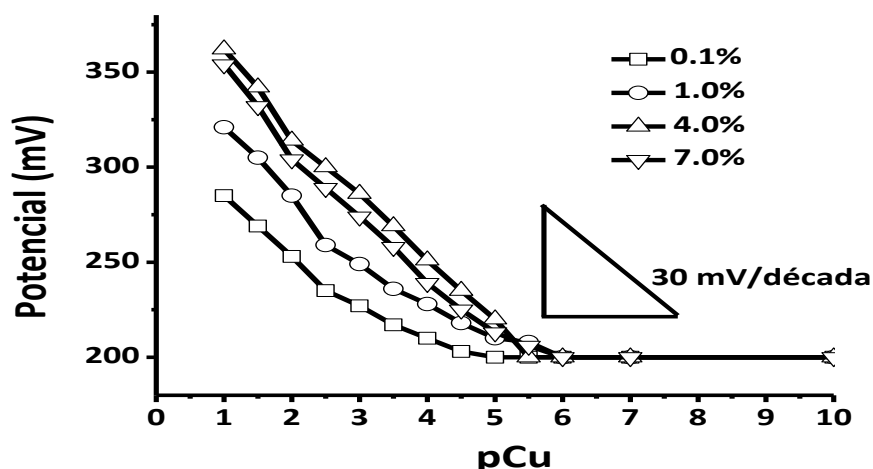
En contraste, los espectros de impedancia de los ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  (figura 55) muestran que, al igual que para los ESICS para  $\text{Pb}^{2+}$ , la resistencia de la membrana selectiva aumenta en forma inversa con el contenido de NPOE, debido a que, como se indicó en su oportunidad, este plastificante ofrece un medio más propicio para el movimiento de las cargas iónicas al interior de la membrana.



**Figura 55.** Diagramas de Nyquist para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes contenidos de NPOE. TFB 1%,  $R=4$  y PVC ajustado para obtener 100%.

### VI.2.3 Efecto del contenido de TFB y relación molar entre ionóforo e intercambiador iónico (R)

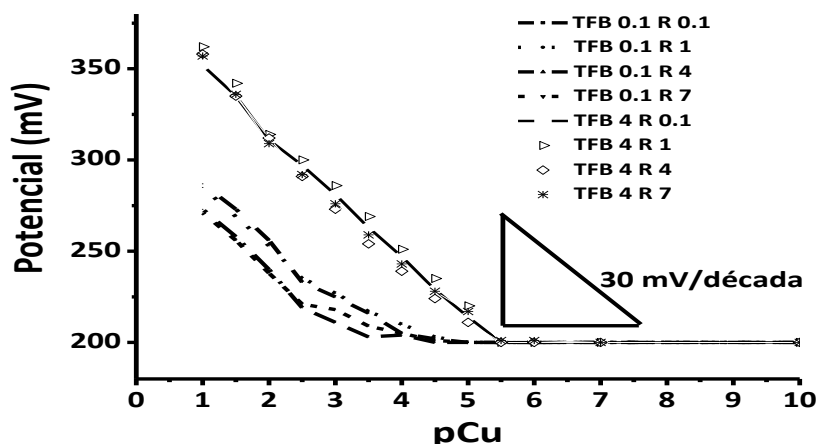
Las curvas de calibración de la figura 56 muestran que en los ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  al aumentar la concentración de TFB manteniendo constante el valor de R, la pendiente de la curva de calibración aumenta; sin embargo a concentraciones relativamente altas de TFB (7%), el comportamiento del sensor cambia su tendencia y la pendiente disminuye. En cuanto a los límites de detección se observa que estos disminuyen con el aumento de la concentración de TFB y que igualmente se invierte la tendencia cuando se tienen concentraciones muy altas del intercambiador iónico. Estos cambios son similares a los observados para ESICS para  $\text{Pb}^{2+}$  basados en el ionóforo 1 al variar la concentración de TFB en la membrana selectiva.



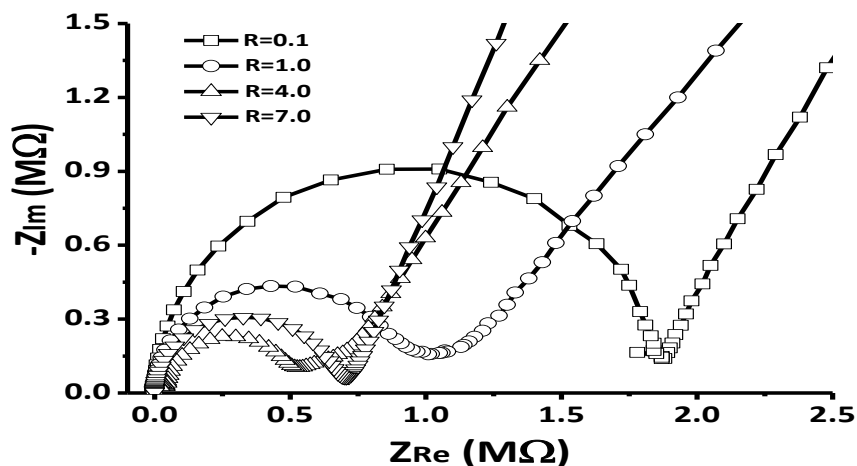
**Figura 56.** Curvas de calibración para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes contenidos de TFB. PVC y NPOE se ajustaron para obtener el 100%,  $R=1$ .

Cuando se fija la concentración de TFB y se varía la concentración de ionóforo haciendo variar el valor de  $R$ , se observa que para una misma concentración de TFB, el aumento de la concentración de ionóforo no genera cambios significativos en el valor de la pendiente de la curva potenciométrica (ver figura 57). Al igual que la pendiente de la curva, el límite de detección también es fijado por la concentración de TFB y no cambia substancialmente al variar la concentración del ionóforo.

Los espectros de impedancia para ESICS donde se fija la concentración de TFB y se varía el valor de  $R$  muestran una disminución de la resistencia de la membrana al aumentar la concentración de ionóforo y en forma similar a lo observado potenciométricamente para concentraciones altas de TFB, cuando la concentración del ionóforo es alta ( $R=7$ ), la tendencia se invierte y ahora la resistencia crece respecto a la resistencia observada para membranas con  $R=4$  (ver figura 58).

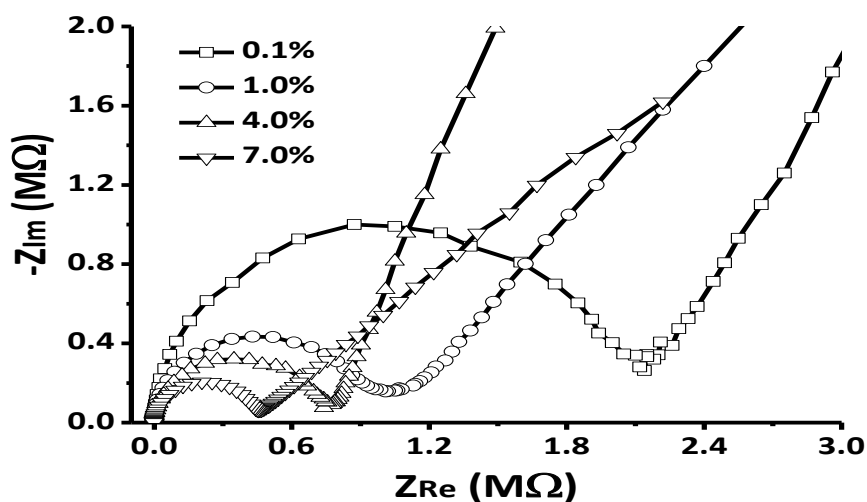


**Figura 57.** Curvas de calibración para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes valores de R a concentraciones fijas de TFB. PVC y NPOE fueron ajustados para obtener el 100.



**Figura 58.** Diagramas de Nyquist para ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  con diferentes valores de R. TFB 1%, PVC 39% y NPOE 60%.

Adicionalmente, en ESICS donde se fija R y varía la concentración de TFB (figura 59), la resistencia disminuye con el aumento de TFB en la membrana selectiva, aunque las diferencias en los valores de resistencia son relativamente pequeñas a concentraciones altas del intercambiador iónico. Se aprecia que para una concentración de TFB de 7%, el régimen difusional es claramente diferente respecto a los regímenes observados para los ESICS donde la concentración de TFB es más baja. Sin duda, esta particularidad debe estar asociada al cambio en la tendencia de variación del valor de la pendiente de la curva potenciométrica registrado para el ESICS con alta concentración de TFB (figura 56).



**Figura 59.** Diagramas de Nyquist para ESICS para  $Cu^{2+}$  con diferentes concentraciones de TFB y  $R=1$ . PVC y NPOE se ajustaron para obtener el 100%.

Un aspecto que es necesario resaltar es que en ninguno de los espectros de impedancia medidos en el estudio de los diferentes parámetros que afectan el comportamiento del ESICS para  $Cu^{2+}$  apareció el segundo semicírculo observado para los ESICS para  $Pb^{2+}$ , lo que sugiere que el ion  $Cu^{2+}$  puede ser transferido desde la disolución de muestra hacia la membrana selectiva sin dificultad aparente, lo cual pudiera deberse a que la característica zwitteriónica del ionóforo facilite la interacción electrostática con el analito y con lo cual tendría una extremadamente baja resistencia a la transferencia de carga iónica en la interfase mencionada.

El ESICS para  $Cu^{2+}$  construido mostró tener la mejor respuesta hacia el reconocimiento del analito cuando la composición de la membrana fue de 38% PVC, 58% NPOE, 4% TFB y  $R=4$ . Sin embargo, con algunas variaciones en la composición, el sensor conserva una buena respuesta, lo cual indica que se trata de un sistema robusto y de buena calidad analítica. La mejor composición obtenida para este sensor en este trabajo difiere en algún grado de la mejor composición hallada por Ardakani y colaboradores [10] para su ESICS, sin embargo, estas diferencias son justificadas por el hecho que los autores de la referencia [10] emplearon dibutilftalato (DBP) en lugar de NPOE como plastificante.

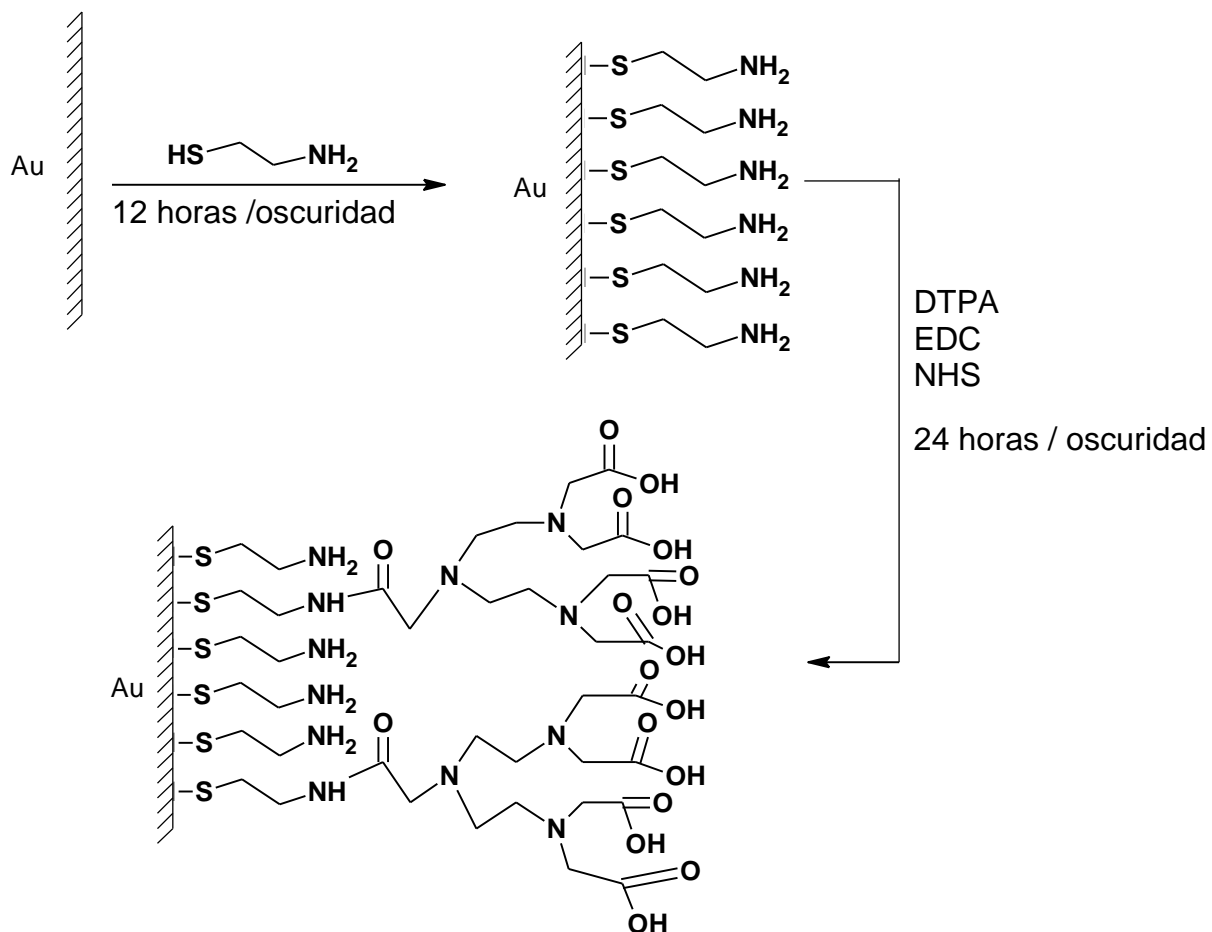


### **VI.3 Sensores impedimétricos**

#### **VI.3.1 Calidad del recubrimiento**

Uno de los pasos críticos en la obtención de un sensor impedimétrico basado en un sustrato de oro modificado con capas autoensamblada de tioles es la limpieza del mismo sustrato. El procedimiento descrito en la sección experimental fue con el que se obtuvieron los mejores resultados y se aplicó después de haber intentado diferentes formas de limpieza y de tratar de obtener electrodos con buenos recubrimientos sin obtener éxito. Por lo anterior, es necesario asegurarse de emplear un sistema de limpieza del sustrato que garantice una superficie lo suficientemente libre de impurezas que impidan la adhesión de la capa de tiol.

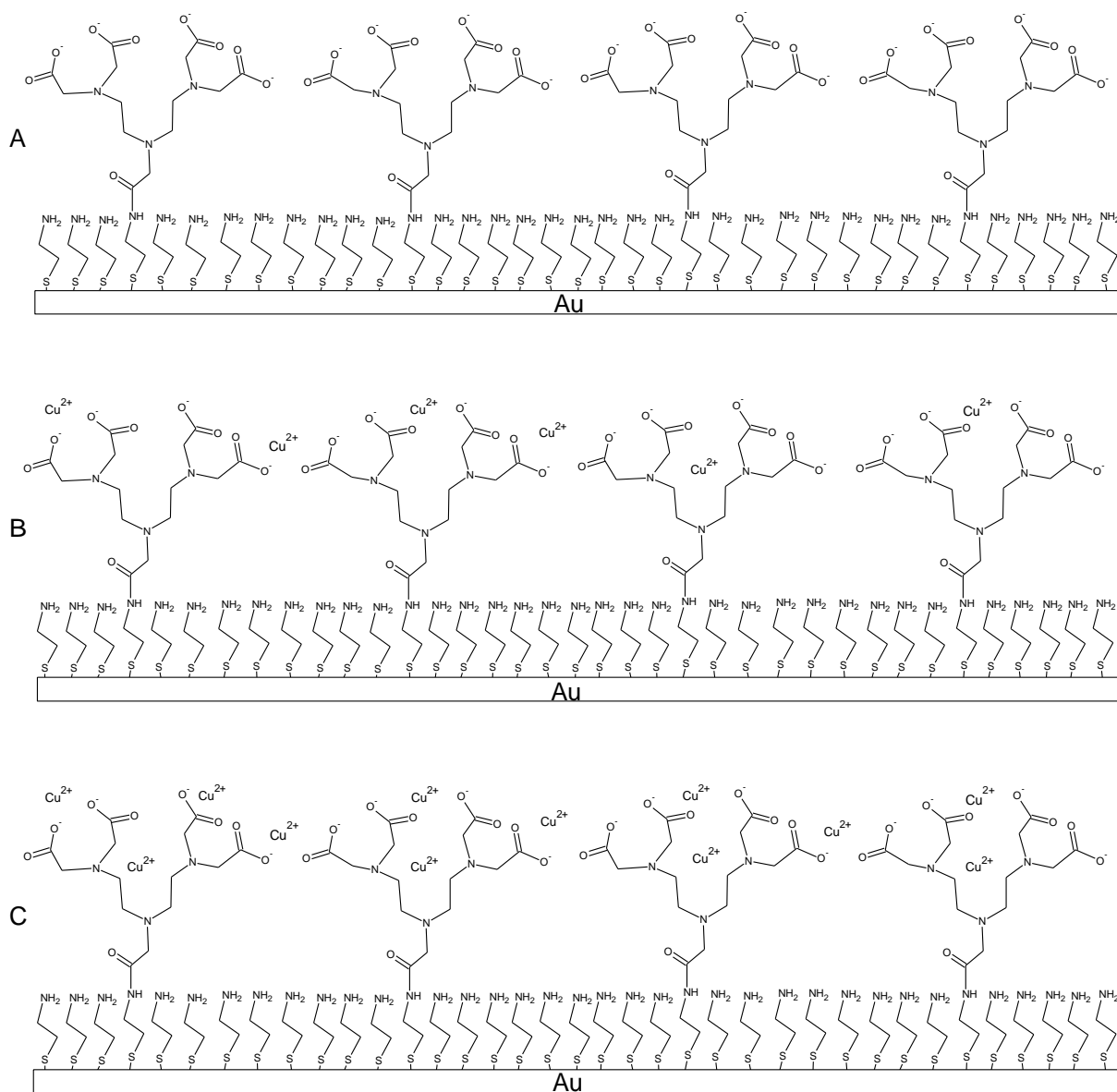
La calidad del recubrimiento es esencial para obtener una buena respuesta analítica en cuanto al reconocimiento del analito por parte del dispositivo; para ello, tanto las condiciones experimentales como las concentraciones de los reactivos y los tiempos de contacto con las disoluciones deben ser determinados adecuadamente. El tiempo de contacto del sustrato de oro con la disolución de cisteamina empleado en otros trabajos [15, 89] fue de 4 horas, sin embargo, en este trabajo se prolongó hasta 12 horas con el fin de garantizar un buen recubrimiento del sustrato y debido a que los sensores cuyos tiempos de contacto fue inferior a 8 horas, no presentaron buena respuesta a la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ . En cuanto al tiempo de contacto con la disolución de DTPA, EDC y NHS, se empleó el mismo reportado en las referencias [15] y [89], debido a que con 24 horas de contacto se obtuvieron buenas respuestas de los dispositivos. La figura 60 muestra el proceso de recubrimiento del sustrato de oro con la capa de cisteamina y de DTPA para obtener el sensor impedimétrico deseado.



**Figura 60.** Proceso de recubrimiento del sustrato para obtener el sensor impedimétrico Au-CA-DTPA.

Cuando los sensores son puestos en contacto con una disolución que contiene iones  $\text{Cu}^{2+}$ , estos últimos interactuarán con sitios que tengan una densidad de carga negativa relativamente alta como los grupos carboxilatos terminales, pero también con los átomos de nitrógeno terciarios mediante el par electrónico libre que estos poseen, tal y como sucede en los complejos DTPA-Cu en disolución [109]. Sin embargo, para tener la mayor disponibilidad de los sitios de interacción, las disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$  en las cuales se sumerge el sensor se mantuvo a un valor de pH de 8.5 en disolución buffer de amonio/amoniaco 0.01 M, lo cual garantiza que los protones de los grupos carboxilato son neutralizados quedando estos últimos con las cargas completamente libres para interactuar con los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Las estructuras de las capas de Au-CA-DTPA del sensor al interactuar con los iones  $\text{Cu}^{2+}$  se presenta esquemáticamente en la figura 61. En la figura 61A se observa la estructura del sensor con las

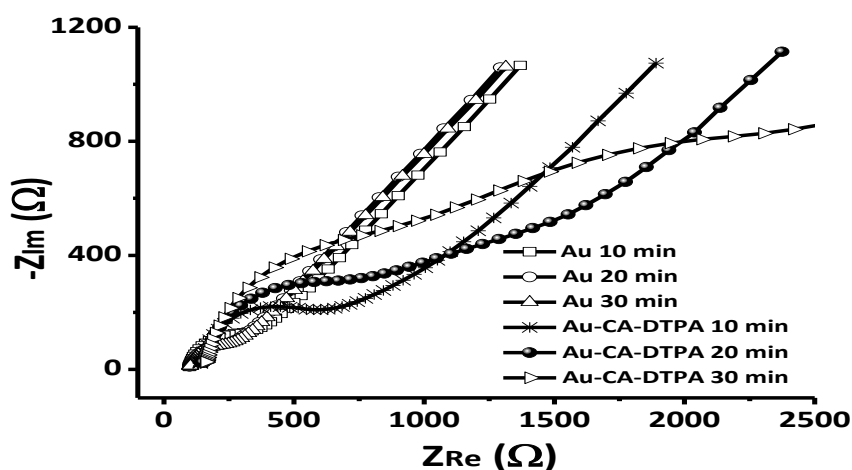
cargas negativas libres antes de interactuar con los iones  $\text{Cu}^{2+}$ . Las figuras 61B y 61C muestran los sitios de interacción de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  con el sensor a medida que se aumenta la concentración de la disolución de contacto de  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 61.** Estructura del sensor impedimétrico antes (A) y durante (B y C) la interacción con los iones  $\text{Cu}^{2+}$ .

Con el fin de determinar si la superficie de oro tenía alguna contribución en la respuesta del sensor al ion  $\text{Cu}^{2+}$ , se comparó la respuesta de impedancia electroquímica de un electrodo de

oro recubierto con CA y DTPA con la respuesta de un electrodo de oro limpio en ferrocianuro de potasio 1 mM después de exponerlos por separado a disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-4}$  M durante diferentes periodos de tiempo. La figura 62 presenta las respuestas obtenidas y en ellas se aprecia que el oro limpio genera una respuesta constante para los diferentes tiempos de contacto con la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$ , mientras que la respuesta generada por el electrodo de oro recubierto con CA y DTPA cambia aumentando el valor de  $Z_{\text{Re}}$  en función del tiempo de contacto con la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$ .



**Figura 62.** Comparación de la respuesta impedimétrica entre un electrodo de oro limpio y un electrodo de oro recubierto con CA y DTPA en ferrocianuro de potasio 1 mM. Las mediciones se realizaron después del contacto con disolución de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-4}$  M en intervalos de 10 minutos.

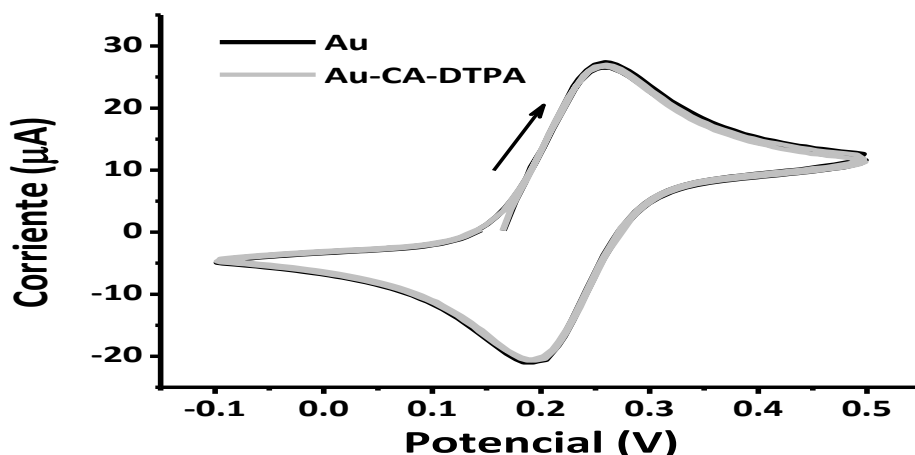
Lo anterior evidencia que la respuesta al ion  $\text{Cu}^{2+}$  es generada únicamente por el recubrimiento y que la superficie de oro no contribuye a la misma.

### VI.3.2 Factores que afectan la respuesta del sensor impedimétrico

La cantidad de iones  $\text{Cu}^{2+}$  que interactúan con el sensor depende de tres aspectos: La concentración de la disolución de contacto, lo cual es el objetivo principal de esta parte del estudio, la velocidad de agitación de la disolución y el tiempo de contacto de la disolución con el sensor. Para controlar y mantener siempre la velocidad de agitación, fue necesario emplear siempre el mismo equipo y la misma barra magnética durante la construcción de la curva de calibración y la determinación del analito en la disolución de muestra; por supuesto, a mayor

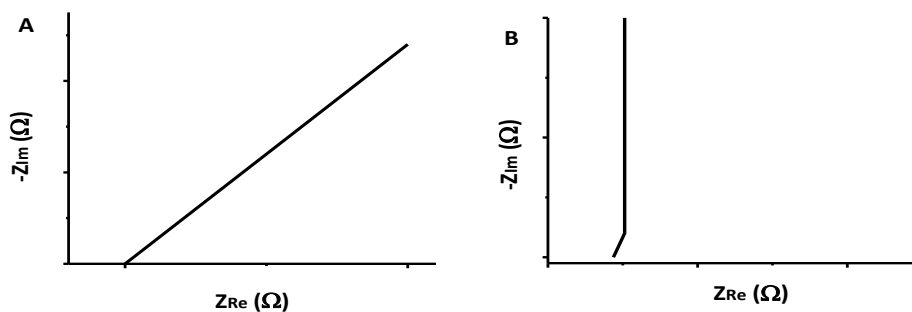
velocidad de agitación mayor será la cantidad de iones que se acerquen a la superficie del sensor y por tanto más cantidad de ellos interactuarán con los sitios activos. Por otro lado, es claro que a mayor tiempo de contacto, más iones de  $\text{Cu}^{2+}$  se acercarán al sensor para interactuar con su superficie; sin embargo, es necesario tener en cuenta que con tiempos muy cortos de contacto, la cantidad de iones que interactúan con el sensor es muy baja, lo que constituye un problema especialmente para disoluciones de muy baja concentración, por lo que en ocasiones los límites de detección se ven afectados por este factor. Para la determinación de  $\text{Cu}^{2+}$  en este trabajo, se encontró que tiempos de contacto por debajo de 5 minutos no permiten obtener límites de detección suficientemente bajos, mientras que tiempos de contacto de 15 minutos o mayores, no mejoran la respuesta del dispositivo ni disminuyen los límites de detección, por lo que se estableció un tiempo de contacto con las disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$  de 10 minutos para todos los sensores estudiados y empleando una velocidad de agitación constante.

Para las medidas por espectroscopía de impedancia, el sensor construido se mantuvo sumergido durante 10 minutos en disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$  con concentraciones desde  $10^{-12}$  hasta  $10^{-4}$  M. Después del contacto con cada disolución de  $\text{Cu}^{2+}$ , se realizaron mediciones de impedancia en un intervalo de frecuencias de 1 hasta  $10^5$  Hz con amplitud de 10 mV sobre un potencial de 0.23V respecto del electrodo de referencia de Ag/AgCl, en una disolución de ferrocianuro de potasio 5 mM. Para determinar el valor de potencial que se debía aplicar en los experimentos de espectroscopía de impedancia, se determinó primero el comportamiento electroquímico mediante voltamperometría cíclica del ferrocianuro de potasio 5 mM a un valor de pH de 7.0 en buffer de fosfato 0.01 M con KCl 0.1 F como electrolito soporte y a una velocidad de 50 mV/s, empleando el sensor impedimétrico como electrodo de trabajo. El voltamperograma obtenido se muestra en la figura 63.



**Figura 63.** Voltamperogramas cíclicos de ferrocianuro de potasio 5 mM a pH 7.0 en buffer de fosfato 0.01 M y KCl 0.1 F como electrolito soporte sobre electrodo de oro limpio y sobre electrodo de oro modificado con CA y DTPA. Velocidad de barrido 50 mV/s. Los barridos se iniciaron siempre en OCP.

El voltamperograma cíclico de la figura 63 muestra un pico catódico a 0.19 V y un pico anódico a 0.27 V. Teniendo estos valores, al aplicar un potencial mayor que el potencial de pico anódico en los experimentos de impedancia, se tendría un sistema en el cual la cinética del proceso redox estaría limitada por la difusión de los iones ferrocianuro hacia la superficie del sensor, por lo cual el espectro de impedancia obtenido correspondería solamente a una línea recta con un valor de pendiente de 0.5 (Figura 64A). Si en cambio, se aplicara un potencial menor al valor de potencial de pico catódico, no se presentaría proceso redox debido a que en la disolución sólo hay ferrocianuro y KCl además del disolvente y por tanto no existe una especie que pueda reducirse; en este caso la señal de impedancia correspondería a la de un capacitor debido a la formación de una doble capa en la interfase sensor – disolución (figura 64B).

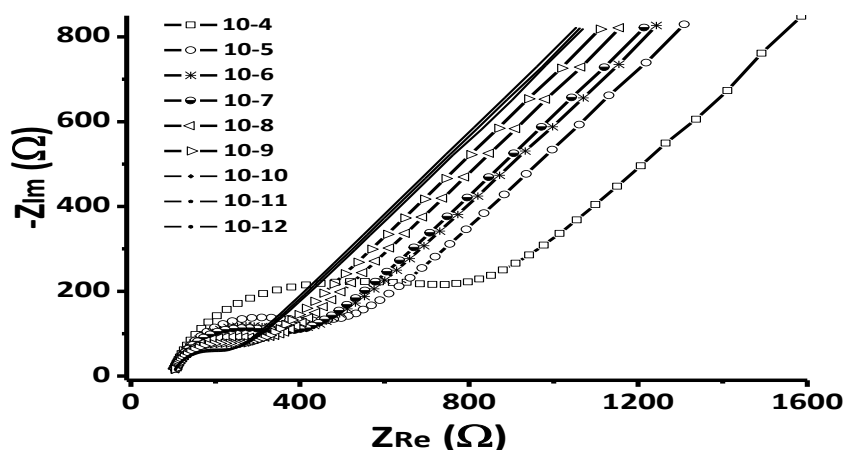


**Figura 64.** Diagramas de Nyquist para (A) un sistema redox con cinética controlada por difusión y (B) para un sistema sin par redox activo y con comportamiento capacitivo.

El valor de potencial de 0.23 V aplicado al electrodo de trabajo corresponde al potencial de media onda para el proceso redox del ion ferrocianuro sobre el sensor impedimétrico (figura 63) y se aplica en las mediciones de impedancia con el fin de observar el comportamiento del sensor en condiciones en las cuales se puede presentar un proceso redox y la velocidad del mismo está limitada por la transferencia de carga entre el ion ferrocianuro y la superficie del sensor.

Las mediciones realizadas luego del contacto con cada disolución de  $\text{Cu}^{2+}$  generaron espectros de impedancia donde se aprecia un semicírculo a las frecuencias más altas y una línea recta que es propia de un efecto capacitivo – difusivo a frecuencias bajas (figura 65). Los espectros para disoluciones con concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$  bajas presentaron valores de los componentes de la impedancia (capacitancia, resistencia e impedancia total) relativamente bajos; estos valores aumentaron a medida que aumentó la concentración de la disolución de contacto de  $\text{Cu}^{2+}$ . Lo anterior indica que cuando los iones  $\text{Cu}^{2+}$  interactúan con los grupos activos del sensor hacen más difícil la transferencia de carga entre el sustrato y el ion ferrocianuro, por lo que entre mayor sea la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  que interactúa con el sensor, mayor será la resistencia a la transferencia de carga medida por espectroscopía de impedancia electroquímica.

La variación del espectro de impedancia en función de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  específicamente la del componente real de la impedancia permitió construir curvas de calibración en un intervalo lineal de hasta cinco órdenes de magnitud, desde  $10^{-5}$  hasta  $10^{-10}$  M de  $\text{Cu}^{2+}$ , estableciéndose que el límite de detección está determinado por la presencia de impurezas en los reactivos empleados para la preparación de las disoluciones. Las variaciones de los valores de capacitancia e impedancia total no tuvieron la misma proporcionalidad con el aumento de la concentración de las disoluciones de contacto de  $\text{Cu}^{2+}$ , por lo que estos parámetros no fueron empleados para la construcción de las curvas de calibración.



**Figura 65.** Diagramas de Nyquist para sensor impedimétrico en disolución de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  5 mM y KCl 0.1 F después de 10 minutos de contacto con cada disolución de  $\text{Cu}^{2+}$ . La amplitud del potencial fue de 10 mV sobre un potencial de 0.23 V frente al electrodo de referencia de Ag/AgCl.

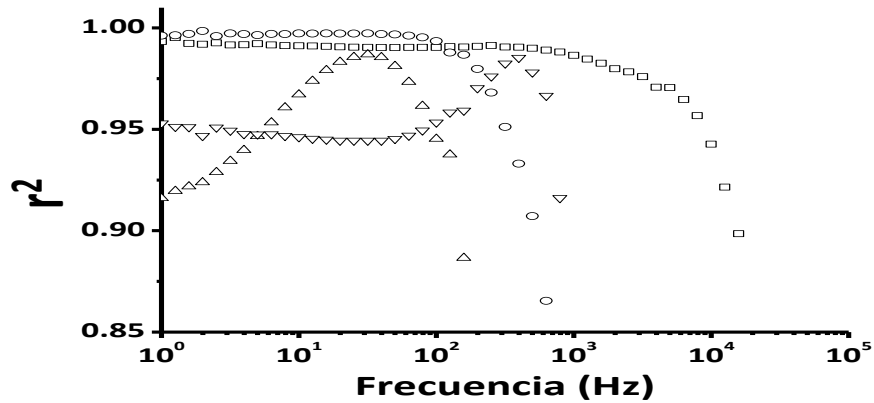
En la figura 65 se muestra la variación de los espectros de impedancia con la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en la disolución y en ella se aprecia una respuesta similar para las disoluciones entre  $10^{-12}$  y  $10^{-10}$  M de  $\text{Cu}^{2+}$ . Una variación del valor de la impedancia real proporcional al logaritmo de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  en la disolución de contacto se presenta entre  $10^{-10}$  y  $10^{-5}$  M, constituyéndose este último valor en el límite superior de linealidad. A  $10^{-4}$  M la respuesta se aparta de la linealidad debido a que el valor de resistencia tiene un aumento mucho más grande, lo que sugiere la formación de multicapas de iones de  $\text{Cu}^{2+}$ , es decir la interacción de las moléculas de DTPA terminales con más de un ion de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### VI.3.3 Linealidad y límite de detección

A partir de los datos de  $Z_{\text{Re}}$  (impedancia real) para cada diagrama de Nyquist se puede elegir una frecuencia a la cual construir la curva de calibración correspondiente. Con el fin de determinar a qué valor de frecuencia se presenta una mejor linealidad de los valores obtenidos, se determinó la variación del cuadrado del factor de regresión ( $r^2$ ) de las curvas de calibración construidas a diferentes frecuencias. La figura 66 presenta esta variación para diferentes sensores construidos y en ella se observa que tanto a frecuencias bajas como a frecuencias intermedias se obtiene un valor de  $r^2$  superior a 0.9 para todos los sensores. A frecuencias cercanas o mayores a  $10^3$  Hz el valor de  $r^2$  disminuye ostensiblemente, lo cual se debe a que



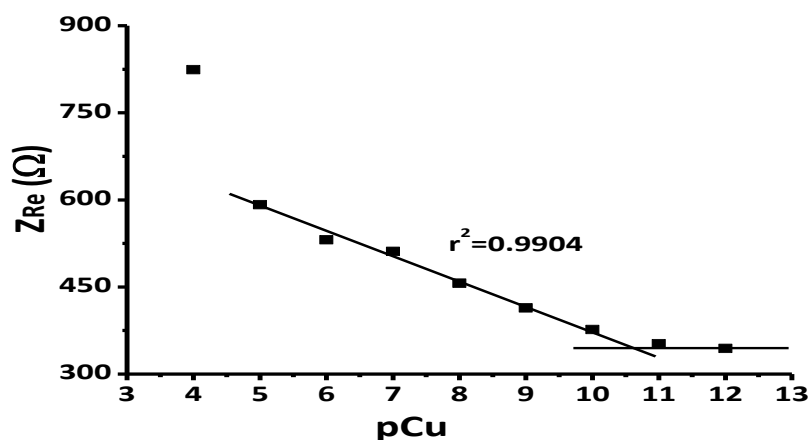
en esta región de frecuencias se manifiestan más los efectos capacitivos en el sistema. La disparidad en el límite de frecuencias de linealidad para cada electrodo sugiere diferencias en la calidad del recubrimiento, presentándose un mejor comportamiento en los dispositivos que, se piensa, tienen una mayor homogeneidad de las capas que modificaron la superficie del sustrato de oro.



**Figura 66.** Variación del factor de regresión en función de la frecuencia para curvas de calibración construidas con valores de  $Z_{Re}$  de sensores impedimétricos para  $Cu^{2+}$ .

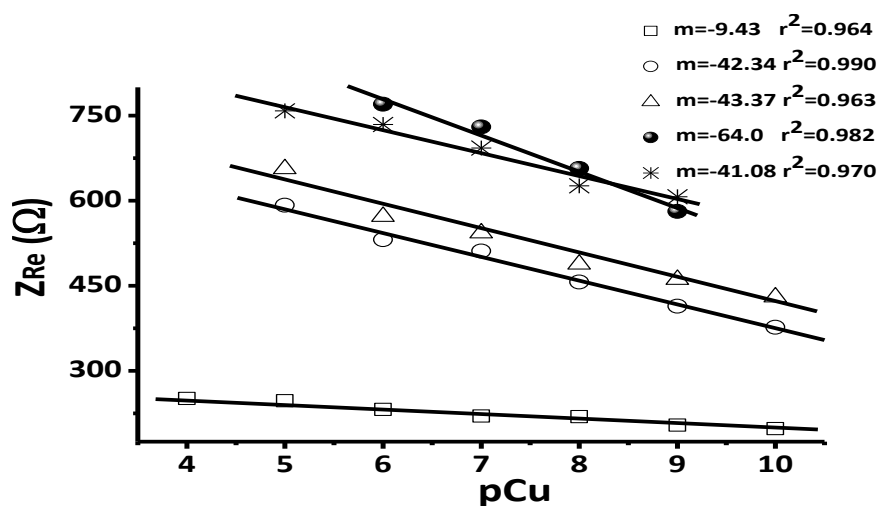
Teniendo en cuenta que, en general, la mayor linealidad se observa a frecuencias por debajo de 100 Hz para todos los sensores estudiados, se eligieron los valores de  $Z_{Re}$  a un valor de frecuencia de 31.6 Hz para realizar la curva de calibración, la cual se presenta en la figura 67; en esta figura se observa también la intersección entre la sección lineal del valor de  $Z_{Re}$  en función de la concentración con el valor constante obtenido para concentraciones de  $10^{-11}$  y menores, esta intersección corresponde al límite de detección del mismo sensor.

El comportamiento del dispositivo en cuanto a intervalo lineal y límite de detección demuestran que el sensor fabricado funciona adecuadamente para la determinación de  $Cu^{2+}$  en medio acuoso en un intervalo de concentraciones entre  $10^{-5}$  y  $10^{-10}$  M, siendo el límite de detección determinado por la presencia de impurezas presentes en los reactivos grado analítico empleados en la preparación de las disoluciones patrón, es decir, entre  $10^{-10}$  y  $10^{-11}$  M. Para este caso específico el límite de detección se obtuvo en  $2.82 \times 10^{-11}$  M.



**Figura 67.** Curva de calibración para sensor impedimétrico de  $\text{Cu}^{2+}$ . Valores obtenidos de los datos de  $Z_{\text{Re}}$  a frecuencia de 31.6 Hz de los espectros de impedancia electroquímica.

El valor de la pendiente de la curva de calibración en los sensores impedimétricos puede variar de un sensor a otro debido a que no siguen un modelo específico de respuesta y más bien depende de la calidad del recubrimiento, aunque no se ha definido una tendencia clara al respecto. La figura 68 presenta cinco curvas de calibración para sensores con diferentes valores de pendiente, todas las curvas fueron construidas con los datos de  $Z_{\text{Re}}$  obtenidos a una frecuencia de 31.6 Hz.

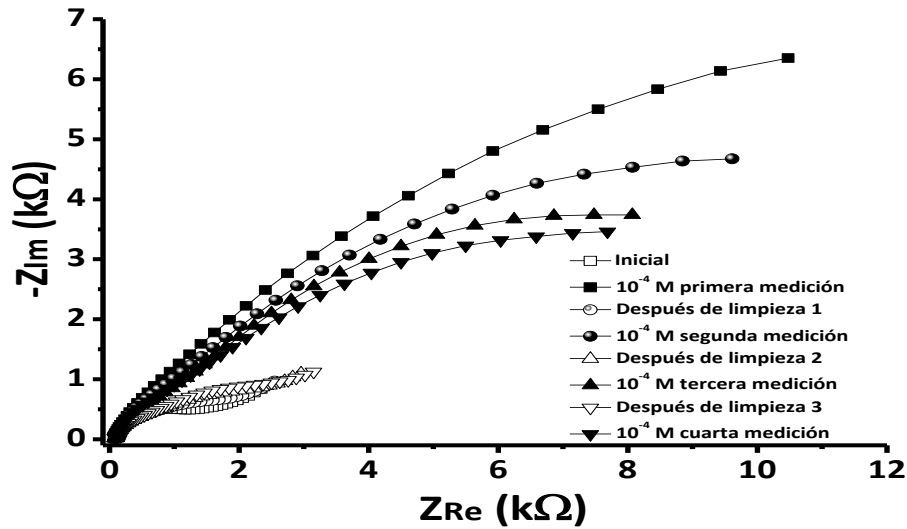


**Figura 68.** Curvas de calibración para cinco diferentes sensores impedimétricos para  $\text{Cu}^{2+}$ . Datos obtenidos a frecuencia de 31.6 Hz; se incluyen los valores de pendiente y los cuadrados de los factores de regresión lineal.

#### VI.3.4 Limpieza y renovación del sensor impedimétrico

Para realizar mediciones sucesivas en varias disoluciones patrón o de muestra es necesario retirar los iones  $\text{Cu}^{2+}$  que se han acumulado en el sensor, por lo que es importante contar con un procedimiento de limpieza del mismo. En este caso, la renovación del electrodo se realizó satisfactoriamente sumergiéndolo en disolución 0.01 M de EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) en disolución de hidróxido de amonio (pH ~12) durante 2 minutos. Para comprobar la eficiencia del sistema de limpieza del sensor, se midió la respuesta mediante espectroscopía de impedancia del mismo en disolución de ferrocianuro de potasio 5 mM a pH 7.0. A continuación se mantuvo durante 10 minutos en disolución  $10^{-4}$  M de  $\text{Cu}^{2+}$  a pH 8.5 y de nuevo se registró su espectro de impedancia en la disolución de ferrocianuro. Enseguida se introdujo en la disolución de EDTA en buffer de amonio durante dos minutos y se volvió a registrar el espectro de impedancia. El mismo procedimiento se realizó en 4 ocasiones con el mismo sensor.

Los resultados mostraron que después de la limpieza con EDTA, el espectro de impedancia que se obtiene presenta valores similares a los obtenidos antes de poner en contacto al sensor con la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$ , comprobando la eficacia de la disolución de EDTA para retirar el  $\text{Cu}^{2+}$  del dispositivo (figura 69). Sin embargo, se presenta cierto deterioro de la respuesta del sensor después de varios ciclos de medición y limpieza, lo cual se ve reflejado en la disminución de los valores de impedancia en el espectro correspondiente al sensor en presencia de iones  $\text{Cu}^{2+}$  y además un leve aumento de los valores de impedancia del espectro del sensor sin iones  $\text{Cu}^{2+}$  (figura 69); esta situación puede presentarse por bloqueo de algunos sitios activos del sensor debido posiblemente a impurezas presentes en las disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$ , de EDTA o de ferrocianuro; por lo tanto, este aspecto debe ser motivo de estudio en futuras investigaciones sobre el tema.

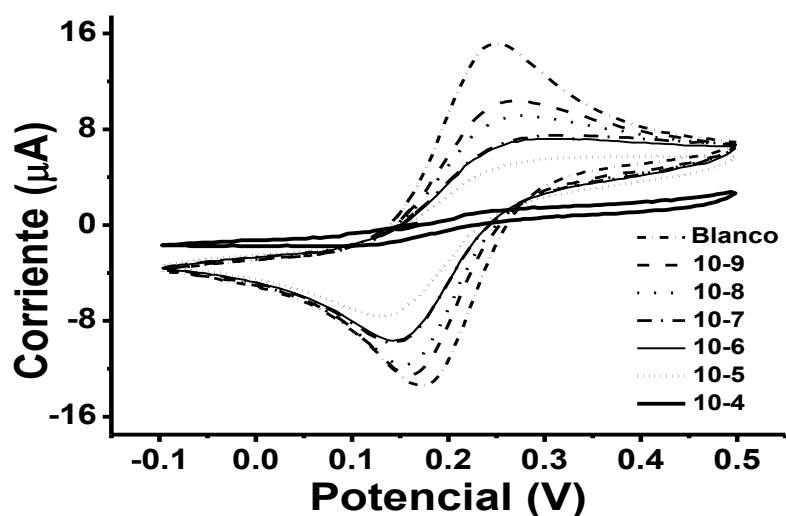


**Figura 69.** Diagramas de Nyquist para sensor impedimétrico después del contacto con disolución de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-4}$  M durante 10 minutos y después del contacto con disolución de EDTA 0.01 M en buffer de amonio.

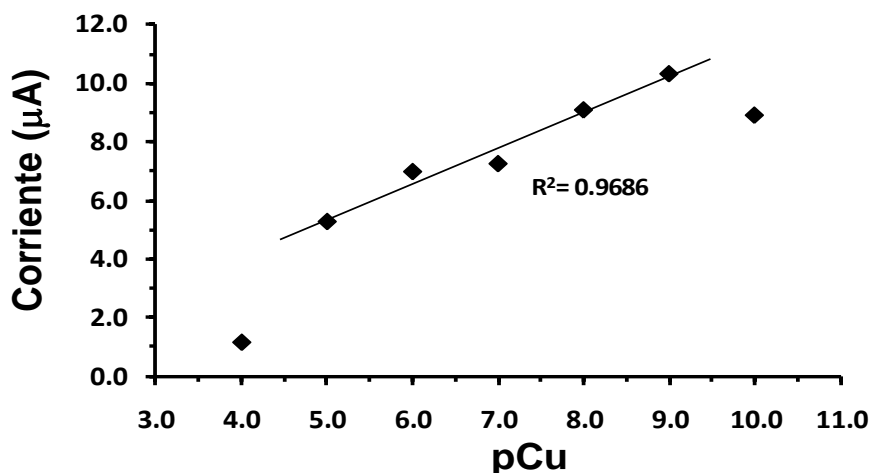
### VI.3.5 Respuesta voltamperométrica

También se determinó el comportamiento voltamperométrico del sensor mediante voltamperometría cíclica en disolución ferrocianuro de potasio 5 mM comenzando en el OCP (potencial de circuito abierto) hasta 0.5 V, luego hasta -0.1 V y terminando nuevamente en OCP, con un electrodo de Ag/AgCl como referencia y a una velocidad de 50mV/s. Las mediciones se realizaron después de 10 minutos de contacto entre el sensor y cada disolución de  $\text{Cu}^{2+}$  con concentraciones entre  $10^{-12}$  y  $10^{-4}$  M.

Los resultados muestran una disminución de las corrientes de pico más o menos proporcionales a la concentración del  $\text{Cu}^{2+}$  en la disolución. Además, a mayor concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  el proceso se hace cada vez más lento, lo cual puede evidenciarse en la separación de los picos anódico y catódico que se observa en la figura 70. El valor de la corriente de pico en función de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  presentó también una respuesta lineal (ver figura 71), aunque con un intervalo lineal de un orden de magnitud menor que el obtenido cuando se emplea el valor de la impedancia real.



**Figura 70.** Voltamperogramas cíclicos de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$  5 mM en KCl 0.1 F sobre el sensor impedimétrico Au-CA-DTPA, después del contacto durante 10 minutos con disoluciones de diferentes concentraciones de  $\text{Cu}^{2+}$ . Velocidad de barrido 50mV/s.



**Figura 71.** Curva de calibración a partir de los datos de corriente de pico anódico de los voltamperogramas cíclicos para sensor de  $\text{Cu}^{2+}$ .

### VI.3.6 Efecto del pH

Para determinar el efecto del valor de pH de la disolución de ferrocianuro, se prepararon disoluciones de ferrocianuro de potasio 1 mM a valores de pH entre 3.0 y 7.0. En cada una de estas disoluciones se determinó el comportamiento del sensor mediante voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia inmediatamente después de que el sensor estuviera en contacto con la disolución de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-4}$  M durante 5 minutos. Los resultados tanto de voltamperometría cíclica como de espectroscopía de impedancia no muestran variaciones

significativas respecto del valor de pH de la disolución de ferrocianuro; por lo anterior, se mantuvo el valor de pH igual a 7.0 para las mediciones por esas dos técnicas.

También se realizaron mediciones por espectroscopía de impedancia en sensores expuestos a disoluciones de  $\text{Cu}^{2+}$   $10^{-4}$  M a valores de pH entre 3.0 y 9.0 con el fin de determinar el efecto del pH de la disolución de muestra sobre la respuesta del sensor. Los espectros de impedancia fueron muy similares a todos los valores de pH estudiados, lo cual indica que aun a valores de pH bajos y tal como sucede en el complejo libre DTPA-Cu, el ion  $\text{Cu}^{2+}$  interacciona fácilmente con los átomos de nitrógeno terciarios del DTPA y además desplaza a los iones  $\text{H}^+$  de los grupos carboxilato.

### **VI.3.7 Interferencias**

En cuanto a las interferencias, se pudo comprobar que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  cambian fuertemente la respuesta impedimétrica del sensor aun cuando se encuentran a igual concentración que el  $\text{Cu}^{2+}$ , mientras que los iones  $\text{Zn}^{2+}$  inicialmente producen un cambio de respuesta fuerte, pero la misma disminuye al realizar barridos de frecuencia sucesivos, lo cual sugiere que el complejo DTPA-Zn formado en la superficie del sensor no tiene la estabilidad suficiente y puede ser destruido cuando el dispositivo entra en contacto con la disolución de ferrocianuro; por lo anterior, los iones  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  y  $\text{Ni}^{2+}$  deben ser tratados mediante procesos de enmascaramiento, precipitación u otro que garantice que no estarán presentes en la disolución de medida. En cuanto a los iones  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$  se observó que una concentración mayor de 20 y 1000 veces respectivamente respecto a la concentración del  $\text{Cu}^{2+}$ , no generan variación de la respuesta del sensor.

## VII CONCLUSIONES

Los ESICS basados en el ionóforo 1 presentaron una eficiencia analítica aceptable. Su sensibilidad puede ser controlada mediante la variación de su composición o del espesor de la membrana selectiva. El límite de detección más bajo observado fue  $10^{-6}$  M. Para membranas con similar espesor, el contenido de plastificante y el contenido de intercambiador iónico determinan en gran proporción el valor de la pendiente de la curva potenciométrica y por lo tanto la sensibilidad de este sensor de contacto sólido.

Los ESICS basados en el ionóforo 2 presentaron una buena calidad analítica, su sensibilidad es controlada principalmente mediante el contenido de ionóforo y de intercambiador iónico en la membrana selectiva. La presencia de un grupo metilo en cada anillo aromático de la estructura parece conferirle propiedades de mayor basicidad con respecto al ionóforo 1.

Los ESICS basados en el ionóforo 3 no presentaron un buen comportamiento en cuanto a la determinación de  $Pb^{2+}$ . La presencia de un grupo carboxilato sustituyente en cada átomo de nitrógeno de la estructura parece conferirle propiedades menos donadoras de pares electrónicos, y además una mayor hidrofobicidad, lo cual resulta en una baja sensibilidad y posible salida del ionóforo desde la membrana selectiva hacia la disolución acuosa de medida.

La respuesta de los ESICS con diferente espesor de membrana sigue una tendencia contraria a la observada para ESI tradicionales. Lo anterior sugiere una importante contribución del potencial de difusión al potencial de electrodo, mayor que el observado con ESI convencionales en donde esa contribución es despreciable. Lo anterior también lo confirma la variación del valor de potencial con el cambio de resistencia eléctrica de la membrana.

La selectividad de los sensores para  $Pb^{2+}$  es buena con respecto a los iones divalentes  $Ca^{2+}$  y  $Mg^{2+}$ , pero presenta serias interferencias de los iones monovalentes amonio y potasio debido, probablemente, a la interacción de estos cationes con el intercambiador iónico (TFB).

El ESICS para  $\text{Cu}^{2+}$  presenta un buen comportamiento analítico. Su respuesta parece estar gobernada en gran parte por la concentración del intercambiador iónico y en consecuencia por la naturaleza del ionóforo zwitteriónico.

En este trabajo se encontró evidencia que aclara la causa de la generación del segundo semicírculo observado en los espectros de impedancia de sensores basados en membranas poliméricas. Específicamente, se encontró que esa señal corresponde a la resistencia a la transferencia de carga iónica en la interfase membrana – disolución.

La presencia de un polímero conductor electrónico como intermediario entre la membrana selectiva y el sustrato metálico mejora la estabilidad de la respuesta de los sensores pero altera la respuesta del sensor debido a su disolución parcial en la membrana; aún sin la presencia de la capa de polímero conductor, la respuesta de los ESICS obtenidos resultó ser bastante estable.

Se obtuvo un sensor impedimétrico basado en la construcción de capas autoensambladas de CA y DTPA sobre oro. La calidad analítica del sensor es buena y su sensibilidad depende principalmente de la calidad del recubrimiento. El límite de detección más bajo obtenido fue  $10^{-10}$  M y está limitado por la presencia de impurezas en los reactivos analíticos empleados en la preparación de disoluciones de medida.

La respuesta del sensor impedimétrico construido se basa en la variación de la resistencia a la transferencia de carga entre un mediador (ferrocianuro) y la superficie del sustrato (oro) a medida que la capa de DTPA interacciona con los iones del analito ( $\text{Cu}^{2+}$ ). Esta respuesta tiene mayor linealidad a frecuencias por debajo de los 100 Hz.

La respuesta voltamperométrica del sensor registra variación de las corrientes de pico anódico y catódico en función de la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$ . Esta respuesta es lo suficientemente lineal para ser empleada en determinaciones analíticas aunque con intervalo dinámico más restringido.



El valor del pH de la disolución de muestra y de la disolución de ferrocianuro no parece alterar la respuesta impedimétrica del sensor hacia el ion  $\text{Cu}^{2+}$ , lo cual indica una gran estabilidad del complejo formado.

El sensor es fácilmente recuperable mediante la limpieza con EDTA a pH cercano a 12 en buffer de amonio; sin embargo, la respuesta se deteriora levemente con limpiezas sucesivas debido posiblemente a la acción de impurezas que bloquean los sitios activos del dispositivo.

Las mayores interferencias en la determinación de  $\text{Cu}^{2+}$  con el sensor construido se deben a los iones  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$ , lo cual concuerda con la estabilidad de los complejos de DTPA con los mismos iones en disolución acuosa.

## **VIII PERSPECTIVAS**

Los resultados obtenidos en este trabajo abren la posibilidad de ahondar en el estudio del comportamiento electroquímico de las membranas poliméricas empleadas tanto en sensores potenciométricos como en otras aplicaciones.

Con los resultados obtenidos en cuanto al comportamiento de los sensores potenciométricos de contacto sólido al variar la composición y espesor de la membrana selectiva, se pueden diseñar y estudiar nuevos dispositivos donde se logren optimizar rápidamente las características de los mismos para obtener bajos límites de detección y pendientes de tipo nernstiano.

Se debe continuar con el estudio de diferentes ligantes unidos a capas autoensambladas de tioles para la obtención de sensores impedimétricos con límites de detección suficientemente bajos para emplear en el análisis de trazas de diferentes metales.

Las capas autoensambladas de tioles modificadas con ligantes pueden estudiarse también para otras aplicaciones como el tratamiento de aguas u otras matrices contaminadas con metales pesados y la fabricación de catalizadores heterogéneos.

## IX BIBLIOGRAFÍA

- [1] W. J. Blaedel, D. E. Dinwiddie. *Anal. Chem.*, **1974**, 46, 873-877
- [2] A. Michalska, J. Dumaska, K. Maksymiuk. *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 4964-4974
- [3] A. Ceresa, T. Sokalski, E. Pretsch. *J. Electroanal. Chem.*, **2001**, 501, 70-76
- [4] H. Won-Sik, P. Myon-Yong, C. Koo-Chun, C. Dong-Hoe, H. Tae-Kee. *Electroanalysis*, **2001**, 13, 955-959
- [5] S. V. Kharitonov, Y. V. Zarembo, V. I. Zarembo. *Electroanalysis*, **2006**, 18, 1354-1362
- [6] C. M. McGraw, T. Radu, A. Radu, D. Diamond. *Electroanalysis*, **2008**, 20, 340-346
- [7] M. Ocypta, A. Michalska, K. Maksymiuk. *Electrochim. Acta*, **2006**, 52, 2298-2305
- [8] E.A. Novikov, L.K. Shpigun, Yu.A. Zolotov, *J. Anal. Chem. URSS*, **1986**, 42, 885-890
- [9] L.K. Shpigun, E.A. Novikov, Yu.A. Zolotov, *J. Anal. Chem. URSS*, **1986**, 41, 617-621
- [10] M. Ardakani, J. safaei-Ghomi, M. Mehdipoor. *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1140-1143
- [11] M. Yuqing, C. Jianrong, W. Xiaohua, *Trends Biotechnol.* **2004**, 22, 227
- [12] G. Ladam, P. Schaaf, G. Decher, J. Voegel, J.G. Cuisinier, *Biomol. Eng.* **2002**, 19, 273-280
- [13] S. Grant, F. Davis, J. Pritchard, K.A. Law, S. Higson, T. Gibson, *Anal. Chim. Acta*, **2003**, 495, 21-32
- [14] M.K. Beissenhirtz, F.W. Scheller, F. Lisdat, *Anal. Chem.* **2004**, 76, 4665-4671
- [15] R. Shervedani, A. Farahbakhsh, M. Bagherzadeh. *Anal. Chim. Acta*, **2007**, 587, 254-262
- [16] A. Ferreira, W. Colli, M. Alves, D. Oliveira, P. Costa, A. Guell, F. Sanz, A. Benedetti, H. Yamanaka, *Electrochim. Acta*, **2006**, 51, 5046-5052
- [17] R. Shervedani, A. H. Mehrjardi, N. Zamiri. *Bioelectrochem.* **2006**, 69, 201-208
- [18] M. Tachibana, K. Yoshizawa, A. Ogawa, H. Fujimoto, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12727-12736
- [19] Gregory E. Poirier, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1117-1127
- [20] J. Love, L. Estroff, J. Kriebel, R. Nuzzo, G. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103-1169
- [21] Y. Umezawa, P. Buhlmann, K. Umezawa, K. Tohda, S Amemiya. *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1851-2082
- [22] Y. Umezawa, K. Umezawa, P. Buhlmann, N. Hamada, H. Aoki, J. Nakanishi, M. Sato, K. Ping Xiao, Y. Nishimura. *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74, 923-994
- [23] Y. Umezawa, P. Buhlmann, K. Umezawa, N. Hamada *Pure Appl. Chem.*, **2002**, 74, 995-1099
- [24] C. Gabrielli, P. Hemery, P. Letellier, M. Masure, H. Perrot, M. Rahmi, M. Turmine, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 570, 275-289
- [25] A. Radu, A. J. Meir, E. Bakker. *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 6402-6409
- [26] W. Morf, E. Lindner, W. Simon. *Anal. Chem.*, **1975**, 47, 1596-1601
- [27] T. Sokalski, P. Lingenfelter, A. Lewenstam. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, 107, 2443-2452E
- [28] S. Amemiya, P. Buhlmann, Y. Umezawa. *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 445-454
- [29] E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch. *Talanta*. **2004**, 63, 3-20
- [30] E. Bakker, M. Nägele, U. Schaller, E. Pretsch, *Electroanalysis*. **1995**, 7, 817-822
- [31] A. Michalska, J. Dumanska, K. Maksymiuk, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 4964-4974
- [32] A. Malon, T. Vigassy, E. Bakker, E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 8154-8155

- [33] T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl, E. Pretsch. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 11347-11348
- [34] S. Mathison, E. Bakker, *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 303
- [35] P. Lingenfelter, I. Bedlechowicz-Sliwakowska, T. Sokalski, M. Maj-Zurawska, A. Lewenstam, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 6783-6791
- [36] T. Sokalski, W. Kucza, M. Danielewski, A. Lewenstam, *Anal. Chem.* **2009**, 81, 5016-5022
- [37] W. Wróblewski, A. Dybko, E. Malinowska, Z. Brzózka. *Talanta*. **2004**, 63, 33-39
- [38] W. Wroblewski, K. Wojciechowski, A. Dybko, Z. Brzozka, R. Egberink, B. Snellink-Rue, D. Reinhoudt. *Sens. Actuators B*, **2000**, 68, 313-318
- [39] A. Ceresa, T. Sokalski, E. Pretsch. *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 501, 70-76
- [40] K.C. Gupta, M.J. D'Arc. *Talanta*, **2000**, 52, 1087-1103
- [41] K.C. Gupta, M.J. D'Arc. *Anal. Chim. Acta*. **2001**, 437, 199-216
- [42] I.A. Mostert, P. Anker, H. Jenny, U. Oesch, W. Morf, D. Ammann. W. Simon. *Mikrochim Acta*, **1985**, 85, 33-38
- [43] J. Sutter, A. Radu, S. Peper, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta*. **2004**, 523 53-59
- [44] G. Ghosh, L. G. Bachas, K. W. Anderson *Anal Bioanal Chem.*, **2004**, 91 2783-2791
- [45] V. Cosofret, M. Erdosy, J. Raleigh, T. Johnson, M. Neuman, R. Buck. *Talanta*, **1996**, 43, 143-151
- [46] J. Thomas *Anal. Chim. Acta*, **1986**, 180, 289-297
- [47] Y. Mi, E. Bakker *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 5279-5287
- [48] N. Tavakkoli, M Shamsipur. *Anal. Lett.*, **1996**, 29, 2269-2279
- [49] S. Srivastava, V. Gupta, S. Jain. *Analyst*, **1995**, 120, 495-498
- [50] S. Kamata, H. Murata, Y. Kubo, A. Bhale, *Analyst.* **1989**, 114, 1029-1031
- [51] R.W. Catrall, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **1971**, 43, 1905-1906
- [52] R. E. Gyurcsanyi, N. Rangisetty, S. Clifton, B. D. Pendley, E. Lindner, *Talanta*, **2004**, 63, 89-99
- [53] A. Michalska, A. Konopka, M. Maj-Zurawska, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 141-144
- [54] R. Paciorek, P. van der Wal, N. de Rooij, M. Maj-Zurawska, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 1314
- [55] A. Michalska, J. Dumanska, K. Maksymiuk, *Anal. Chem.*, **2003**, 75, 4964-4974
- [56] P. C. Pandey, G. Singh, P. K. Srivastava, *Electroanalysis*, **2002**, 14, 427
- [57] A. Konopka, T. Sokalski, A. Michalska, A. Lewenstam, M. Maj-Zurawska, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 6410
- [58] T. Lindfors, A. Ivaska, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 4387
- [59] J. Bobacka, T. Lahtinen, H. Koskinen, K. Rissanen, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Electroanalysis*, **2002**, 14, 1353
- [60] M. Vazquez, P. Danielsson, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska *Sens. Actuators B*, **2004**, 97, 182
- [61] Y. Zhang, P. Cremer, *Current Opinion in Chem. Biol.*, **2006**, 10, 658-663
- [62] J. Sutter, E. Lindner, R. Gyurcsanyi, E. Pretsch, *Anal Bioanal Chem.*, **2004**, 380, 7-14
- [63] K. Mikhelson, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Electroanalysis*, **2001**, 13, 876-881
- [64] M. Ganjali, M. Hosseini, F. Basiripour, M. Javanbakht, O. Hashemi, M. Rastegar, M. Shamsipur, G. Buchanan, *Anal. Chim. Acta*, **2002**, 464, 181-186
- [65] M. Mazloum Ardakani, J. Safaei M. Mehdipoor, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 1140-1143
- [66] E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Electroanalysis*, **1999**, 11, 915-933

- [67] R. Eugster, P.M. Gehrig, W.E. Morf, U.E. Spichiger, W. Simon, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 2285-2289
- [68] R. P. Buck, E. Lindner. *Pure App. Chem.*, **1994**, 66, 2527-2536
- [69] T. Sokalski, T. Zwickl, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 1204-1209
- [70] G.S. Cha, D. Liu, M.E. Meyerhoff, H.C. Cantor, A.R. Midgley, H.D. Goldberg, R.B. Brown, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 1666-1672
- [71] J.P. Veder, R. De Marco, G. Clarke, R. Chester, A. Nelson, K. Prince, E. Pretsch, E. Bakker *Anal. Chem.*, **2008**, 80, 6731-6740
- [72] R. Gyurcsanyi, N.Rangisetty, S. Clifton, B. Pendley, E. Lindner, *Talanta*, **2004**, 63, 89-99
- [73] J. Bobacka, *Electroanalysis*, **2006**, 18, 7-18
- [74] T. Lindfors, A. Ivaska, *Anal. Chem.*, **2004**, 76, 4387-4394
- [75] S. Han, M. Park, K. Chung, D. Cho, T. Hong, *Electroanalysis*, **2001**, 13, 955-959
- [76] S. Han, M. Park, K. Chung, D. Cho, T. Hong, *Talanta*, **2001**, 54, 153-159
- [77] J. Bobacka, T. Lahtinen, H. Koskinen, K. Rissanen, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Electroanalysis*, **2002**, 14, 1353-1357
- [78] M. Vazquez, J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Talanta*, **2004**, 62, 57-63
- [79] M. Vazquez, P. Danielsson, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska *Sensor Actuators B*, **2004**, 97, 182-189
- [80] A. Konopka, T. Sokalski, A. Lewenstam, M. Maj-Zurawska, *Electroanalysis*, **2006**, 18, 2232-2242
- [81] C. Gabrielli, P. Hemery, P. Letellier, M. Masure, H. Perrot, M. Rahmi, M. Turmine, *J. Electroanal. Chem.*, **2004**, 570, 291-304
- [82] P. Bataillard, F. Gardies, N. J. Renault, C. Martelet, B. Colin, B. Mandrand, *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 2374
- [83] E. Katz, I. Willner, *Electroanalysis*, **2003**, 15, 913-947
- [84] Q. Gao, W. Zhang, Y. Guo, H. Qi, C. Zhang, *Electrochem. Comm.*, **2011**, 13, 335-337
- [85] T. Valero, T. Jacobs, G. Moschopoulou, M. Naumann, P. Hauptmann, S. Kintzios, *Proc. Chem.*, **2009**, 1, 734-737
- [86] J. Guan, Y. Miao, Q. Zhang, *J. Biosci. Bioeng.*, **2004**, 97, 219-226
- [87] R. Shervedani, M. Bagherzadeh, *Sens. Actuators B*, **2009**, 139, 657-664
- [88] N. Sakly, M. Souiri, F. Romdhane, H. Ouada, N. Jaffrezic-Renault, *Mat. Sci. Eng. C*. **2002**, 21, 47-53
- [89] R. Shervedani, S. Mozaffari, *Anal. Chem.* **2006**, 78, 4957-4963
- [90] Gregory E. Poirier, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 1117-1127
- [91] J. Christopher, L. Estroff, J. Kriebel, R. Nuzzo, G. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, 105, 1103-1169
- [92] M. Tachibana, K. Yoshizawa, A. Ogawa, H. Fujimoto, R. Hoffmann, *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 12727-12736
- [93] D. Sehgal, I. Vijay, *Anal. biochem*, **1994**, 218, 87-91
- [94] B. Johnsson, S. Lofas, G. Lindquist, *Anal. Biochem.* **1991**, 198, 268-277
- [95] J. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, R. Bartsch, M. Kim. *Talanta*, **2001**, 54, 1195-1204
- [96] I. Bedlechowicz, M. Maj-Zurawska, T. Sokalski, A. Hulanicki, *J. Electroanal. Chem.*, **2002**, 537, 111-118
- [97] E. Bakker, *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, L83-L85

- [98] T. Sokalski, A. Ceresa, M. Fibbioli, T. Zwickl, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 1210-1214
- [99] E. Lindner, K. Toth, E. Pungor, *Pure Appl. Chem.*, **1986**, 58, 469-479
- [100] Y. Mi, E. Bakker, *Anal. Chem.*, **1999**, 71, 5279-5287
- [101] J. Bobacka, T. Lindfors, M. McCarrick, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Anal. Chem.*, **1995**, 67, 3819-3823
- [102] C. Gabrielli, P. Hemery, P. Letellier, M. Masure, H. Perrot, M. Rahmi, M. Turmine, *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 2117-2126
- [103] A. Jiménez, J. Galván, P. Aranda, *Electrochim. Acta*, **2002**, 47, 2281-2287
- [104] T. Lindfors, P. Sjöberg, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *Anal. Chim. Acta*, **1999**, 385, 163-173
- [105] E. Barrera, O. Fernández, E. Vera, C. Ortíz, *Revista Colombiana de Física*, **2006**, 38, 1331-1334
- [106] M. Arada, L. Pérez, J. Calvo, M. Yasdani, *Sens. and Actuators B*, **2003**, 89, 262-268
- [107] W. Wroblewski, Z. Brzozka, *Anal. Chim Acta*, **1996**, 326, 163-168
- [108] A. Pron, P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.*, **2002**, 27, 135-190
- [109] V. Fomenko, T. Polynova, M. Porai-Koshits, G. Varlamova, N. Pechurova. *Zhurnal Strukturnoi Khimii*, **1973**, 14, 571-572

# ANEXOS

# Membrane Composition Effects on the Analytical Behavior of Solid Contact Potentiometric $\text{Pb}^{2+}$ Selective Electrodes Based on Diazadibenzo-18-crown-6 Ionophores

G. Cuervo Ochoa,<sup>a, b</sup> J. C. Aguilar-Cordero\*<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Química, Universidad del Cauca, Popayán, Colombia

<sup>b</sup> Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D. F., 04510, México

\*e-mail : julioca@unam.mx

Received: February 9, 2011;

Accepted: April 9, 2011

## Abstract

The effect of component contents and membrane thickness on the detection limit (DL), slope (m), linear range (LR) and response time (RT) of  $\text{Pb}^{2+}$  solid contact potentiometric ion selective electrodes (SCISE) based on 4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-crown-6 (1), 4,10-diaza-2,3,11,12-di(4-tert-butylbenzo)-18-crown-6 (2) and 4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-crown-6- $\text{N,N}'$ -di(carboxymethyl) (3) as ionophores was studied by open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. The use of an intermediate layer of poly(3-octyl)thiophene between the gold substrate and the selective membrane was explored. SCISE prepared showing the best responses had typical DL, m, LR and RT values of  $10^{-6}$  M, 29 mV/dec,  $10^{-5}$  to  $10^{-3}$  M and 2 minutes.

Keywords : Sensors, Ionophores, Diazadibenzo-18-crown-6 ethers, Ion selective electrodes, Impedance spectroscopy

DOI : 10.1002/elan.201100073

## 1 Introduction

Based on the coated wire electrodes (CWE) first proposed by Cattrall and Freiser in the early seventies of the past century [1], solid contact ion selective electrodes (SCISE) have been developed as an alternative to the more customary liquid contact ion selective electrodes (ISE). The substitution of the internal reference solution present in ISE by an electronic conductor substrate simplifies SCISE miniaturization compared to ISE, extending the measuring capabilities of potentiometric sensors to high pressure and small volume samples applications [2,3]. In SCISE, the direct contact of the selective membrane with an electronic conducting phase without the presence of a stable redox pair produce a mixed, non-thermodynamic potential at this interface since water [4] and gases [5] contained in the selective membrane may reach the surface of the electronic conductor in an uncontrolled way. Under such circumstances, the electrode potential becomes relatively unstable and dependent not only on the analyte concentration in the sample solution, but also on other variables affecting water and ions intake by the selective membrane, such as the membrane hydrophilicity, osmotic pressure and membrane gas permeability. It is well known that the use of an ionic-electronic conducting polymer intermediate layer between the ion selective membrane and the electronic conducting phase in a SCISE can help to avoid the formation of un-

derlying water deposits, as well as to maintain a more stable electrode potential [4,5]. Nevertheless, the presence of such a polymer evidently generates new interfaces and can involve changes in the composition of the selective membrane due to the partial dissolution of the conducting polymer in the same membrane during the electrode preparation.

For ISE, the membrane potential is usually thought as to be determined by the phase-boundary potential (Phase Boundary Model, PBM) established between the selective membrane and the sample solution [6], while contributions that might play an important role in the development of the membrane potential, such as the diffusion potential or the time dependence of the selectivity coefficients, are usually neglected [7]. Nevertheless, by using the PBM and flux equations to study the experimental factors behind the magnitude of ISE detection limits, the latter can be brought down to very low levels through the careful control of the activity of the primary ion within the internal reference solution or by the application of small currents, imposing a given and small transmembrane ion flux [8,9]. Moreover, the membrane components in ISE, as well as their relative concentrations, largely determine the behavior of the potentiometric electrodes vis-à-vis their sensitivity and selectivity. The nature and concentration of the plasticizer, ion exchanger, polymer matrix and ionophores used have a great influence over the sensitivity and lifetime of ISE [10], i.e., it has



been found that the use of a plasticizer with a relatively low dielectric constant (such as bis(ethylhexyl) sebacate) generates changes over the detection limits and the sensitivity of ISE, particularly at low concentrations of the analyte [11].

In the case of SCISE, there is still some controversy regarding the main source of the electrode response, and several hypotheses have been raised on this matter [7]. Even if SCISE share many of the ISE performance characteristics, there are many differences in design that involve disparities in the behavior of SCISE and ISE, making it useful to establish the effects of the relative concentrations of the components in a given selective membrane over the figures of analytical merit of a particular SCISE. In this work we build on some preliminary results [12] analyzing the effect of different membrane compositions and thicknesses on the response function of solid contact  $\text{Pb}^{2+}$  selective electrodes based on plasticized PVC membranes, using three diazadibenzo-18-crown-6 ether ionophores with diverse polarities. Also, the use of an intermediate layer of an organic conducting polymer (poly(3-octyl)thiophene, POT) between the metallic (gold) substrate and the plasticized selective membrane was explored.

## 2 Experimental

### 2.1 Materials and Reagents

The ionophores (Figure 1) 4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-crown-6 (1) and 4,10-diaza-2,3,11,12-di(4-tert-butylbenzo)-18-crown-6 (2) were prepared and characterized according to previous work [13]. Ionophore  $N,N'$ -di(carboxymethyl)-4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-crown-6 (3, Figure 1) was prepared by the alkaline hydrolysis of the previously reported compound  $N,N'$ -di(methylenecarboxyethoxy)-4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-crown-6 [13, 14].

Sodium tetraphenylborate (NaTPB, 99.5%) was acquired from Merck, tetrahydrofuran (THF, 99%) and 2-(*N*-morpholino)ethanesulfonic acid (MES, 99.5%) were

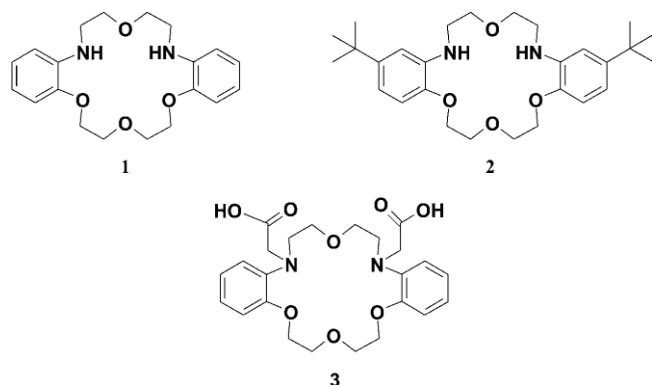


Fig. 1. Ionophores used in this work. 1) 4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-crown-6; 2) 4,10-diaza-2,3,11,12-di(4-tert-butylbenzo)-18-crown-6; 3)  $N,N'$ -di(carboxymethyl)-4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-crown-6.

acquired from Sigma. *o*-nitrophenyl octyl ether (NPOE, 99%), poly(vinyl chloride) (PVC), regio-regular poly((3-octyl)thiophene-2,5-diyl) (POT, average number molecular weight  $\sim 34000$ ) and lead nitrate ( $>99\%$ ) were acquired from Aldrich. NaCl (99.9%) was acquired from J. T. Baker. All the reagents were used as received. Deionized water (18.2 MW cm) was employed in all experiments as required.

### 2.2 Electrode Preparation

Gold disk electrodes (typically 2 mm diameter, BAS) were cleaned by polishing with alumina (0.3  $\mu\text{m}$ , Buehler) suspensions in water using microcloth polishing pads (Buehler). An electrochemical cleaning procedure was then applied using repetitive cyclic voltammetry scans in 0.05 M aqueous sulfuric acid, followed by drying in air.

The membrane cocktail was prepared by dissolving the membrane components in THF (typically 50 mg of membrane components per mL of THF). A few mL of this cocktail were successively drop-cast over the previously cleaned metallic substrates to obtain a selective membrane of an area of approximately  $2.8 \cdot 10^5 \text{ m}^2$  and a given thickness after the electrodes were set aside overnight to allow for the evaporation of THF [15].

Membrane compositions were varied by changing the concentration of one or two components while keeping the others fixed. Membranes with different concentrations of NPOE and PVC as the plasticizer (30 to 80% weight) and polymer matrix, respectively, were prepared with constant ionophore and NaTPB concentrations. Additionally, membranes with different concentrations of NaTPB (0.1, 1.0 and 4.0% weight) were prepared, and for each one of these ion exchanger concentrations, different ionophore:NaTPB molar ratios,  $R$ , were employed (0.1, 0.4, 1.0, 4.0 and 7.0) keeping the NPOE and PVC concentrations fixed. The electrodes prepared were conditioned for up to 4 hours in a  $10^{-3} \text{ M Pb}(\text{NO}_3)_2$  aqueous solution, unless indicated otherwise.

In order to compare the electrode response with or without the presence of an ion-to-electron transducer layer, several electrodes were prepared with an intermediate drop-cast POT film (ca. 10 mL of a THF POT solution with approximately 3 mg of POT per mL of the solvent) prior to the application of the selective plasticized membrane cocktail.

Membrane thickness was determined using a digital micrometer (Mitutoyo Quickmike model 293–676, 1 mm resolution, 2 mm accuracy and constant-force measurement), peeling the selective membrane off the gold substrate after the electrochemical experiments.

### 2.3 Electrochemical Experiments

Open circuit potential (OCP) measurements were performed in a three-electrode cell (AgCl/Ag reference electrode, Pt wire counter electrode) using a CHI 900B potentiostat. The OCP was measured for a given period of

time until the potential drift was less than 0.5 mV in 60 s. Calibration curves for the  $\text{Pb}^{2+}$  SCISE were obtained at least in triplicate from OCP data for  $\text{Pb}^{2+}$  aqueous solutions (prepared on a daily basis using deionized water in order to prevent complexation with carbonate ions) in the concentration range from  $10^{-8}$  to  $10^{-3}$  M. The mean values of slope (reported as their absolute value and calculated in the range  $2.3 < \text{pPb}^{2+} < 5.0$  unless stated otherwise) and detection limit (DL) values determined from the calibration curves were used as quality parameters of the potentiometric response.

EIS experiments were carried out employing a Solartron 1260 impedance/gain-phase analyzer and a Solartron 1287 electrochemical interface. The potentiostatic EIS experiments were performed at 0 V vs. OCP with an amplitude of 50 mV rms for frequencies ranging from 1 Hz up to 0.5 MHz, using the same three-electrode cell employed in OCP experiments. Impedance data were analyzed using the ZView Software (Scribner Associates).

### 3 Results

#### 3.1 Effect of pH Value of the Sample

In order to find the optimum pH range for the use of SCISE based on ionophores 1, 2 and 3, we studied the behavior of different electrodes prepared with a common composition (PVC 33%, NPOE 66%, NaTPB 1%,  $R=1$ ). The optimum pH range found is approximately  $5.0 < \text{pH} < 7.0$  (Figure 2a). At the same time the lowest average detection limit was achieved at pH 6.0 (Figure 2b). Therefore, the samples were adjusted to pH 6.0 for the rest of this work. Since the composition and membrane thickness were not optimized for these electrodes, the slopes of the calibration curves were significantly different from the Nernstian value at certain pH values for ionophore 2, while they were significantly lower than 30 mV/decade concentration for ionophores 1 and 3.

In later phases of this work we found that the electrodes prepared with ionophore 3 showed in general sub-Nernstian slopes lower than 20 mV/decade and poor reproducibility, making it difficult to gather accurate analytical data. This effect is probably due to the expected higher hydrophilicity of ionophore 3 and the consequent loss of this ionophore from the membrane as compared to ionophores 1 and 2, particularly at high pH values, caused by the presence of the two polar carboxylate groups. Therefore, in the next sections the discussion will be focused on electrodes prepared using ionophores 1 and 2.

#### 3.2 POT Intermediate Layer

The presence of conductor polymer POT in the interface between the selective membrane and the metallic support did not substantially improve the parameters of analytical quality of the sensor. Figure 3 shows typical calibration curves for sensors with (slope = 24.2 ± 0.4 mV/decade,

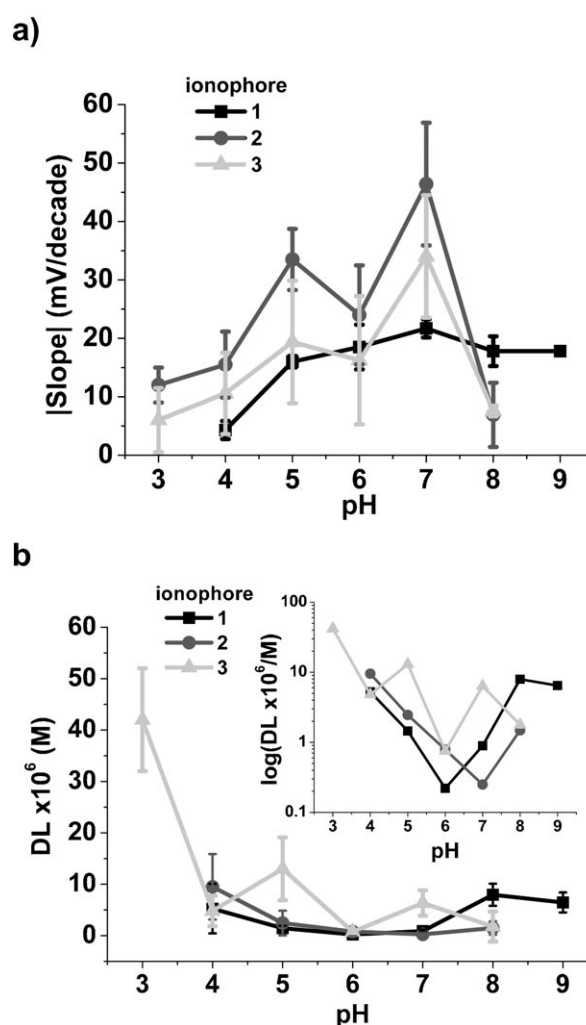


Fig. 2. Calculated slopes (a) and detection limits (DL, b) obtained as a function of pH from calibration curves for different SCISE for  $\text{Pb}^{2+}$  prepared with ionophores 1, 2 and 3. Membrane composition (w/w): PVC 33%, NPOE 66%, NaTPB 1%,  $R=1$  for the three compounds. Membrane thickness: 30 (ionophore 1), 24 (ionophore 2) and 25 mm (ionophore 3).

DL =  $10^{-5.5}$  –  $10^{-5.6}$  M) and without (slope = 32.5 ± 1.3 mV/decade, DL =  $10^{-5.8}$  –  $10^{-5.95}$  M) a POT intermediate layer. From these plots it is evident that the detection limits are slightly higher for sensors with POT, while the slope is somewhat lower; nonetheless, reproducibility is improved. These observations are in line with those of Sutter and coworkers [15], who did not find significant improvements to the analytical performance of solid contact ISE with or without the POT layer, although sensors with POT did show much better reproducibility, due to the elimination of the water layer that can form at the metal substrate-membrane interface.

These differences in behavior between POT-modified and POT-free SCISE can be attributed to the partial dissolution of the POT layer previously deposited on the metal substrate by the membrane cocktail, and therefore into the plasticized membrane. The presence of a given amount of POT in the selective membrane can result in

an increase in the bulk resistance of the selective membrane [16], and probably in changes of the potentiometric response. In order to evade these uncertain effects in the study of the membrane composition-potentiometric response relationship, the use of an intermediate layer of POT in the SCISE was avoided in the following sections.

### 3.3 Effect of Membrane Thickness

Data gathered from OCP experiments for electrodes with membranes of different thicknesses showed that as the membrane thickness increases, the conditioning time required to get a reasonable short response time increases too, as more than 4 hours of conditioning in a  $10^{-3}$  M  $\text{Pb}^{2+}$  solution are needed for the thickest membranes ( $> 100$   $\mu\text{m}$ ), while only 2 hours seem to suffice for the thinner ones ( $< 100$   $\mu\text{m}$ ). As expected, response times are shorter for thinner membranes (typically less than 2 minutes within the linear range). In electrodes with membranes of an average thickness of 30  $\mu\text{m}$ , the average response time, defined as the 90% of the time required to get a maximum EMF variation of 0.5 mV/60 s, is about 2–3 minutes after a conditioning period of 2 hours in a  $10^{-3}$  M  $\text{Pb}^{2+}$  solution. Of course, when the SCISE are not previously conditioned, the response time increases, taking more than 30 minutes to obtain a relatively stable potential. This phenomenon is due to the continuous extraction of  $\text{Pb}^{2+}$  from the solution into the membrane until a steady state is reached. In Figure 4 we show a series of Nyquist plots taken at different time intervals for a  $\text{Pb}^{2+}$  SCISE (ionophore 1, membrane thickness 235  $\mu\text{m}$ ) submerged in a  $10^{-3}$  M  $\text{Pb}^{2+}$  solution without previous conditioning (Figure 4a), and the time evolution of the same SCISE dipped in a  $10^{-7}$  M  $\text{Pb}^{2+}$  solution right after concluding the experiment previously described (Figure 4), as well as the equivalent circuit used to fit the impedance data, comprising a resistance ( $R_s$ ), a parallel resistance-constant phase element sub-circuit ( $R_1$  and CPE1, representing the ion transfer resistance across the membrane-solution interphase and its non-ideal capacitance), and a third subcircuit including the capacitance of the bulk membrane ( $C_2$ ) in parallel to a series R-CPE element ( $R_2$  and CPE3, describing the bulk resistance of the selective membrane and the partially blocking nature of the membrane-solid contact interphase, respectively). The electrolyte resistance ( $R_e$ ), however, was very small compared with the membrane bulk ( $R_1$ ) and ion transfer resistances ( $R_2$ ) found, so its value was set to 0  $\Omega$  when fitting the experimental data.

At time  $t=0$ , the Nyquist plot (see Figure 4a) shows a semicircle at high frequencies ( $f > 10$  kHz) and a linear impedance trait at frequencies lower than 10 kHz. As the dipping time increases, at frequencies ranging from 10 to 1 kHz, a new semicircle is observed to emerge and enlarge that, after some time (58 min for this figure) stops its growth. This new semicircle, undoubtedly related to some extent to an ion trapping process, gradually disappears if the SCISE is immersed in a dilute  $\text{Pb}^{2+}$  solution

( $10^{-7}$  M, Figure 4b). If the entire procedure is repeated, the emergence and disappearance of this semicircle is observed all over again, proving that the ion extraction and release process is a reversible one. In separate papers discussing the impedance characteristics of free-standing selective membranes, Gabrielli et al. [17,18] and Lisowska-Oleksiak et al. [19] refer to this semicircle, found at intermediate frequencies (10 Hz–10 kHz), as one reflecting the electrochemical impedance of the membrane system due to the ion transfer process across the membrane-solution interface, just as observed by other authors [20,21]. It is then clear that in the present case the ion transfer resistance is a function of the primary ion concentration within the selective membrane, as the ion transfer resistance ( $R_1$ ) increases with the increasing immersion time in the  $10^{-3}$  M  $\text{Pb}^{2+}$  solution up to a 670%, and practically disappears when some of the  $\text{Pb}^{2+}$  ions present within the selective membrane are removed by the dilute  $\text{Pb}^{2+}$  solution. The CPE1 element coefficient,  $T$ , decreases as the membrane extracts  $\text{Pb}^{2+}$  ions from the solution, and increases when the  $\text{Pb}^{2+}$  loaded membrane is placed in a dilute solution. No significant change is observed for the membrane bulk capacitance ( $C_2$ ) and resistance ( $R_2$ ), as shown in Tables 1 and 2, given that these properties are mainly controlled by the content of plasticizer, polymer matrix and ion exchanger. As expected, the Nyquist plots (data not shown) for membranes of increasing thickness show the directly proportional increase of the bulk resistance ( $R_2$ ) of the selective membrane.

As to the effect of membrane thickness on sensitivity, we noticed that, for unconditioned electrodes prepared with ionophores 1 and 2, the slopes of thinner membranes are close to the Nernstian behavior, while thicker membranes generated super-Nernstian slopes in the calibration curves (Figure 5), as has been previously informed by other authors for coated wire electrodes [22]. This effect is probably due to the unsaturation of the mem-

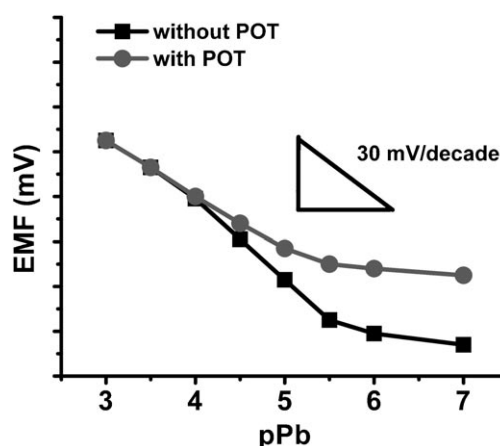


Fig. 3. Potentiometric curves for sensor of  $\text{Pb}^{2+}$  with and without POT layer. For ease of comparison, experimental data have been shifted so both curves show the same EMF at  $\text{pPb}=3$ . Membrane composition (w/w) and thickness: PVC 33%, NPOE 66%, NaTPB 1%,  $R=7$ , 30  $\mu\text{m}$ .

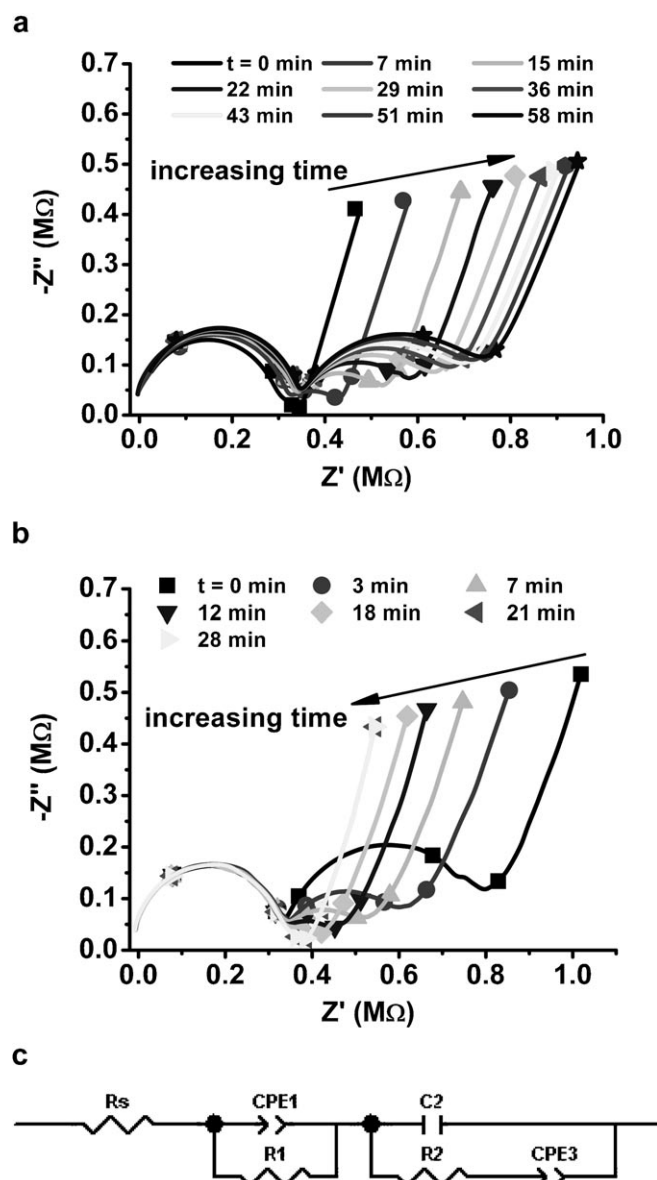


Fig. 4. a) Successive Nyquist plots for a  $\text{Pb}^{2+}$  SCISE dipped in a  $10^{-3}$  M  $\text{Pb}^{2+}$  solution. Increasing time evolution is indicated by the arrow. b) Successive Nyquist plots for the same  $\text{Pb}^{2+}$  SCISE, dipped in a  $10^{-7}$  M  $\text{Pb}^{2+}$  solution starting right after the last trace in (a). Dipping time shown in each figure. Lines are non-linear least squares simulations obtained using the equivalent circuit shown above, while points designate 6 frequencies (in Hz, from right to left) for each set of data: 1, 10, 0.1 k, 1 k, 10 k and 100 k. Ionophore 1, membrane thickness 235  $\mu\text{m}$ . Membrane composition (w/w): PVC 33%, NPOE 66%, NaTPB 1%, R=1. Frequency range, 1 Hz–500 kHz;  $E_{\text{dc}}=0$  V vs. open circuit potential; AC amplitude: 50 mV rms.

brane in  $\text{Pb}^{2+}$  [23], therefore showing a time dependent potential response [24].

### 3.4 Effect of Plasticizer Content in the Membrane

We found that for  $\text{Pb}^{2+}$  SCISE prepared with ionophores 1 and 2, the slope of the potentiometric calibration curves

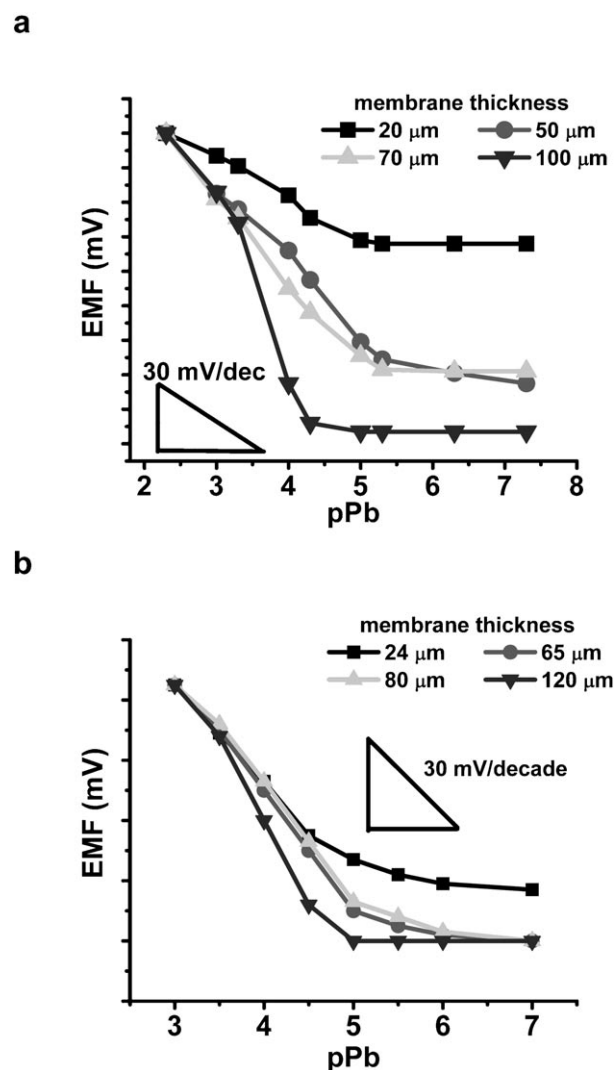


Fig. 5. Calibration curves for unconditioned SCISEs with membranes of different thicknesses (data for ionophore 1 in a, ionophore 2 data shown in b). For ease of comparison, data points have been shifted so as to display a common origin. Membrane composition (w/w): PVC 33%, NPOE 66%, NaTPB 1%, R=1 (ionophore 1), R=7 (ionophore 2). Lines are for visual aid only.

is very roughly an inversely proportional function of the plasticizer content in the selective membrane (Figure 6a). For ionophore 1, membranes with NPOE content between 30 and 60% w/w produce potentiometric responses higher than 30 mV/decade, while membranes with NPOE content higher than 70% w/w show slightly sub-Nernstian slopes, indicating the presence of non-equilibrium effects due to the content of plasticizer. Nyquist plots for these membranes (data not shown) prove that when the plasticizer content is increased, the membrane bulk resistance declines. When using ionophore 2, the slopes of the calibration curves are somewhat higher than 29 mV/decade at low NPOE content (60% w/w or less), while for SCISE with membranes having a NPOE content higher than 60% w/w, the calibration curves show sub-Nernstian behavior.

Table 1. Nonlinear least squares fitting results for data in Figure 4a.

t (min)	c <sup>2</sup> 10 <sup>4</sup>	Sum of squares	CPE1-T 10 <sup>8</sup> (S s <sup>-n</sup> )		CPE1-n		R <sub>1</sub> /10 <sup>5</sup> (W)		C <sub>2</sub> -T 10 <sup>12</sup> (S s <sup>-1</sup> )		R <sub>2</sub> /10 <sup>5</sup> (W)		CPE3-T 10 <sup>7</sup> (S s <sup>-n</sup> )		CPE3-n	
Unconditioned Pb <sup>2+</sup> SCISE dipped in 10 <sup>-3</sup> M Pb <sup>2+</sup>																
0	14	0.14	2.50	1.30	0.70	0.07	0.6	0.05	8.6	0.10	2.92	0.04	5.3	0.1	0.81	0.01
7	18	0.18	1.30	0.39	0.80	0.04	1.2	0.05	8.5	0.07	3.15	0.03	5.2	0.2	0.79	0.01
15	5.6	0.056	1.20	0.14	0.79	0.02	2.1	0.04	8.5	0.04	3.26	0.01	5.1	0.1	0.77	0.01
22	6.6	0.065	1.10	0.11	0.80	0.01	2.6	0.05	8.5	0.05	3.33	0.02	5.0	0.1	0.77	0.01
29	6.1	0.061	1.00	0.09	0.81	0.01	3.0	0.06	8.5	0.04	3.36	0.01	4.9	0.1	0.76	0.01
36	5.7	0.057	0.96	0.08	0.81	0.01	3.4	0.06	8.5	0.04	3.39	0.01	4.9	0.1	0.75	0.01
43	5.4	0.053	0.91	0.07	0.81	0.01	3.6	0.06	8.5	0.04	3.41	0.01	4.9	0.1	0.75	0.01
51	6.0	0.059	0.90	0.07	0.81	0.01	3.8	0.07	8.5	0.05	3.40	0.01	4.7	0.1	0.75	0.01
58	5.8	0.058	0.89	0.07	0.81	0.01	4.0	0.07	8.5	0.05	3.41	0.01	4.7	0.1	0.75	0.01

Table 2. Nonlinear least squares fitting results for data in Figure 4b.

t (min)	c <sup>2</sup> 10 <sup>4</sup>	Sum of squares	CPE1-T 10 <sup>8</sup> (S <sup>-n</sup> )		CPE1-n		R <sub>1</sub> /10 <sup>5</sup> (W)		C <sub>2</sub> -T 10 <sup>12</sup> (S <sup>-1</sup> )		R <sub>2</sub> /10 <sup>5</sup> (W)		CPE3-T 10 <sup>7</sup> (S <sup>-n</sup> )		CPE3-n	
Pb <sup>2+</sup> SCISE dipped in 10 <sup>-7</sup> M Pb <sup>2+</sup> right after 58 min in 10 <sup>-3</sup> M Pb <sup>2+</sup>																
0	6.2	0.062	0.43	0.03	0.87	0.01	4.7	0.1	8.54	0.05	3.25	0.01	4.5	0.1	0.73	0.01
3	6.2	0.061	0.86	0.09	0.79	0.01	2.9	0.1	8.92	0.05	3.29	0.02	5.0	0.1	0.70	0.01
7	7.1	0.070	1.47	0.22	0.73	0.02	2.1	0.1	9.02	0.06	3.22	0.02	5.2	0.1	0.71	0.01
12	8.7	0.086	1.92	0.40	0.70	0.03	1.5	0.1	8.79	0.06	3.17	0.03	5.2	0.1	0.72	0.01
18	9.8	0.097	2.02	0.58	0.70	0.04	1.1	0.1	9.02	0.08	3.19	0.03	5.4	0.1	0.72	0.01
21	12.8	0.126	2.53	1.24	0.70	0.06	0.6	0.1	8.97	0.10	3.24	0.04	5.4	0.1	0.75	0.01
28	12.1	0.120	1.56	0.78	0.74	0.06	0.6	0.1	9.10	0.10	3.22	0.04	5.4	0.1	0.78	0.01

As for the detection limit (Figure 6b), it is lower for SCISE with membranes having NPOE content ranging from 50 up to 70% w/w, since the linearity of the calibration curves for these electrodes is kept down to relatively low Pb<sup>2+</sup> concentrations. Under the experimental conditions chosen (pH 6.0, conditioning for 3 hours, membrane thickness 30 mm, NaTPB 1% w/w, R=7), the only significant difference in analytical performance between SCISE prepared with ionophores 1 or 2 is the super-Nernstian slope for membranes based on ionophore 2 with NPOE content lower than 70% w/w.

### 3.5 Effect of Ion Exchanger and Ionophore Content in the Membrane

Increasing the concentration of NaTPB while keeping the ionophore-NaTPB molar ratio constant reduces the membrane bulk resistance (Figure 7a). Additionally, the EMF value measured in solutions of Pb<sup>2+</sup> of different concentrations decreases as the membrane bulk resistance lessens. This fact indicates, together with the observations on the effect of plasticizer content, that the membrane bulk resistance is mainly determined by the concentration of ion exchanger and plasticizer, with these two parameters imposing the outset of the potentiometric response.

Pb<sup>2+</sup> SCISE containing ionophore 1 and having 0.1% NaTPB or less showed calibration curves with sub-Nernstian slopes and their detection limits were relatively high (ca. 10<sup>-5</sup> M, Figure 8a). Increasing the NaTPB content above 4% weight resulted in calibration curves with

super-Nernstian slopes. Consequently, the optimum range of NaTPB concentration for Pb<sup>2+</sup> SCISE based on ionophores 1 and 2 found in this work was from 1% up to 4% w/w. However, with ionophore 2 the slopes of the calibration curves always showed values higher than the Nernstian one (43.7 ± 3.5 mV/decade in average from ten replicates, Figure 7b). This fact may be attributed to different non-equilibrium, time-dependent processes, such as a non negligible contribution of the diffusion potential to the electrode potential or to ion exchange phenomena [24, 25], and its real source is being further investigated.

Regarding the effect of the ionophore concentration in the membrane, the slope of the potentiometric calibration curve increases and the detection limit decreases with the increasing ionophore concentration for membranes containing ionophore 1 (Figure 8b) due to its limited lipophilicity (log K<sub>p</sub>(CHCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O)=3.5 [13]), while the slope did not change in any significant amount for membranes with ionophore 2 (Figure 8c, log K<sub>p</sub>(CHCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O)>5 [13]), though the detection limit worsens to some extent as the ionophore 2 concentration increases.

### 3.6 Selectivity

The potentiometric selectivity coefficients, K<sub>pot</sub>, calculated by the fixed interference method (FIM) are listed in Table 3. They show that there is an acceptable discrimination of divalent ions against the primary ion for electrodes based on both ionophores 1 and 2. For monovalent ions such as Ag<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> and NH<sub>4</sub><sup>+</sup> their selectivity coeffi-

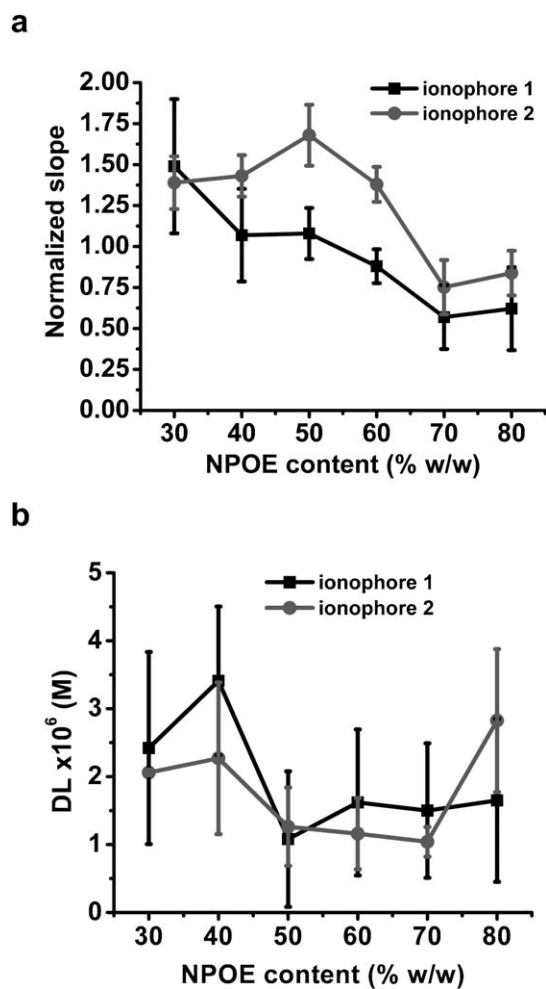


Fig. 6. a) Normalized slope ( $j$  slope  $j/30$  mV/decade) for SCISE prepared with ionophores 1 and 2. b) Detection limits for SCISE prepared with ionophores 1 and 2. Membrane composition (w/w): NPOE variable, NaTPB 1%, PVC to complete 100%,  $R=7$ ; membrane thickness 30 mm.

cients are much higher, with the strongest interference coming from the  $\text{Ag}^+$  ion. This fact is probably due not only to the electrostatic interaction of those monovalent ions with the tetraphenylborate anion in the selective membrane, but also to a certain affinity of the ionophores for these cations, since the potentiometric selectivity coefficients determined using ionophore 2 are somewhat larger than those calculated for membranes based on ionophore 1. The electrodes used to obtain these coefficients had the following compositions (w/w): PVC 33%, NPOE 66%, NaTPB 1%,  $R=1$  (ionophore 1) and PVC 39%, NPOE 60%, NaTPB 1%,  $R=4$  (ionophore 2).

#### 4 Conclusions

Only two of the three selected diazadibenzocrown ethers were useful as  $\text{Pb}^{2+}$  ionophores in SCISE with acceptable analytical performance. Failure of the compound  $N,N'$ -di(carboxymethyl)-4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-crown-

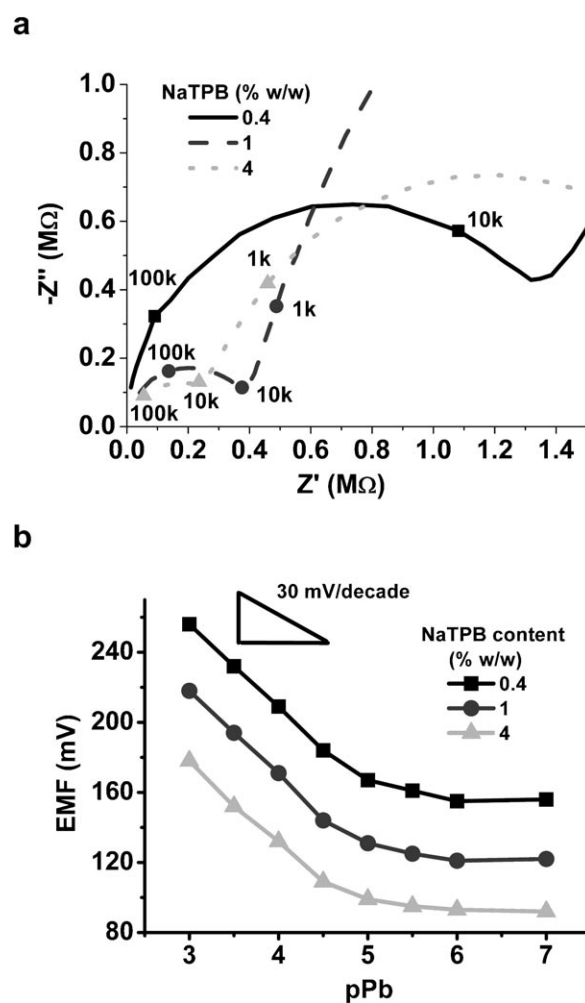


Fig. 7. Nyquist plots (a), high frequency data. Lines are nonlinear least squares simulations obtained using the equivalent circuit shown in Figure 4, while points designate frequencies in Hz for each set of experimental data) and potentiometric curves (b) for sensors with membranes based in ionophore 2 with different concentrations of NaTPB and ionophore–NaTPB molar ratio ionophore/NaTPB,  $R$ , equal to 1. Membrane thickness: 30 mm. Frequency range, 1 Hz–500 kHz;  $E_{\text{dc}}=0$  V vs. open circuit potential; AC amplitude, 50 mV rms.

6 to act as an adequate ionophore is ascribed to its higher hydrophilicity, especially at pH values higher than 4, when the carboxylic groups exist in the ionic form.

Results from open circuit potential and impedance measurements indicate that for the unconditioned electrodes there is a definite contribution of time dependent phenomena (diffusion related) to the membrane potential, which is more pronounced for thicker (thickness  $> 100$  mm) membranes. Especially, impedance spectroscopy data show that there is a reversible transport of  $\text{Pb}^{2+}$  to and from the selective membrane that needs to be controlled in order to perform potentiometric determinations under steady state conditions thus avoiding transient responses. The absolute potential values in sample solutions show a directly proportional relationship with the bulk resistance of the selective membrane, and both the dielec-

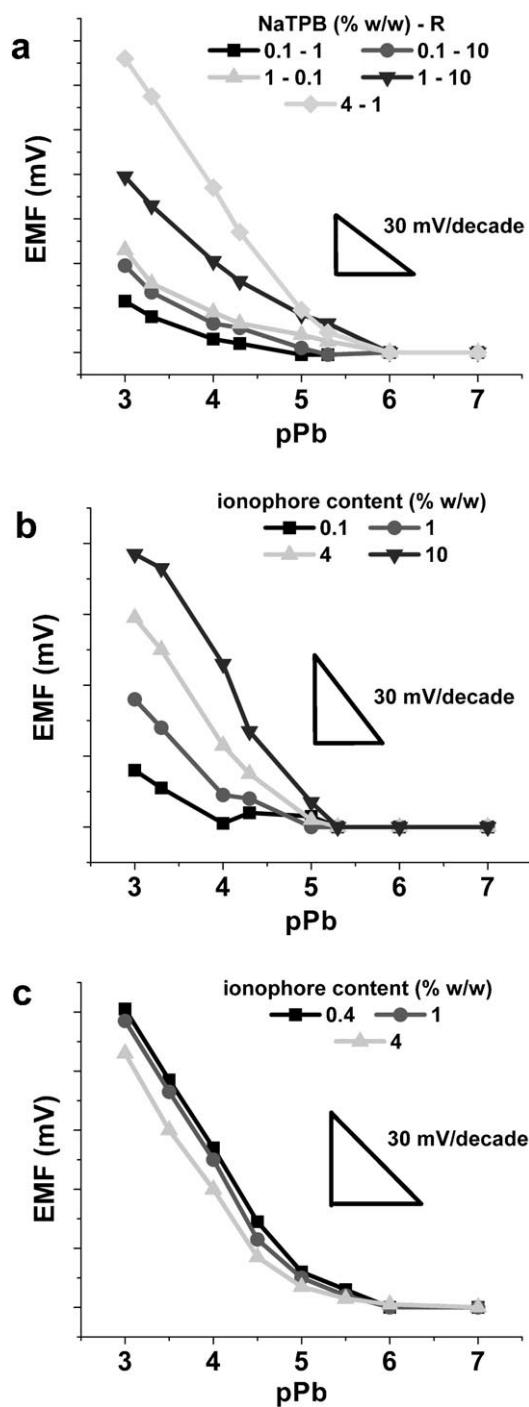


Fig. 8. a) Calibration curves for SCISE with different amounts of NaTPB (%w/w) and ionophore 1-NaTPB molar ratios (R); b) Effect of ionophore 1 content on the potentiometric calibration curves while keeping  $R=1$  for  $Pb^{2+}$  SCISE; c) Effect of ionophore 2 content on the potentiometric calibration curves while keeping  $R=1$  for  $Pb^{2+}$  SCISE. Lines are for visual aid only. Membrane composition and thickness for SCISE with ionophore 1: PVC 33%, NPOE 66%, 30 mm. Membrane composition and thickness for SCISE with ionophore 2: PVC 39%, NPOE 60%, 30 mm.

tric constant of the plasticizer and the contents of ion exchanger in the selective membrane have a significant

Table 3. Potentiometric selectivity coefficients ( $K_{pot}$ ) for sensors based on ionophores 1 and 2. Values were calculated accordingly to the fixed interference method (FIM). The concentration of interferent ions used in each case is also included.

Ion	$C_{ion}$ (M)	$K_{pot}$	
		Ionophore 1	Ionophore 2
$Mg^{2+}$	$10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$
$Cd^{2+}$	$10^{-3}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$
$Ca^{2+}$	$10^{-2}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$	$4.1 \cdot 10^{-1}$
$Na^{+}$	$10^{-1}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$6.9 \cdot 10^{-4}$
$K^{+}$	$10^{-3}$	1.5	3.1
$NH_4^{+}$	$10^{-3}$	2.76	11.2
$Ag^{+}$	$10^{-4}$	129	> 100 [a]
$H^{+}$	pH 4	> 100 [a]	> 100 [a]

[a] This value could not be determined accurately

effect on it. Finally, the use of an intermediate POT layer between the solid contact (Au electrode) and the selective membrane (plasticized PVC) resulted in improved response and reproducibility. This effect will be addressed more carefully within our systems in the next future.

#### Acknowledgements

GCO thanks Universidad del Cauca, Colciencias (Colombia) and Laspau for a scholarship to carry out his doctoral studies. JCA acknowledges Dra. Josefina de Gyves (Facultad de Química, UNAM) and Dr. Ignacio González (UAM-Iztapalapa) for assisting this work with some of the instrumentation used, and Project IN-204608 (PAPIIT, UNAM) for financial support.

#### References

- [1] R. Cattrell, H. Freiser, *Anal. Chem.* 1971, 43, 1905.
- [2] M. Vamvakaki, N. A. Chaniotakis, *Anal. Chim. Acta* 1996, 320, 53.
- [3] E. Lindner, R. E. Gyurcsanyi, *J. Solid State Electrochem.* 2009, 13, 51.
- [4] J.-P. Veder, R. De Marco, G. Clarke, R. Chester, A. Nelson, K. Prince, E. Pretsch, E. Bakker, *Anal. Chem.* 2008, 80, 6731.
- [5] J. Bobacka, *Anal. Chem.* 1999, 71, 4932.
- [6] E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Talanta* 2004, 63, 3.
- [7] J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, *Chem. Rev.* 2008, 108, 329.
- [8] T. Sokalski, T. Zwickl, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chem.* 1999, 71, 1204.
- [9] A. Shvarev, E. Bakker, *Anal. Chem.* 2003, 75, 4541.
- [10] E. Bakker, P. Buhlmann, E. Pretsch, *Electroanalysis* 1999, 11, 915.
- [11] A. Ceresa, T. Sokalski, E. Pretsch, *J. Electroanal. Chem.* 2001, 501, 70.
- [12] G. Cuervo-Ochoa, J. C. Aguilar-Cordero, *ECS Trans.* 2010, 29, 361.
- [13] J. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, R. Bartsch, M. Kim, *Talanta* 2001, 54, 1195.
- [14] J. C. Aguilar, S. Berns, P. Gómez-Tagle, R. A. Bartsch, J. de Gyves, *J. Chem. Cryst.* 2006, 36, 473.

- [15] J. Sutter, A. Radu, S. Peper, E. Bakker, E. Pretsch, *Anal. Chim. Acta* 2004, 523, 53.
- [16] J. Bobacka, T. Lindfors, M. McCarrick, A. Ivaska, A. Lew- enstam, *Anal. Chem.* 1995, 67, 3819.
- [17] C. Gabriell, P. Hemery, P. Letellier, M. Masure, H. Perrot, M.-I. Rahmi, M. Turmine, *J. Electroanal. Chem.* 2004, 570, 275.
- [18] C. Gabrielli, P. Hemery, P. Letellier, M. Masure, H. Perrot, M.-I. Rahmi, M. Turmine, *J. Electroanal. Chem.* 2004, 570, 291.
- [19] A. Lisowska-Oleksiak, U. Lesinska, A. P. Nowak, M. Bo- chenska, *Electrochim. Acta* 2006, 51, 2120. *Anal. Chem.* 1986, 58, 2735.
- [20] G. Horvai, E. Graf, K. Toth, E. Pungor, R. P. Buck,
- [21] K. Toth, E. Graf, G. Horvai, E. Pungor, R. P. Buck, *Anal. Chem.* 1986, 58, 2741.
- [22] Y.-K. Lee, S. K. Rhim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 1989, 10, 485.
- [23] A. Michalska, M. Wojciechowski, E. Bulska, K. Maksymiuk, *Electroanalysis* 2009, 21, 1931.
- [24] P. Lingenfelter, I. Bedlechowicz-Sliwakowska, T. Sokalski, M. Maj-Zurawska, A. Lewenstam, *Anal. Chem.* 2006, 78, 6783.
- [25] S. Amemiya, P. B hlmann, K. Odashima, *Anal. Chem.* 2003, 75, 3329.



# Effect of Membrane Composition and Thickness on the Behavior of Solid Contact Ion Selective Electrodes for Pb<sup>2+</sup> Using a Diazadibenzo-18-crown-6 Ether as Ionophore

G. Cuervo Ochoa<sup>a,b</sup>, J.C. Aguilar Cordero<sup>a\*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Química Analítica, Facultad de Química, UNAM  
México, D.F, 04510, México.

<sup>b</sup>Departamento de Química Universidad del Cauca  
Calle 5 No. 4-70 Popayán – Colombia.

\*Contact E-mail: [julioca@unam.mx](mailto:julioca@unam.mx)

## Abstract

Several solid contact ion selective electrodes (SC-ISE) for Pb<sup>2+</sup> based on a diazadibenzo-18-crown-6 ether as the ionophore were constructed with varying membrane composition and thicknesses in order to study the effect of those given variables on the potentiometric behavior of the sensor. Thus, the potentiometric response of the electrodes was investigated with changing content of ionophore, plasticizer, ion-exchanger as well as changing the pH of the sample solutions. The corresponding analytical figures of merit, i.e. slope, detection limit, linear range and potentiometric selectivity coefficient ( $k_{pot}$ ), were determined.

## Introduction

Since the early seventies of the twentieth century, following the seminal contribution by Cattrall and Freiser on the so-called *coated wire electrodes*, CWE (1), several authors have developed a large variety of solid contact ion selective electrodes (SC-ISE) as potentiometric sensors to determine a number of both inorganic and organic species, mostly in aqueous systems. The detection limit of these devices can reach values of the order of 10<sup>-7</sup> M (2), very similar to those found for the traditional, “liquid contact” ion selective electrodes (ISE). Different research groups have been devoted to study the dependence of the potentiometric response of the traditional ISE on membrane composition, studying, among other effects, the one due to the content of plasticizer (3) and ion-exchanger (4-6) on the sensor response, as well as the influence of the conditioning time and the thickness of the selective membrane on the ISE behavior (7). However, there are only a few studies focused on studying these same issues in the case of SC-ISE, although significant differences have been found in the behavior of both types of selective electrodes. Regarding the ISE it is well known that detection limits of the order of 10<sup>-12</sup> M (8) can be attained by careful control of the primary ion activity in the internal solution of the electrode. In the case of the SC-ISE the same achievement has been elusive, and detection limits lower than 10<sup>-7</sup> M are really hard to reach, in part because to this point it has not been conclusively established how the potential difference is generated across the membrane. Evidently, the presence of the solid contact instead of an internal reference solution implies that there are different phenomena involved in the transduction process of both types of selective electrodes. For that reason, it is very important to understand the role played by every one of the different components of the

SC-ISE and its effects on the potentiometric response of these sensors. In this paper we study the effect of varying the thickness and composition of the selective membrane on the behavior of a solid contact ion selective electrode for  $\text{Pb}^{2+}$  using a polymeric selective membrane based on the neutral ionophore 4,10-diazo-2,3,11,12-dibenzo-18-crown-6, which was previously employed by Zolotov *et al.* (9) for the construction of a traditional ISE with acceptable results in terms of its performance.

## Methodology

### Preparation of the electrodes

The construction of the SC-ISE started by mixing the appropriate amounts of solutions of the components of the selective membrane. Polyvinyl chloride (PVC, Aldrich) was used as the polymeric support, o-nitrophenyl octyl ether (NPOE, Sigma) was the plasticizer, sodium tetraphenylborate (NaTPB Aldrich) was the ion-exchanger and 4,10-diazo-2,3,11,12-dibenzo-18-crown-6 (previously synthesized in our laboratories (10)) was used as the ionophore. The chemical structure and composition of the ionophore were confirmed by conventional spectroscopic methods. All the components were dissolved in tetrahydrofuran (THF, Aldrich). The analyte solutions were prepared from lead nitrate ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  99%, Sigma) dissolved in deionized water (18.2 M $\Omega$  cm).

The selective membrane cocktail was carefully deposited in different amounts on top of gold substrates (2 mm diameter disks, CH Instruments, Austin, TX) to determine the effect of membrane thickness on the sensor response. This system was kept at rest for 12 hours to allow for the complete evaporation of the solvent, therefore obtaining the selective membrane.

### Experimentation

To determine the effect of membrane composition on the sensor behavior, membranes with different amounts of NPOE (30-80% weight) and PVC (29-69% weight) were prepared. After establishing the appropriate percentages of polymer and plasticizer membranes were produced with different proportions of TPB (0.1, 1.0, 4 and 10%) and with different ionophore-TPB molar ratio values (0.1, 1.0, 4.0 and 10.0). The potentiometric response of the sensors was performed by determining the open circuit potential of a three-electrode cell (with the SC-ISE as the working electrode, a Ag/AgCl electrode as the reference one and a Pt wire as the counter electrode) in different  $\text{Pb}^{2+}$  solutions at the same pH and ionic strength with concentrations from  $10^{-10}$  to  $10^{-3}$  M, using a CH Instruments 900B potentiostat. From the potential values thus measured, the corresponding potentiometric calibration curves were constructed. The analytical figures of merit for each electrode were extracted from these curves. Sensor performance was evaluated in terms of their detection limit, its sensitivity, as well as from the extension of its linear range (in the semilogarithmic form E vs.  $-\log(a_{\text{Pb}})$ ). In order to evaluate the selectivity of the sensor, the responses of the best electrodes to  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions were evaluated, determining in each case the potentiometric selectivity coefficient according to the fixed interference method (11).

## Results and Discussion

### Response time and construction of the potentiometric calibration curves

Following the preparation steps for the SC-ISE described under the experimental section, selective membranes with excellent adherence to the gold substrates were obtained, ensuring an adequately long lifetime of sensor. From the potentiometric measurements performed and the resultant potential vs. time curves, it is apparent that the sensor response time is on the average close to 3 minutes (data not shown), provided that the sensor had been previously conditioned in a concentrated solution of analyte (ca.  $10^{-3}$  M). This response time is the time where the time variation of potential becomes lesser than  $0.5 \text{ mV} / \text{min}$ . It was also found that the avoidance of the SC-ISE conditioning step increases the sensor response time up to 30 minutes. Therefore, the calibration curves were constructed using data obtained past the response time (Figure 1). These calibration curves were used to estimate the analytical figures of merit such as the slope and detection limit for each SC-ISE tested. The lowest DL value determined was  $10^{-6}$  M.

### Effect of membrane thickness on the potentiometric response

For membranes with different thicknesses it was found that there is a directly proportional dependency of the slope of the linear region of the calibration curves with respect to that parameter. The measured slope values are recorded in Table I. Thicker membranes generate super-Nernstian responses, while, thinner membranes generate responses closer to expected value of Nernstian slope ( $29 \text{ mV}/\text{dec}$ ). This result suggests that the potentiometric response of the SC-ISE is greatly influenced by diffusive factors.

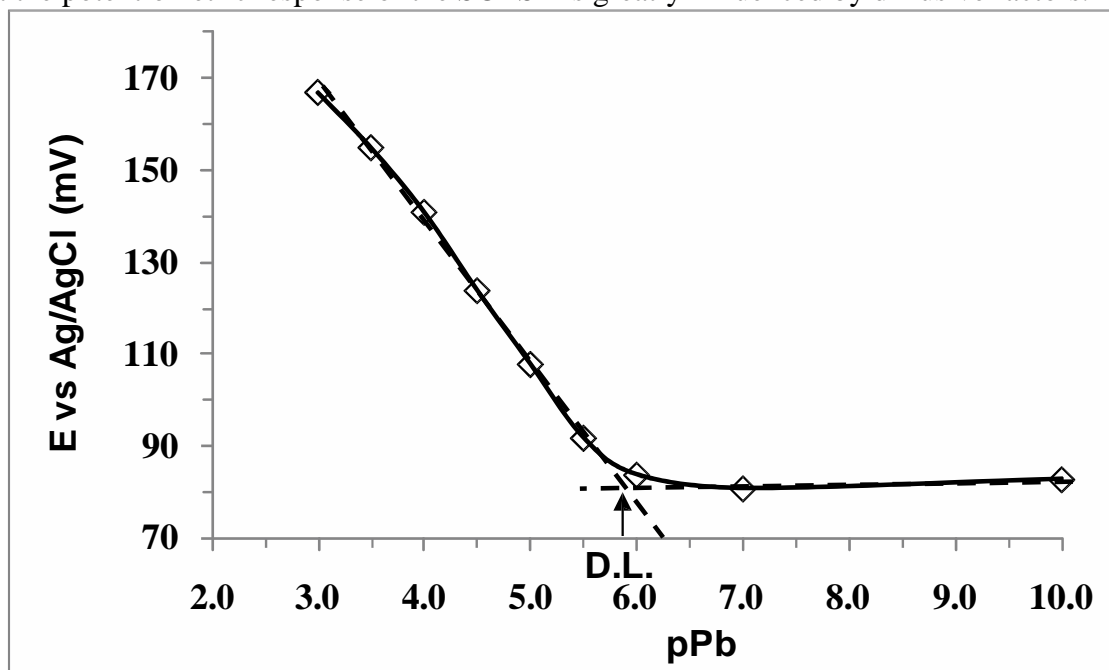


Figure 1. Potentiometric calibration curve for  $\text{Pb}^{2+}$  in aqueous solution a typical  $\text{Pb}^{2+}$  SC-ISE, showing the procedure used for the determination of the detection limit.

**TABLE I.** Slope and detection limit values (corresponding standard deviation in parentheses) for SC-ISE with membranes of different thicknesses.

<b>Membrane thickness (<math>\mu\text{m}</math>)</b>	<b>20</b>	<b>50</b>	<b>70</b>	<b>100</b>
<b>Slope (mV/decade)</b>	-28.5 ( $\pm 1.0$ )	-40.3 ( $\pm 4.4$ )	-48.7 ( $\pm 1.0$ )	-52.0 ( $\pm 1.8$ )
<b><math>r^2</math></b>	0.989	0.999	0.995	0.994
<b>DL (<math>\text{mol dm}^{-3}</math>)</b>	$10^{-5.9}$ ( $\pm 10^{-6.7}$ )	$10^{-5.4}$ ( $\pm 10^{-6.1}$ )	$10^{-5.3}$ ( $\pm 10^{-5.8}$ )	$10^{-5.0}$ ( $\pm 10^{-5.7}$ )

The detection limits are also gradually improved as the thickness of the selective membrane decreases down to 20  $\mu\text{m}$ , and membranes thinner than this were hard to prepare under the experimental conditions. An important feature which also depends strongly on the variation of selective membrane thickness is the response time of selective electrode. The conditioning time that thicker membranes need to spend immersed in a concentrated solution of the analyte (1 mM  $\text{Pb}^{2+}$ ) to stabilize its potential before starting the open circuit potential measurements is, on the average, twice the one needed for the thinnest membranes, the latter being two hours. This indicates that in SC-ISE, the stabilization of the open circuit potential is a process that requires a proper charge distribution inside the selective membrane.

#### Effect of plasticizer content on the electrode response

The influence of the amount of plasticizer contained in the selective membrane on the potentiometric response of the SC-ISE is shown in Fig 2. The contents of plasticizer in the selective membrane had a significant effect on the slope of the linear region of the potentiometric calibration curves: at high percentages of NPOE, sub-Nernstian slope values (average 24 mV/dec) are estimated, while membranes with low percentages of NPOE generate super-Nernstian slopes (average 35 mV/dec). This suggests that high levels of plasticizer facilitate the mobility of ionic species, allowing it to be similar for all ions inside the membrane. Meanwhile, the membranes with lower plasticizer content generate differences in the ion mobilities that help to discriminate between different ions since in this case the diffusion potential is a determining factor in the value of measured potential. Therefore, in the SC-ISE prepared, it is possible to modulate the sensitivity of electrode by the careful control of the thickness, resistance and dielectric constant of the selective membrane.

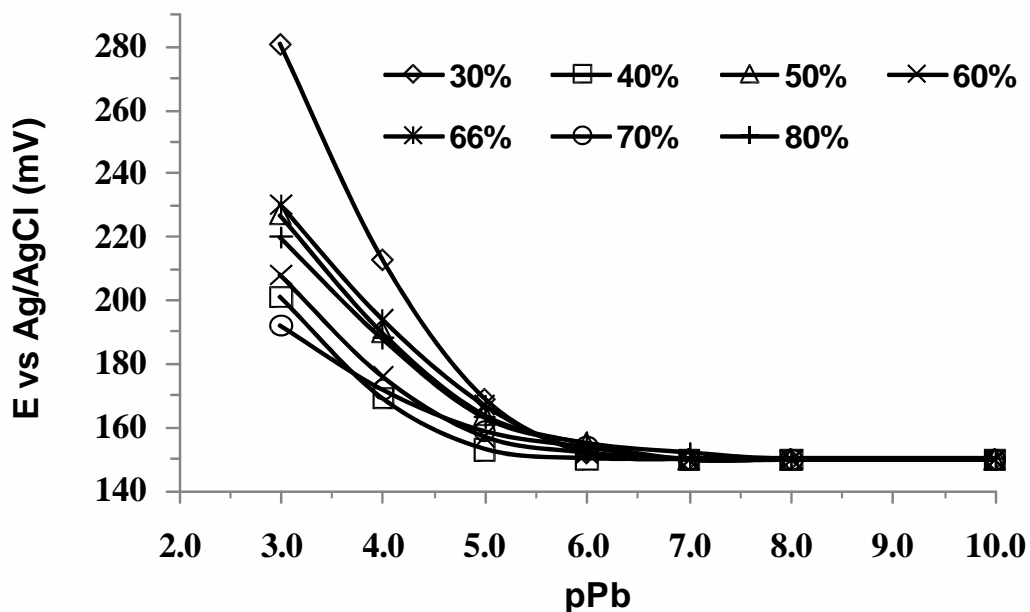


Figure 2. Potentiometric calibration curves for  $\text{Pb}^{2+}$  SC-ISE with membranes with varying concentrations of NPOE.

Effect of the contents of ion-exchanger (TPB) in the membrane.

The increasing contents of both the ion-exchanger and the selective ionophore in the selective membrane caused an enhancement in the slope value of linear region in the potentiometric calibration curve. Higher slope values (39 and 47 mV/dec) were obtained with high percentages of TPB (1 and 4% weight respectively), while sub-Nernstian values (16 mV/dec) were obtained using low TPB percentages. Thus, the concentration of the ion-exchanger has a major influence on the sensitivity of the SC-ISE. Figure 3 shows the variation of the slope of the potentiometric curves with changes in TPB membrane concentration maintaining an ionophore-TPB molar ratio equal to 1.

The slope value of the potentiometric calibration curves also increases as the ionophore-TPB molar ratio increases while fixing the concentration of TPB (figure 4), although to a lesser extent than the one observed as the concentration of Na-TPB was increased (figure 3). This result may indicate that even in presence of a neutral ionophore capable of forming a complex with the  $\text{Pb}^{2+}$  ion, the electrostatic interactions (i.e. ion pair formation) have an important contribution to the performance of the SC-ISE.

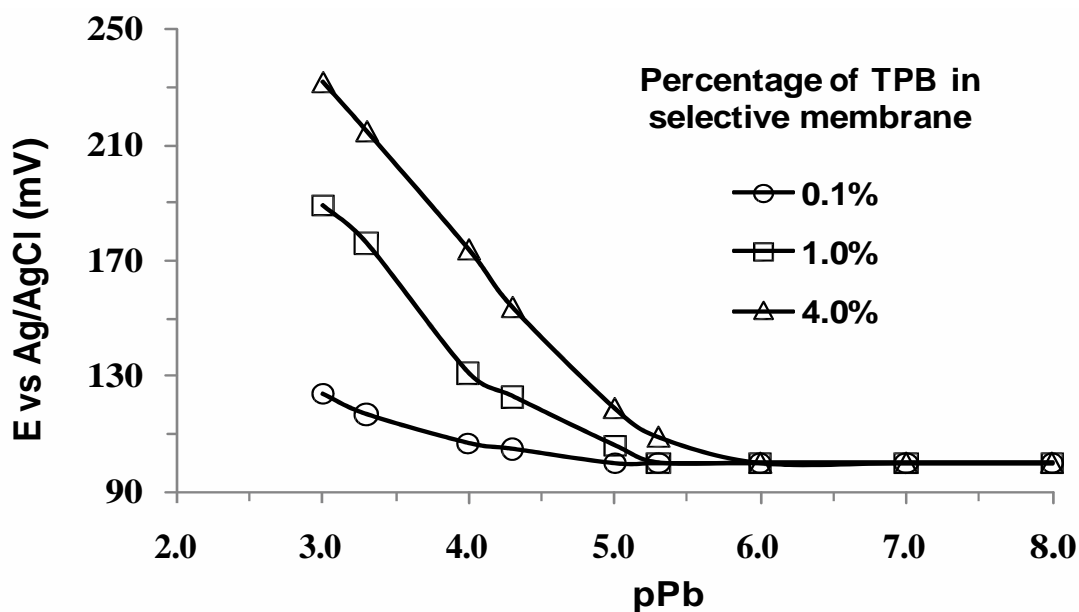


Figure 3. Potentiometric calibration curves for  $Pb^{2+}$  SC-ISE with membranes having different concentrations of TPB. In all cases, the ionophore-TPB molar ratio was equal to 1.

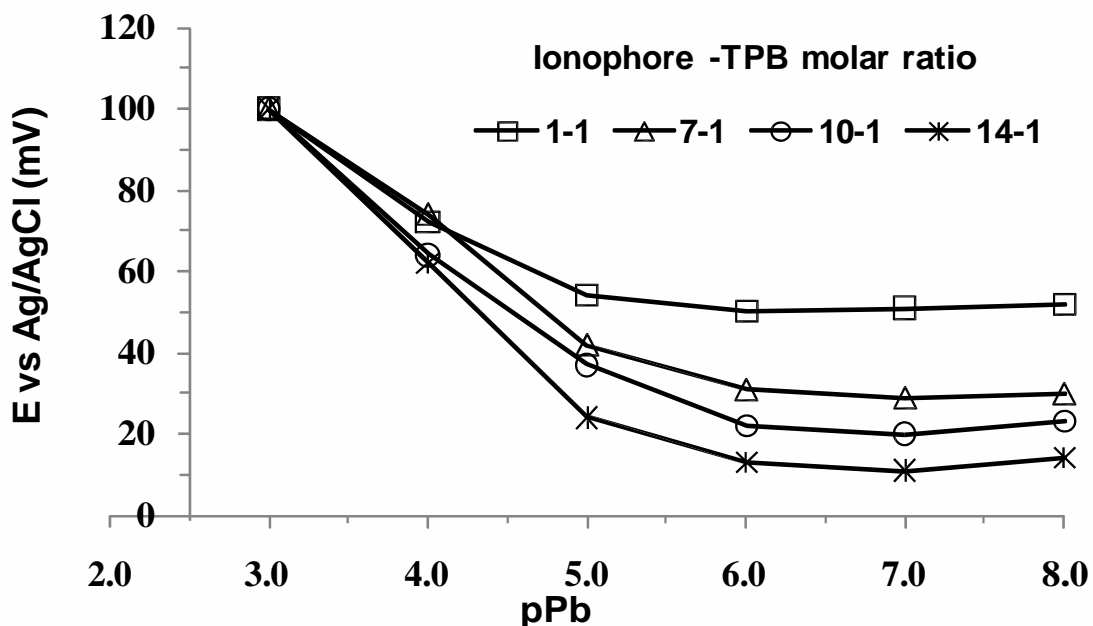


Figure 4. Potentiometric curves for  $Pb^{2+}$  sensors with 1% of TPB inside selective membrane and different ionophore-TPB molar ratios.

#### Effect of the pH value of the aqueous samples

Open circuit potential measurements of  $Pb^{2+}$  solutions at different pH values generated the potentiometric calibration curves shown in Figure 5. At pH = 4.0 the detection limit is quite high (ca.  $10^{-4}$  M), and the linear range is of only one order of magnitude. This can be attributed to the relatively high concentration of hydronium ion, since at this pH value the ionophore is protonated at the membrane-solution interphase,

according to its previously estimated  $pK_a$  values (10). A clear improvement of the electrode performance is observed at pH 5.0, where the detection limit is  $1.3 \times 10^{-6}$  M with a sub-Nernstian slope (ca. 16 mV/dec). At pH values of 6.0 and 7.0 calibration curves are obtained with detection limits of ca.  $10^{-6}$  M with a slightly sub-Nernstian slope (22 mV/dec) for pH 6.0 and Nernstian slope (29 mV/dec) for pH 7.0. At pH values of 8.0 and 9.0 poor detection limits (close to  $10^{-4}$  M) were obtained together with super-Nernstian slopes. At these pH values, lead(II) can exist as the hydrolyzed cation ( $Pb(OH)^+$ ) and it is very likely that the selective electrodes could sense both this univalent cation as well as the  $Pb^{2+}$  species.

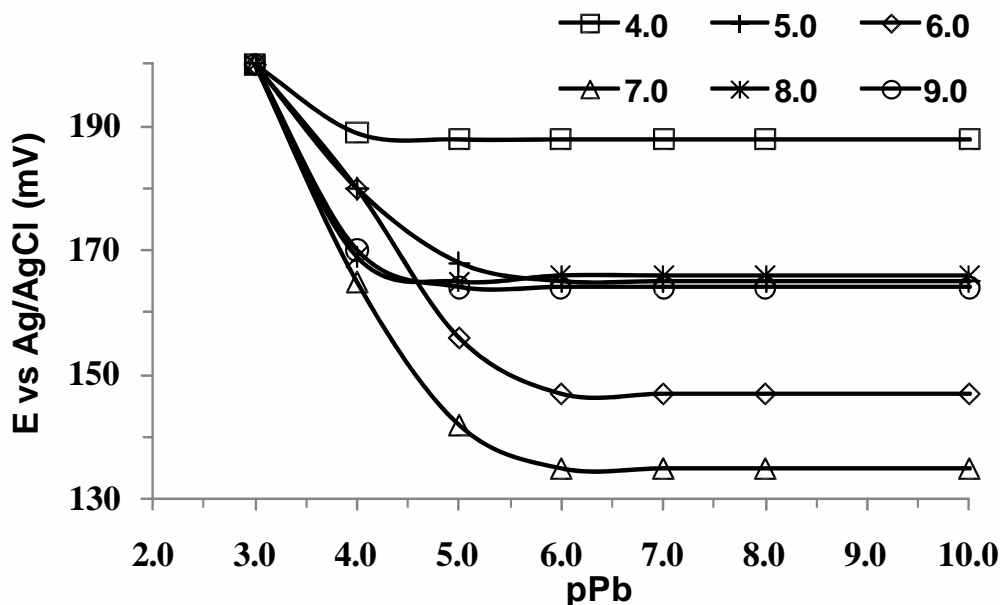


Figure 5. Potentiometric calibration curves for  $Pb^{2+}$  sensors at different sample pH values.

### Interferences

Table II shows the values of the potentiometric selectivity coefficients ( $k_{pot}$ ) of the SC-ISE selected for  $Pb^{2+}$  over  $NH_4^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  and  $K^+$ . The ions  $K^+$  and  $NH_4^+$  are important interferences, perhaps due to mainly electrostatic interactions, but in the case of potassium ion may be an interaction with the ionophore due to complementarily of ionic radii and the cavity of the macrocycle, whereas  $Mg^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  do not represent a significant interference for  $Pb^{2+}$ .

**TABLE II.** Values of the potentiometric selectivity coefficients ( $k_{pot}$ ) for  $Pb^{2+}$  over different ions. These values were determined according to the fixed interference method, FIM.

Ion	$k_{pot}$
$Mg^{2+}$	$2.07 \times 10^{-4}$
$Ca^{2+}$	$1.37 \times 10^{-2}$
$K^+$	1.47
$NH_4^+$	2.76

## Conclusions

A potentiometric sensor for  $Pb^{2+}$  with acceptable analytical performance whose sensitivity can be controlled through the variation of the composition and thickness of selective membrane was obtained. The lowest detection limit observed for the  $Pb^{2+}$  ion was  $10^{-6}$  M. The response of sensors with membranes of different thicknesses suggests a large contribution of the diffusion potential to the overall membrane potential greater than the one observed in conventional ISE. The contents of plasticizer and ion exchanger inside the selective membranes determines to a large extent the value of the slope of the potentiometric calibration curves as well as the sensitivity of the SC-ISE. The selectivity obtained is acceptable when considering divalent ions such as  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ , but the SC-ISE prepared show serious interferences from monovalent  $NH_4^+$  and  $K^+$  ions, mainly due to electrostatic interactions between these cations and the hydrophobic ion-exchanger.

## Acknowledgments

This work was done under the project IN204608 (PAPIIT, UNAM). The authors would like to thank Dr. Ignacio González Martínez (UAM-Iztapalapa) for facilitating some of the instrumentation used and to COLCIENCIAS-LASPAU for financial support of doctoral studies (GCO).

## References

1. R. Cattrall, and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **43**, 1905 (1971).
2. A. Michalska, J. Dumaska, and K. Maksymiuk, *Anal. Chem.*, **75**, 4964, (2003).
3. I. Bedlechowicz, M. Maj-Zurawska, T. Sokalski and A. Hulanicki, *J. Electroanal. Chem.*, **537**, 111 (2002).
4. O. Petrukhin, A. Kharitonov, E. Frakiisky, Y. Urusov, A. Zhukov, A. Shipway and V. Baulin, *Sensor Actuat B-Chem*, **76**, 653 (2001).
5. K. Gupta and M. D'Arc, *Talanta*, **52**, 1087 (2000).
6. A. Ceresa, T Sokalski and E. Pretsch, *J. Electroanal. Chem.*, **501**, 70 (2001).
7. A. Konopka, T. Sokalski, A. Lewenstam and M. Maj-Zurawska, *Electroanalysis* **18**, 2232 (2006).
8. T. Sokalski, A. Ceresa, T. Zwickl and E. Pretsch, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 11347 (1997).
9. E.A. Novikov, L.K. Shpigun and Yu. A. Zolotov, *Zh. Anal. Khim.*, **42**, 885 (1987).
10. J. Aguilar, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, R. Bartsch and M. Kim. *Talanta*, **54**, 1195 (2001).
11. Y. Umezawa, K. Umezawa and H. Sato, *Pure & Appl. Chem.*, **67**, 507 (1995).



- JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY >
- ELECTROCHEMICAL AND SOLID-STATE LETTERS >
- ECS TRANSACTIONS >
- MEETING ABSTRACTS >
- INTERFACE >
- HISTORY CENTER
- HANDSCRIPT SUBMISSIONS
- ECS BOOKSTORE
- SUBSCRIPTION INFORMATION
- COPYRIGHT REQUESTS
- ADVERTISING OPPORTUNITIES

**ECS Info**

- Support the Future
- Renew Now
- Join Now
- Membership
- Career Center
- Technical Interest Areas and Divisions
- Sections
- Governance and Committees
- Resource Links

▲HITS NEW SEARCH SEARCH HELP

ECS Trans. / Volume 29 / Issue 1 / Physical and Analytical Electrochemistry

You are logged in.

**Effect of Membrane Composition and Thickness on the Behavior of Solid Contact Ion Selective Electrodes for Pb<sup>2+</sup> using a Diazadibenzo-18-Crown-6 Ether as Ionophore**

pp. 361-368

**25th Meeting of The Mexican Electrochemical Society and 3rd Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society**

Volume 29, Issue 1 - May 30 - June 4, 2010 , Zacatecas, Mexico

**MES 25: Electrochemistry for Alternative Energy Sources and Environmental Improvement**

Editor(s): M. Palomar-Pardavé, I. González, M. Romero-Romo, S. Durón-Torres, T. Montiel-Santillán, I. Escalante-García

**ABSTRACT**

**Germán Cuervo-Ochoa and Julio C. Aguilar-Cordero**  
*UNAM*

FULL TEXT OPTIONS



Several solid contact ion selective electrodes (SC-ISE) for Pb<sup>2+</sup> based on a diazadibenzo-18-crown-6 ether as the ionophore were constructed with varying membrane composition and thicknesses in order to study the effect of those given variables on the potentiometric behavior of the sensor. Thus, the potentiometric response of the electrodes was investigated with changing content of ionophore, plasticizer, ion-exchanger as well as changing the pH of the sample solutions. The corresponding analytical figures of merit, i.e. slope, detection limit, linear range and potentiometric selectivity coefficient (*k<sub>pot</sub>*), were determined.

- Connotea
- CiteULike
- del.icio.us
- BibSonomy

- DOWNLOAD CITATION
- MySCITATION
- EMAIL ABSTRACT
- ERRATUM ALERT
- RESEARCH TOOLKIT
- BLOG THIS ARTICLE
- PRINTER FRIENDLY

©2010 COPYRIGHT ECS - The Electrochemical Society

**Permalink:** <http://dx.doi.org/10.1149/1.3532332>

**PUBLICATION INFORMATION**



## American Chemical Society

Department of Meetings and Expositions

1155 SIXTEENTH STREET, N.W.  
WASHINGTON, D.C. 20036  
Tel: (202) 872-4600  
E-Mail: [nationalmeetings@acs.org](mailto:nationalmeetings@acs.org)  
URL: <http://acs.org/meetings>

September 13, 2010

Dear Germán Cuervo,

Thank you for submitting a scientific paper for the 241st ACS National Meeting & Exposition.

More than 12,000 attendees from all chemistry disciplines are expected to attend this five-day scientific meeting which will be held on March 27-31, 2011 in Anaheim, California. Each national meeting is announced to the scientific community through publication of the call for papers and the technical program inside the Society's official publication, Chemical & Engineering News (C&EN). Additional meeting information can be found at <http://www.acs.org/anaheim2011>.

### **Verification of Paper Acceptance**

According to our records in the Program and Abstract Creation System (PACS), the following abstract has been accepted for presentation at the meeting:

Thickness and composition effects on the potentiometric response of solid contact ion selective electrodes for  $Pb^{2+}$  based on plasticized membranes containing 4,10-diazadibenzo-18-crown-6 as the ionophore

Division: ANYL: Division of Analytical Chemistry

Session: General Posters

### **Registration & Housing**

All attendees, including speakers and poster presenters, at ACS national meetings must register for the meeting in order to participate in the technical programs and meeting events. Sponsored speakers should contact the symposium organizer or division program chair to clarify the terms of their invitation and to determine who will complete the speakers registration. Attendees must display their badges at all times in order to be admitted to official ACS sessions and events.

You can reserve a hotel room at an official ACS hotel and register for the meeting at <http://www.acs.org/anaheim2011>. Registering before the early registration deadline allows you to take advantage of the lowest registration fees. Hotel rooms at the discounted ACS rates sell out very quickly, so do not wait to reserve your room.

### **Cancellations & Withdrawals**

If you are unable to attend the meeting to make your presentation, it is important that you inform the program chair that you must withdraw from the meeting. If you have already registered or booked your hotel room before you find out you cannot attend, you should visit the meetings website to read the cancellation policy for registration and housing.

### **International Presenters and Visa Support**

General information about the US Visa Process, the Visa Waiver program, and What to Do in the Event of Visa Problems can be found on the ACS website at <http://www.acs.org/international>.

Citizens of certain countries may be eligible to travel to the 2011 ACS National Meeting under the Visa Waiver Program (VWP). PLEASE NOTE: Every visitor traveling under the VWP must now register under the Electronic System for Travel Authorization (ESTA) 72 hours in advance of travel. Please visit the US State Department Website ([http://travel.state.gov/visa/temp/without/without\\_1990.html](http://travel.state.gov/visa/temp/without/without_1990.html)) for more information about eligible countries and the new VWP registration procedures.

If you require a visa to travel to the 2011 ACS National Meeting in Anaheim, you should initiate the visa application process now. For helpful information, please visit the following website [http://travel.state.gov/visa/visa\\_1750.html](http://travel.state.gov/visa/visa_1750.html).

If your country of residence is different from your country of citizenship or birth, there may be a requirement for additional visa application processing time.

ACS offers three types of documentation for your visa application:

1. This personalized letter for meeting presenters verifies whether your scientific paper has been accepted for presentation at the national meeting through the Program and Abstract Creation System (PACS).

2. You can download a general ACS Letter of Invitation to verify the name, dates, location and purpose of the ACS national meeting at <http://www.acs.org/anaheim2011>. Personal invitations are not necessary to attend meetings of the American Chemical Society. All ACS meetings are open scientific events and welcome all persons who are interested, pay the necessary registration fee, and otherwise conform to ACS Bylaws for its meetings.

3. In December 2010, you can register for the meeting at <http://www.acs.org/anaheim2011> and bring your registration confirmation paperwork to your visa interview. Please note that ACS is not in a position to contact embassies or consulates on your behalf to intervene on visa applications. It is best to be well prepared and initiate your visa application in a timely manner. To help you in this regard, ACS provides additional meeting information, including visa application resources and Tips for International Attendees, at <http://www.acs.org/anaheim2011>.

We look forward to your participation in the 241st ACS National Meeting & Exposition.



Nancy C. Todd, CMP  
Manager, Attendee Registration  
Department of Meetings & Expositions Services  
American Chemical Society

## 241st ACS National Meeting, Anaheim, CA

**Document ID:** 21041

**Program Area:** ANYL: Division of Analytical Chemistry

**Symposium Title:** (APSTR) General Posters

**INSTITUTIONS**

1. Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Department of Analytical Chemistry, Mexico City, D.F., 04360, Mexico
2. Universidad del Cauca, Departamento de Química, Popayán, Departamento del Cauca, 190003, Colombia

**AUTHORS**

1. Julio C. Aquilar<sup>1</sup>, Dr., Fac. de Química, Universidad Autónoma de México, Departamento de Química Analítica, Laboratorio 3 C, Edificio A, Facultad de Química, Av. Universidad 3000, Col. Copilco Universidad, Coyoacán, México, D.F., 04360, Mexico , 52-55-56223753, 52-55-56162010, julioca@unam.mx
2. Germán Cuervo<sup>1,2</sup>, MSc., Fac. de Química, Universidad Autónoma de México, Departamento de Química Analítica, Laboratorio 3 C, Edificio A, Facultad de Química, Av. Universidad 3000, Col. Copilco Universidad, Coyoacán, México, D.F., 04360, Mexico , 52-55-56223753, 52-55-56162010, hrmn44@yahoo.com.mx

**Reason for Abstract Submission:** I am contributing this paper in response to the Call for Papers.

**Invitation from:** No response indicated

**Email of Inviter:** No response indicated

**Criteria are met:** Are met by at least one author

**Presenting author will register:** Yes

**Abstract will be withdrawn if author cannot attend:** Yes, I agree

**Abstract submitted only once:** Yes, I agree

**Equipment Needs:** No response indicated

**Comments to Organizers:** No response indicated

**Preferred Presentation Method:** Poster Preferred

**Should this Paper be Considered for a SCI-MIX?** No

**Student Type** No response indicated

**Title:** Open circuit potential measurements and electrochemical impedance characteristics of solid contact ion selective electrodes based on two modified 4,10-diazadibenzo-18-crown-6 ionophores

**Abstract Body:** The electrochemical response of  $Pb^{2+}$ -solid contact potentiometric electrodes (SCISE) based on plasticized PVC membranes containing the ligands 4,10-diaza-2,3,11,12-di(4-*tert*-butylbenzo)-18-crown-6 (I) and 4,10-diaza-2,3,11,12-dibenzo-18-crown-6-*N,N'*-di(methylenecarboxylic acid) (II) as

ionophores, and 2-nitrophenyloctyl ether and sodium tetraphenylborate as the corresponding plasticizer and ion exchanger was studied for different membrane compositions, gaining knowledge of the effects of varying membrane thickness and concentration of membrane components on the analytical performance figures (i.e. detection limit (DL), slope (m), linear range (LR) and response time (RT)) of these SCISE from open circuit potential (OCP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements. The use of an intermediate layer of an organic conducting polymer (v.gr. poly(3-octyl)thiophene) between the metallic substrate (gold) and the plasticized PVC selective membrane was explored. The electrodes prepared showing the best responses had typical DL, m, LR and RT values of  $10^{-6}$  M, 30 mV/dec,  $10^{-6}$  to  $10^{-2}$  M and 60 s, respectively.

**PrePrint:** No response indicated



# La Sociedad Mexicana de Electroquímica y la Universidad Autónoma de Zacatecas

Otorgan el presente  
**Reconocimiento**

A

G. Cuervo Ochoa; J. C. Aguilar Cordero

Por su participación con la *presentación* del trabajo:

**Efecto de la Variación de la Composición y del Espesor de la Membrana  
Selectiva sobre el Comportamiento de Electroodos Selectivos de  
Contacto Sólido para  $Pb^{2+}$**

En el marco de las actividades del:

**XXV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 3rd  
Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society**

Dr. Sergio Miguel Durón Torres  
Presidente del Comité Organizador

Dr. Manuel E. Palomar Pardavé  
Presidente de la SMEQ

31 de mayo – 4 de junio de 2010  
Zacatecas, México

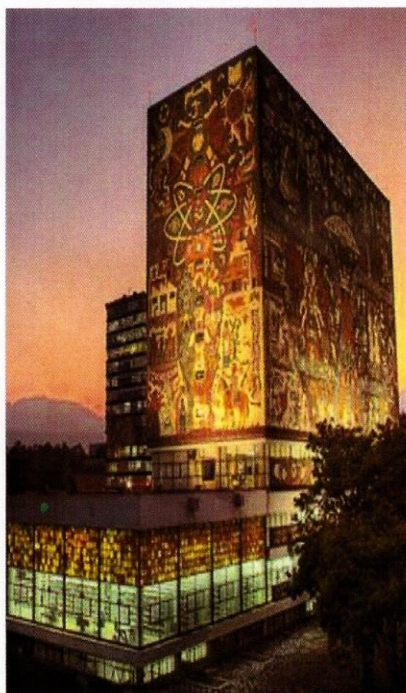


30 de mayo al 03 de junio de 2011  
Ciudad de México

*La Sociedad Mexicana de Electroquímica*

*Otorga la presente constancia a:*

*G. Cuervo Ochoa, J.C. Aguilar-Cordero*



Por su participación en el XXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y 4th Meeting of The Mexican Section of the Electrochemical Society

Con el trabajo titulado

*Fabricación de un sensor impedimétrico para la determinación de  $\text{Cu}^{2+}$  en disolución acuosa*

  
p. a.  
Dr. Manuel Palomar Pardavé  
Presidente SMEQ

  
Dr. Francisco J. Rodríguez Gómez  
Presidente del Comité organizador





La Asociación Mexicana de Química Analítica  
y la  
Universidad Autónoma de Coahuila  
Facultad de Ciencias Químicas



Otorgan la presente



# Constancia

a  
*Germán Cuervo Ochoa y Julio César Aguilar Cordero*

autores de:

*ESTUDIO Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS SELECTIVOS DE CONTACTO SÓLIDO POR  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA.*

Por haber presentado el trabajo

en el marco de las actividades científicas del *XXIV Congreso Nacional de Química Analítica*  
celebrado en Saltillo, Coahuila, del 22 al 24 de junio 2011

**Dra. Luz Elena Vera Ávila**  
Presidenta de la Asociación Mexicana de Química  
Analítica

**Dra. Araceli Peña Álvarez**  
Presidenta de la Junta de Representantes  
Comité Científico