



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ELABORACIÓN, VALIDACIÓN PARCIAL, CARACTERIZACIÓN ÓPTICA
Y ELECTROQUÍMICA DE UN ELECTRODO SELECTIVO DE IONES
SULFURO ACTIVADO A PARTIR DEL TRATAMIENTO
ELECTROQUÍMICO DE UN ALAMBRE DE PLATA.

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
LICENCIADA EN QUÍMICA INDUSTRIAL

PRESENTA:

SARA ALEJANDRA RODRÍGUEZ VICENTE

ASESORA:

DRA. MARÍA GUADALUPE PÉREZ CABALLERO

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2015



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUELLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos a comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Elaboración, validación parcial, caracterización óptica y electroquímica de un electrodo selectivo de iones sulfuro activado a partir del tratamiento electroquímico de un alambre de plata

Que presenta la pasante: Sara Alejandra Rodríguez Vicente
Con número de cuenta: 304102167 para obtener el Título de: Licenciada en Química Industrial

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 12 de septiembre de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Ma. Guadalupe Pérez Caballero	
VOCAL	M.F.Q. Graciela Martínez Cruz	
SECRETARIO	M. en C. Pablo Hernández Matamoros	
1er. SUPLENTE	Q.I. Griselda Ávila Enríquez	
2do. SUPLENTE	Q. Lidia Elena Ballesteros Hernández	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

AGRADECIMIENTOS A COLABORADORES

Agradezco el Apoyo y la Colaboración en la realización de esta tesis a:

Dra. Guadalupe Pérez Caballero por la asesoría y el apoyo incondicional durante la elaboración de esta tesis.

Dr. Ignacio González Martínez de la UAM Iztapalapa por su cooperación en el área de electroquímica y corrosión.

Dra. María Gabriela Vargas Martínez por su cooperación en el área de validación y tratamiento de datos estadísticos.

Dra. Raquel Lopez Arellano por su cooperación en el tratamiento de datos estadísticos.

M. en C. Alicia Rodríguez Pérez por el apoyo brindado en el área de electroquímica.

M. en C. Pablo Hernández Matamoros por su cooperación y apoyo en esta tesis.

Sr. Víctor Pérez Caballero por su cooperación en la manufactura de los electrodos.

Sr. Draucing Jiménez Celi por su cooperación en la manufactura de los electrodos y puentes salinos.

M. en C. Edgar Carrera Crespo de la UAM Iztapalapa por su cooperación en el área de difracción de rayos x.

DEDICATORIA Y AGRADECIMIENTOS

Este es la culminación de una etapa importante en mi vida que fue mi periodo universitario, durante este camino me he encontrado con un sinnúmero de experiencias gratas y otras no tanto. Sin embargo estas experiencias me enseñaron muchas cosas, no solo profesionalmente hablando sino también en la vida. Primero que nada a perder el miedo, confiar en mi misma y nunca rendirme ante ninguna adversidad, esto es parte de lo que nos enseña la UNAM. Tuve dos fuentes de inspiración y motivación; que fueron mis padres Noé y Piedad, a ti papá porque a pesar de no estar conmigo físicamente siempre estuviste en mi mente día a día, pensando en poder ser un poco como tú, con tu carácter y perseverancia sin detenerme ante nada. A ti mamá gracias por tu apoyo, sé que te cause muchos dolores de cabeza pero te agradezco y siempre te agradeceré por todo, siempre estuviste a mi lado cuando más te necesitaba y me dabas aliento cuando ya no podía más tú lo sabrás mejor que nadie, muchas gracias mamá. Por eso dedico la culminación de esta etapa de mi vida a ellos, a mis padres quienes han dado todo por mí y que con su amor, dedicación y valores me han llevado hasta aquí.

También agradezco mucho y dedico este espacio a mis hermanos Rosario, Graciela, Verónica, Gerardo y Juan quienes también me apoyaron y de igual manera me motivaron para seguir adelante, ya que ellos son mis ejemplos a seguir.

Dedico esta tesis a mis sobrinitos Noelia, Noé, Mariela, Jimena, Alfredo y Gerardito; esto es también por ustedes, quiero que vean en mí una posibilidad más que un ejemplo, porque quiero que sean aún mejor que yo, quiero que construyan un mejor camino que el mío... ¡sé que pueden!

Dedico esta tesis a mis amigos de la carrera de QUIMICA INDUSTRIAL GENERACION 12, Miriam, Arturo, Emilio y Victoria. Gracias por compartir este momento conmigo, fueron el mejor equipo de trabajo que pude tener, siempre juntos y con las mejores ideas para nuestros proyectos de alto riesgo.

Gracias a usted Dra. Guadalupe por todo su apoyo que me dio durante la elaboración de esta tesis fue un placer haber trabajado con usted gracias por darme esa oportunidad, sé que este trabajo fue un gran reto pero dimos el 100% para que se cumplieran la mayor parte de nuestras expectativas.

Agradezco al Sr. Víctor Pérez Caballero y al señor Draucing Jiménez Celi por su cooperación en la manufactura de los electrodos.

Gracias Dr. Ignacio por los consejos y observaciones que nos hizo cuando más problemas tuvimos durante la experimentación, gracias por su tiempo dedicado en asesorarme y colaborar en esta tesis.

Alicia Rodríguez Pérez gracias por todo el apoyo brindado y por brindarme ayuda cuando más lo necesitaba, fue un gusto enorme el haber trabajado contigo y fuiste un gran apoyo en este proyecto.

GRACIAS A LA UNAM POR PERMITIRME SER PARTE DE ELLA, Y ES PARA MI UN HONOR SER EGRESADA DE ESTA UNIVERSIDAD.

“POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPIRITU”

ÍNDICE

I.	Resumen	10
II.	Introducción	11
III.	Justificación	13
IV.	Objetivos	14
	a) Objetivos generales	14
	b) Objetivos particulares	14
V.	Hipótesis	14
	Capítulo I. Antecedentes	15
1.1	Electrodos Selectivos de Iones Sulfuro y su competitividad en la química analítica	16
1.2	Electrodos Selectivos de Iones (ESI's) a través del tiempo	16
1.3	Generalidades y fundamentos de los Electrodos Selectivos de Iones (ESI's)	17
	1.3.1 Clasificación de los Electrodos Selectivos de Iones (ESI's)	17
	1.3.2 Membranas electroquímicas	19
	1.3.3 Interfase Electrodo-Solución	20
	1.3.3.1 Modelo Helmholtz-Perrin	21
	1.3.3.2 Modelo de Chapman-Gouy (<i>Modelo de doble capa difusa</i>)	22
	1.3.3.3 Modelo de Stern	23
	1.3.3.4 Modelo de Grahame	23
	1.3.3.5 Otros modelos de Interfase Electrodo-Solución	24
	1.3.4 Termodinámica de los Electrodos Selectivos de Iones (ESI's)	24

1.3.5 Celdas Electroquímicas	25
1.4 Metodologías actuales para la elaboración de Electroodos Selectivos de Iones Sulfuro y problemáticas en su desarrollo.	26
1.5 Métodos Electroquímicos	28
1.5.1 Voltamperometría cíclica	29
1.5.2 Principios experimentales de la Voltamperometría Cíclica	31
1.6 Difracción de Rayos X (DRX)	32
1.6.1 Difractómetro de Rayos X	33
1.6.2 Cristalografía	34
1.7 Validación de métodos analíticos	36
1.7.1 Parámetros de desempeño	37
Capítulo II. Fabricación, activación y caracterización electroquímica y óptica del Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro	39
2.1 Materiales, equipo y reactivos	39
2.2 Fabricación del Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro (ESIS)	41
2.3 Activación del ESIS Fabricado	41
2.3.1 Activación por tratamiento electroquímico	42
2.3.1.1 Tratamiento a pH 14	44
2.3.1.2 Tratamiento a pH 9	45
2.4 Estudio comparativo de repetibilidad entre el tratamiento a pH 14 y 9. Selección del método óptimo a validar.	46
2.4.1 Desarrollo experimental para la construcción de Curvas de Calibración de Iones Sulfuro	46

2.4.1.1 Preparación del estándar de sulfuro	46
2.4.1.2 Estandarización	47
2.4.1.3 Preparación de la curva de calibración	49
2.4.2 Desarrollo experimental para el estudio comparativo entre el ESIS fabricado a pH 14 y 9	50
2.4.2.1 Montaje de equipo para pruebas potenciométricas	50
2.4.2.2 Pruebas potenciométricas para el estudio comparativo	51
2.5 Caracterización óptica y electroquímica de la membrana de Ag ₂ S	52
2.5.1 Caracterización óptica	52
2.5.2 Pruebas de Voltamperometría Cíclica	52
2.6 Resultados y discusión de la fabricación, activación y caracterización electroquímica y óptica del Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro (ESIS).	54
2.6.1 Fabricación y activación por tratamiento electroquímico.	54
2.6.2 Estudio comparativo del tratamiento a pH 14 y 9	56
2.6.2.1 Análisis de medias para el tratamiento electroquímico a pH 14	57
2.6.2.2 Análisis de medias para el tratamiento electroquímico a pH 9	60
2.6.2.3 Selección del método óptimo a validar.	63
2.6.3 Caracterización óptica del ESIS fabricado a pH 14 y 9	64
2.6.4 Caracterización electroquímica del ESIS fabricado a pH 14 y 9	66

Capítulo III. Pruebas de validación parcial para el método óptimo de activación del

Electrodo Selectivo de Ion Sulfuro por curvas de calibración	71
3.1 Material, equipo y reactivos para pruebas de validación	71
3.2 Desarrollo experimental para prueba de linealidad y exactitud del sistema	72
3.3 Desarrollo experimental para prueba de precisión	73
3.4 Resultados y discusión de prueba de linealidad del sistema	73
3.5 Resultados y discusión de prueba de exactitud	76
3.6 Resultados y discusión para prueba de precisión	80
Capítulo IV. Aplicación del ESIS en muestras sintéticas	81
4.1 Análisis de muestras sintéticas de S^{-2} con el ESIS fabricado	81
4.2 Resultados y discusión de la prueba de aplicación del ESIS fabricado a pH 14 en muestras sintéticas.	82
Conclusiones	86
Referencias	87
Anexos	92

I. RESUMEN

En esta tesis se presenta una propuesta para la elaboración de un Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro (ESIS); cuyo objetivo se centra en crear un equipo de análisis de bajo costo y con materiales de fácil disponibilidad. Este trabajo consta de las siguientes etapas:

- a) Fabricación del ESIS
- b) Optimización del tratamiento electroquímico para generar la membrana del ESIS
- c) Caracterización química y electroquímica de la membrana
- d) Validación parcial del método optimizado (linealidad, exactitud y precisión).

La estructura del ESIS consta de un cuerpo de vidrio, ensamblado a un alambre de plata de alta pureza el cual va soldado a un alambre de cobre y sellado por una resina epóxica. Posteriormente el electrodo es activado mediante dos tratamientos electroquímicos bajo dos condiciones diferentes. Se establecerán las condiciones óptimas del tratamiento electroquímico bajo las cuales el electrodo presente mayor reproducibilidad que estarán justificadas bajo la caracterización química y electroquímica.

Esta tesis está también enfocada a la medición de los parámetros de desempeño del electrodo bajo las condiciones de activación; es decir a su validación parcial, así mismo se dará un tratamiento de datos estadísticos con Statgraphics Centurion XV.II.

Los parámetros de desempeño del electrodo que se estudian para este electrodo son: linealidad, exactitud y precisión.

II. INTRODUCCIÓN

Los electrodos de selectividad iónica (ESI) tienen un potencial que responde selectivamente a la actividad de un ion mas no es específico para el mismo [30]. Los electrodos selectivos de iones pueden ser de dos tipos que son de membrana líquida y de membrana sólida que corresponde a una sal inorgánica que contenga al ion a analizar; esta puede estar en forma de gránulo o de cristal única del compuesto que se va a determinar.

En el caso de los electrodos selectivos de iones sulfuro son electrodos de membrana sólida, ya que presentan un recubrimiento granular que corresponde al sulfuro de plata siendo el sulfuro el ion específico a determinar con este electrodo.

Los electrodos selectivos de iones sulfuro hoy en día son de gran empleo en comparación con otro tipo de instrumentación analítica debido a su selectividad, sensibilidad a bajas concentraciones del ion, a la respuesta proporcional que genera ante la actividad del ion a medir y a la precisión que proporciona el electrodo.

Otra característica que favorece el empleo de este tipo de equipo analítico es la facilidad en la manipulación y transporte; lo cual permite hacer mediciones *in situ* evitando cualquier cambio en la constitución química de las muestras a estudiar y esto no se logra con otro tipo de análisis debido a las dificultades que se encuentran al trasladar las muestras sin cambiar su constitución química o la dificultad de trasladar el equipo a la zona de estudio lo cual muestra un gran problema. La desventaja de este tipo de electrodos recae en su costo ya que es muy elevado y en el tiempo de vida del mismo el cual es bajo.

En la actualidad se han realizado estudios acerca de la elaboración de este tipo de electrodos a nivel laboratorio mediante el empleo de material simple y de fácil disponibilidad. Este tipo de electrodos “rústicos” han sido ampliamente investigados por D. Dobenik (de la Universidad de Maribor en Eslovenia) y colaboradores [18], quienes proponen el empleo de un electrodo a base de un alambre de plata soldado a un alambre de cobre el cual es ensamblado a un tubo de vidrio con resina epóxica. El alambre de plata que sobre sale del tubo de vidrio es sometido a dos tratamientos químicos que son los más relevantes: el primero se trata de una inmersión en una solución de cloruro mercuríco (llamada etapa de activación) y la segunda etapa es llamada de sulfuración; en donde el electrodo es sumergido en una solución de sulfuro de sodio logrando así

la formación de la membrana sólida en el electrodo que corresponde a un precipitado de sulfuro de plata Ag_2S , especie que dará respuesta a iones sulfuro. También hay algunas técnicas electroquímicas propuestas para la generación de la membrana de Ag_2S como son la polarización anódica y tratamientos de electrodeposición empleando soluciones acidificadas de Na_2S [18].

Tomando en cuenta las investigaciones previas que se han realizado respecto a los ESI sulfuro en esta tesis se proponen dos métodos electroquímicos en los cuales se buscará el método que presente mejor reproducibilidad y así seleccionarlo como el método óptimo para su futura validación.

La variable principal en donde recae la respuesta del electrodo es en el pH de la solución de electrodeposición ya que de esta dependen las especies a formarse en la membrana del electrodo.

III. JUSTIFICACIÓN

En la actualidad existen diversas técnicas de análisis químico que son de gran empleo debido a sus características de: sensibilidad, selectividad, reproducibilidad, etc. Sin embargo muchas de estas técnicas son costosas tanto en la adquisición como en el mantenimiento del equipo que se emplea, la forma de operar es compleja, los muestreos pueden llegar a ser complejos ya que debido a las dimensiones de los equipos no es posible hacer muestreos *in situ*, por lo tanto las muestras sufren alteraciones debido a los protocolos de muestreo lo cual puede disminuir la credibilidad de los resultados que se obtienen. La potenciometría es una técnica analítica muy accesible en cuanto a sensibilidad, costo, mantenimiento, disponibilidad y fácil portabilidad motivos por los cuales hoy en día es una técnica muy empleada. Un punto en contra de esta técnica, está relacionado a los electrodos selectivos ya que sus costos son altos y los tiempos de vida son cortos. Este trabajo tiene como finalidad generar una nueva alternativa para construir electrodos selectivos de bajo costo y de fácil adquisición, ya que se pretende construir Electrodos selectivos de iones sulfuro con material de fácil disponibilidad, con procesos de activación relativamente sencillos. Se pretende también medir el desempeño del electrodo mediante la validación y comparación con un electrodo comercial.

IV. OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

- ❖ Construir y validar parcialmente un electrodo selectivo de iones sulfuro haciendo uso de materiales disponibles en laboratorio.

OBJETIVOS PARTICULARES

- ❖ Encontrar las condiciones óptimas para la activación del Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro (ESIS).
- ❖ Validar parcialmente el desempeño analítico del electrodo a través de curvas de calibración.
- ❖ Justificar el comportamiento del ESIS fabricado bajo dos condiciones de tratamiento por medio de una caracterización óptica y electroquímica.

V. HIPÓTESIS

- ❖ Es posible construir y validar un Electrodo Selectivo de Iones sulfuro empleando materiales disponibles en un laboratorio de investigación con la misma respuesta que ofrece un electrodo comercial.

Capítulo I: Antecedentes

1.1 Electrodo Selectivo de Iones (ESI's) y su competitividad en la química analítica

Existen en el mercado de un sin fin de equipos, para el desarrollo diversos métodos analíticos de acuerdo a la finalidad del análisis. La elección del método dependerá directamente de que éste cumpla o no con los parámetros de desempeño necesarios para la cuantificación de un determinado analito. Algunos de los criterios para la selección de una técnica analítica son:

- La especificidad de la técnica con respecto al analito
- El efecto matriz sobre el analito de interés
- Las concentraciones mínimas y máximas de operación
- Costo y tiempo del análisis

En este caso nos enfocaremos al ion sulfuro, para la cual existen diversas técnicas para su cuantificación, entre los cuales se encuentran: Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) y UV-Vis, Cromatografía de Gases, Espectroscopia de Emisión por Plasma de Acoplamiento Inductivo [49], Cromatografía Líquida de alta Eficacia (HPLC), Gravimetría [25], Turbidimetría [26], potenciometría (mediante el uso de Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro) [16].

Sin embargo, algunos de los equipos usados en estas técnicas presentan algunas desventajas tales como:

- * Alto costo, difícil adquisición y disponibilidad.
- * Mantenimiento es muy costoso el cual debe ser realizado por una persona certificada
- * Equipos muy voluminosos y de difícil movilidad. En la mayoría de los casos se deben instalar en lugares acondicionados bajo ciertos parámetros fisicoquímicos (principalmente la temperatura).

Por otra parte, una de las problemáticas que se presentan al realizar la determinaciones de Sulfuro es su reactividad, ya que es un ion que presenta fácil oxidación, se compleja rápidamente con metales; además, tiende a disminuir su pH rápidamente con el envejecimiento formando ácido sulfhídrico (H_2S) o bisulfuro (HS^-), lo cual dificulta el muestreo. También es degradado por microorganismos; para realizar este tipo de muestreos es necesario seguir ciertos protocolos, que a su vez complican su determinación [12].

En este caso, se eligió la potenciometría ya que puede ser una opción adecuada para determinar iones sulfuro, ya que es un equipo de fácil portabilidad, económico, de fácil mantenimiento, presenta una adecuada sensibilidad y alta especificidad debido al empleo de Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro. Esta técnica puede reducir los protocolos de muestreo y de esta manera alterar lo menos posible la muestra a estudiar.

Tabla 1.1. Ventajas y desventajas de los ESI's

Ventajas de los ESI's	Desventajas de los ESI's
<ul style="list-style-type: none"> • Los ESIS responden linealmente al logaritmo de la actividad del analito en un orden de magnitud de actividad de cuatro a seis • No consumen muestra • Contamina mínimamente la muestra • El tiempo de respuesta es rápido, 	<ul style="list-style-type: none"> • Raramente la precisión es mejor al 1% • Estos se pueden contaminar por el uso de proteínas o compuestos orgánicos • Algunos iones pueden envenenar e interferir el electrodo • Algunos electrodos son frágiles y tienen un tiempo de vida limitado

Para el uso de los ESI's se recomienda tener la especie libre y no complejada, ya que éstos por lo regular son sensibles al ion sulfuro. Se debe considerar la fuerza iónica ya que las mediciones que se realizan están en función a la concentración y no a la actividad del ion, como correspondería con este tipo de electrodos. Si se requiere considerar la actividad es recomendable emplear ajustadores de fuerza iónica [12, 13, 29].

1.2 Electrodo Selectivos de Iones (ESI's) a través del tiempo [4]

La potenciometría es una de las técnicas analíticas más antiguas y de mayor innovación desde su establecimiento por Nernst en 1888. Así con el paso del tiempo y la necesidad de cuantificar diversas especies químicas en la industria, se han desarrollado diversos tipos de electrodos.

El primer electrodo desarrollado fue el de hidrógeno en 1897 creado por Nernst. Sin embargo el empleo de hidrógeno lo hacía poco práctico. No fue hasta 1906 cuando Cremer desarrolló el electrodo de vidrio para la medición de la acidez pero este fue perfeccionado por Harber y Klemensiewicz, pero existieron dos problemas muy peculiares para el uso de este electrodo: el primero fue la configuración de unidades en las que se hacía la medición y el segundo fue la reproducibilidad cuyo problema recaía en los instrumentos de medición.

Un punto curioso a destacar es que la mejora del electrodo de vidrio se originó en el área académica, en tanto que la base teórica se originó en la Industria y no fue hasta 1935 cuando Beckman y Radiometer comercializaron el primer medidor de pH.

La época en que se revolucionó la potenciometría fue en 1957 cuando se comenzaron a diseñar nuevos Electrodo Selectivos de Iones (ESI's) de tipo Comercial. En 1996 la compañía Orion propuso un nuevo concepto de un electrodo de calcio de membrana líquida, el cual hoy uno de los electrodos más utilizados en el área del Análisis Químico. Posteriormente se empezaron a emplear polipéptidos como materiales electroattractivos llamados cargadores neutros. Así se creó un ESI a partir de la valinomicina selectivo a iones potasio cuya selectividad es muy alta

comparada con otro tipo de electrodos que se basan en metales alcalinos o de amonio. No fue hasta 1970 que se produjeron los primeros electrodos de membrana líquida basada en un polímero PVC. Este tipo de electrodos en combinación con la valinomicina generaron todos los analizadores clínicos comercializados. Una tercera revolución de los ESI's se dio con el empleo de biosensores que se usan en la medición de sustancias biológicas no iónicas. Éstos son fabricados a partir de enzimas unidas a un transductor y cuya respuesta depende de una reacción enzimática que se da sobre la superficie del electrodo.

Hasta hoy los ESI siguen evolucionando ya que actualmente se han desarrollado microelectrodos para pruebas microelectrónicas.

1.3 Generalidades y fundamentos de los Electroodos Selectivos de Iones (ESI)

Los Electroodos Selectivos de Iones (ESI), o también conocidos como electrodos de membrana, son sensores electroquímicos que se componen de una membrana (sólida, líquida o gaseosa) unida a un cuerpo rígido y que es empleado en la determinación potenciométrica de un determinado ion [30].

Existen en el mercado una gran variedad de electrodos entre los que principalmente se encuentran los electrodos indicadores y los selectivos; estos últimos son los más empleados debido a su alta selectividad y sensibilidad que presentan a los iones. La selectividad de estos electrodos radica primordialmente en la naturaleza de su membrana.

1.3.1 Clasificación de los Electroodos Selectivos de Iones (ESI's) [19, 20, 30]

Algunos autores clasifican los electrodos selectivos como un subgrupo de los electrodos indicadores. Los clasifican en dos tipos: metálicos y de membrana.

A su vez los electrodos de membrana se clasifican en dos tipos:

- Electroodos primarios que responden directamente a la especie de interés.
- Sensibilizados, que responden a algunas otras especies no necesariamente iónicas, mediante la adición de algún sensibilizador.

Los electrodos primarios se subclasifican en:

Electrodo de membrana cristalina: Este tipo de electrodos presentan una membrana sólida, la cual contiene al ion a determinar en forma de cristal y cuya membrana puede ser homogénea o heterogénea. Las *membranas homogéneas* solo tienen un material sólido, por ejemplo el ESIS contiene únicamente Ag_2S , mientras que las *membranas heterogéneas* se preparan incorporando cristales pulverizados dentro de una matriz inerte.

En este caso el Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro fabricado es un electrodo de estado sólido, de membrana homogénea, ya que sólo contiene una membrana sólida de Ag_2S , la cual da selectividad al ion sulfuro.

Electrodos de membrana no cristalina: Este tipo de electrodos se clasifica a su vez en membranas de matriz rígida, que incluye las membranas de vidrio silíceo como el electrodo de pH, y membranas de matriz no rígida. Esta última a su vez se clasifica en:

Membrana líquida intercambiadora de especies catiónicas

Este tipo de membranas se pueden hacer sensibles a una gran variedad de aniones. Estos electrodos tienen un intercambiador de iones en forma líquida, el cual es una sustancia capaz de entrar en equilibrio heterogéneo con el ion disuelto en un disolvente orgánico. La desventaja de estos electrodos es que responden a un gran número de especies.

Membrana líquida intercambiadora de especies aniónicas

Estos electrodos se asemejan a los de intercambiadores catiónicos a diferencia de que el intercambiador contiene un anión voluminoso (por ejemplo, el borato de tetraclorofenilo) que hace que el electrodo sea sensible a cationes. Una desventaja es que la selectividad no es muy buena; sin embargo, tienen una resistencia muy baja lo cual favorece su miniaturización.

Membrana líquida intercambiadora de especies neutras

Se basan en una molécula neutra de gran tamaño que puede inducir a la formación de un complejo con el ion que interesa para formar un agregado soluble en un solvente orgánico. La solución así formada es cargada a un sólido poroso para generar una membrana de ion selectivo.

Electrodos sensibilizados: Presentan una selectividad natural al estar formado por dos membranas, cada una con sus características particulares de selectividad. Un ejemplo de este tipo de electrodos es la sonda sensible a CO₂ que consta de una membrana de vidrio y otra de un polímero orgánico.

Por otra parte, de acuerdo a la interacción de su membrana los ESI's se dividen en tres tipos:

Tipo I- Están en equilibrio directo con el catión correspondiente al electrodo metálico. No son muy utilizados ya que son muy selectivos, no responden solo a su catión si no a otras especies reducibles, su uso está limitado a soluciones básicas o neutras y desairadas, ya que se oxidan fácilmente en medios ácidos.

Tipo II- Estos electrodos son fabricados mediante la reacción de un metal con el anión a determinar, es decir, el metal es expuesto a una solución que contenga el anión a determinar (generalmente haluros) generándose un precipitado o una membrana sólida en la superficie del metal, confiriéndole selectividad al mismo.

Tipo III- Se caracteriza porque el electrodo metálico responde a un catión diferente.

1.3.2 Membranas electroquímicas [20,30]

Químicamente se define a la membrana como una capa delgada cuya función es separar dos fases evitando que éstas se mezclen rápidamente. Para que una membrana sea ideal, debe presentar cierta selectividad a iones específicos en diferentes grados de permeabilidad, es decir, debe ser semipermeable. Por otra parte, las membranas electroquímicas tienen la capacidad de separar dos electrolitos y de no presentar el mismo grado de permeabilidad para todos los iones.

Las membranas pueden ser *homogéneas* cuando se basan en electrolitos inorgánicos de estado sólido, o bien heterogéneas cuando se incorpora al sensor una matriz inerte y compatible cuya calidad de la misma dependerá del buen mezclado de los componentes ya que esto definirá su permeabilidad

Al realizar mediciones potenciométricas en una celda electroquímica, se dan diferentes potenciales como: potencial del electrodo de referencia el cual permanece constante, potencial del puente salino y el potencial límite (E_b). A su vez el potencial límite se forma de dos potenciales E_1 y E_2 , que se generan en la superficie de la membrana. E_1 se refiere al potencial en la interfaz de la pared externa de la membrana y la solución, y E_2 corresponde al potencial de la interfaz entre la pared interna de la membrana y la solución. Ambos potenciales generados por el equilibrio que ocurren en ambas interfases, dependen directamente de la concentración del ion. Debido a ambas contribuciones, el potencial límite está dado por la siguiente ecuación:

$$E_b = E_1 + E_2 \quad \text{Ec. 1-1}$$

Cuando el equilibrio cambia y hay mayor disociación en la capa interna o externa, el potencial correspondiente, se vuelve más negativo.

Mayor disociación en solución externa:

$$E_b = -E_1 + E_2 \quad \text{Ec. 1-2}$$

Mayor disociación en solución interna:

$$E_b = E_1 - E_2 \quad \text{Ec. 1-3}$$

Éstas a su vez se relacionan con la ecuación de Nernst:

$$E_b = E_1 + E_2 = 0.0592 \log \frac{a_1}{a_2} \quad \text{Ec. 1-4}$$

Donde a_1 es la actividad del ion en la solución externa y a_2 es la actividad del ion en la solución interna. Debido a que la actividad del ion en la solución interna es constante la ecuación representativa es:

$$E_b = L' + 0.0592 \log a_1 \quad \text{Ec. 1-5}$$

Donde

$$L' = -0.0592 \log a_2 \quad \text{Ec. 1-6}$$

Por lo que el potencial límite queda en función únicamente de la actividad del ion en la solución externa.

1.3.3 Interfase Electrodo-Solución [4]

Se ha dicho que los ESI's son afines a una especie, las cuales se ajustan con los centros activos; sin embargo, no se ha definido la forma en que los iones se unen a los centros activos, ni lo que sucede en soluciones de alta y baja concentración, es decir, no se conoce a ciencia cierta si el fenómeno fisicoquímico es el mismo para soluciones concentradas y diluidas. O la principal pregunta ¿Qué sucede en la interfase electrodo-solución?

La descripción de la interfase entre el ESIS y la solución suele ser muy compleja debido a diferentes criterios:

1. En el medio se tienen al menos tres especies que son cationes, aniones y el solvente (agua).
2. Las moléculas del agua se pueden encontrar de dos maneras: en forma libre o formando esferas de solvatación alrededor de los iones o del mismo electrodo.
3. La orientación de las moléculas del agua dependerán de la carga del electrodo y del ion: si es positiva, el agua se orientara con el oxígeno hacia la carga; si es negativa, con los hidrógenos.
4. Los iones se distribuyen en función de la carga del electrodo cuyos iones de carga contraria se acercan más al electrodo; sin embargo, pueden sufrir procesos específicos de quimiadsorción según la naturaleza del electrodo.

Estos criterios dan lugar a un sistema realmente complejo donde la consideración de las interacciones intermoleculares es decisiva para obtener una buena descripción de la interfase.

En general en la interfase electrodo-solución se origina una capacitancia, debido al potencial aplicado y a la carga de las especies ordenadas en la región interfásial de la solución. La medida de esta capacitancia se realiza mediante técnicas electroquímicas como la impedancia; sin embargo, se ha hecho mayor uso de la electrocapilaridad para electrodo de gota de mercurio, el cual se basa en la tensión superficial.

La mayoría de los modelos que han tratado de describir estos fenómenos fisicoquímicos se apoyan en la electrocapilaridad la cual una de sus bases es la tensión superficial, lo cual ha sido de gran problemática ya que esto no aplica a electrodos de tipo sólido.

Para esto en el artículo de *Bastos J. C.* [4] se han definido diferentes modelos que tratan de explicar el fenómeno fisicoquímico que ocurre en esta interfase.

1.3.3.1 Modelo Helmholtz-Perrin

El primer modelo descrito fue el de *Helmholtz*, el cual describe la interfase electrodo-solución como una capa rígida de cargas positivas y negativas en ambos lados de la interfase, en donde no hay movimiento de las cargas.

Casi al mismo tiempo surge la teoría de *Perrin*, cuyo modelo se asemeja a un condensador de placas paralelas. El cual consiste en dos placas paralelas separadas a una distancia “ d ” conductoras con un área “ A ”, una carga $+Q$ y $-Q$ (ver figura 1-b).

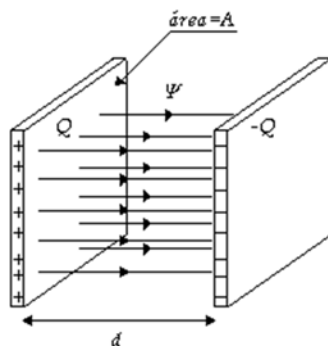


Figura 1.1. Condensador de placas paralelas

Este modelo propone una doble capa compacta o dos capas rígidas, ocupada por los centros de los iones de manera ordenada la cual se le conoce como plano de Helmholtz. En esta zona se considera la inexistencia de cargas debido a su estructura compacta y se dice que el potencial debe variar de manera lineal (ver figura 1.2-b), es decir, que el potencial es proporcional (Φ) a al espesor de la doble capa compacta ($x=d$)

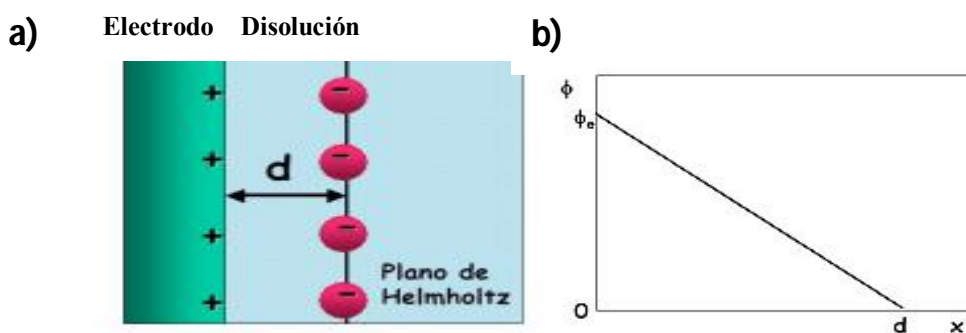


Figura1.2. a) modelo de doble capa compacta. b) Plano de Helmholtz

Sin embargo este modelo sólo considera la primera capa, y no toma en cuentas las interacciones que ocurren más allá de ésta capa y tampoco considera la dependencia de los cambios de potencial con la concentración.

1.3.3.2 Modelo de Chapman-Gouy (*Modelo de doble capa difusa*)

En este modelo se considera la influencia de la concentración y el potencial sobre la capacitancia de la doble capa. No se considera la interfase electrodo solución como una capa compacta (Modelo de Helmholtz- Perrin), si no que consideran una capa más dispersa en donde se toma en cuenta la fuerza de los iones en disolución y la agitación térmica, que tienden a romper el orden debido a la interacción con el electrodo. En este modelo la estructura de la interfase es difusa; el exceso de fuerza iónica no necesariamente se encuentra cerca de la superficie del electrodo si no que se distribuye gradualmente desde su superficie hasta el seno de la disolución.

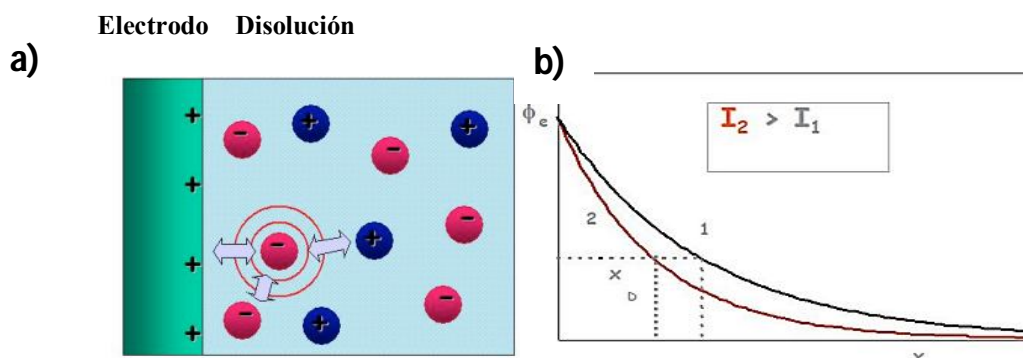


Figura 1.3. a) Modelo de doble capa difusa. b) plano de Gouy-Chapman

Uno de los factores más significativos que describen este modelo es el espesor de la capa difusa, en donde el potencial eléctrico decae cuando se tiene una mayor fuerza iónica es decir, cuando menor sea el espesor de la capa difusa se asemeja más a una capa compacta y da un mayor apantallamiento del potencial eléctrico, provocando un decaimiento exponencial (*plano de Gouy-Chapman*). Por lo tanto, el espesor de la capa difusa (si es más o menos compacta) está determinado por la fuerza iónica, y a mayor fuerza iónica, mayor apantallamiento del potencial eléctrico (**ver figura 1.3-b**).

Algunas desventajas de este modelo son:

- Sólo es aplicable para disoluciones diluidas.
- Considera a las cargas puntuales, sin tomar en cuenta el tamaño, que puede situarse en la superficie del electrodo.
- Sólo se toman en cuenta interacciones carga-carga sin considerar otras interacciones intermoleculares.
- No se consideran la formación de pares iónicos.
- Se considera la constante dieléctrica del disolvente en estado puro, sin embargo esta puede cambiar en la interfase

1.3.3.3 Modelo de Stern

Los modelos anteriormente descritos tienen carencias ya que en ambos casos no se ha tomado en consideración los factores fisicoquímicos de manera global, sin lograr un modelo que describa la interface tanto en soluciones de alta y baja concentración. Es por esto que Stern realiza un híbrido de ambas teorías; por parte de Helmholtz-Perrin (modelo de doble capa comprimida) toma en cuenta la parte lineal que justificaría las soluciones concentradas y por parte del modelo de Gouy-Chapman (modelo de doble capa difusa) la parte exponencial justificando así las soluciones diluidas. Por lo tanto este modelo parte de una doble capa rígida y una doble capa difusa.

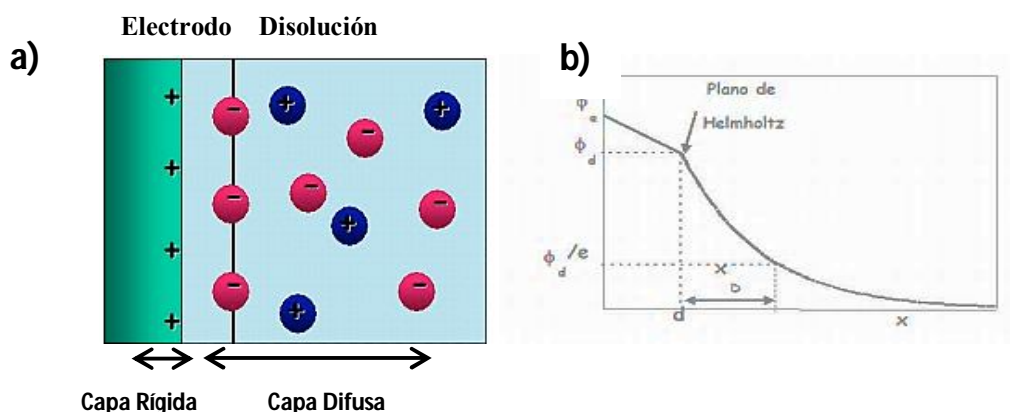


Figura 1.4. Modelo de Stern (doble capa comprimida y doble capa difusa).

Este modelo es equivalente a dos condensadores conectados paralelamente; el primero con una distancia entre plano igual a d (la capacitancia está dada por el modelo de Helmholtz-Perrin) y el segundo con una distancia dada por X_D (la capacitancia está dada por el modelo de Gouy-Chapman) y que por tanto depende de la fuerza iónica.

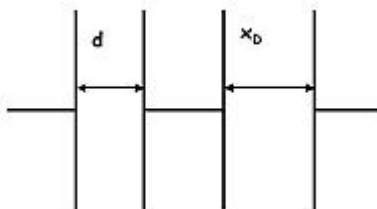


Figura 1.5. Condensadores de Placas Paralelos

Este modelo es aplicable al electrodo de mercurio, ya que no considera el comportamiento de los electrodos sólidos y la influencia de las moléculas del solvente.

1.3.3.4 Modelo de Grahame

Este modelo, llamado también modelo de adsorción específica, el ion adsorbido específicamente pierde su solvatación aproximándose más a la superficie del electrodo. El ion puede tener la misma carga u opuesta del electrodo, pero presenta una fuerte interacción.

1.3.3.5 Otros Modelos de interfase Electrodo-Solución

Modelo de Bockris, Devanathan y Müller: Este es un modelo más preciso; en solventes polares como el agua existe una interacción entre los electrodos y dipolos. Hecho que confirma que es mayor la concentración del disolvente que la del soluto.

Este modelo muestra el predominio de las moléculas de agua cerca de la interfase electrodo-solución. En esta teoría se forma una primera capa llamada Plano de Helmholtz interior (PHI) y la segunda capa llamada Plano de Helmholtz exterior (PHE); el PHI está formado por el solvente y es donde se adsorbe específicamente el ion en el electrodo, y en el PHE es donde se adsorben los iones solvatados lo que vendría dando una capa difusa [4].

La importancia de este modelo es que considera los efectos electrostáticos para la fijación rígida de los iones debido a sus cargas.

Modelo Jellium: Este modelo considera los defectos cristalográficos como un factor importante para que se dé la penetración del ion en el electrodo.

1.3.4. Termodinámica de los Electroodos Selectivos de Iones (ESI's)

Los ESI's, como ya se ha mencionado anteriormente, son sensores electroquímicos, cuya función principal es la de medir un determinado ion. Su capacidad de medición dependerá de la membrana la cual dependiendo de su selectividad y permeabilidad dará una mejor o peor respuesta [30]. Por esta razón a estos electrodos no se les adjudica una reacción de tipo oxidoreducción como en el caso de los electrodos de tipo 1 (electrodos indicadores metálicos), si no que su respuesta se debe a un gradiente de concentración, es decir, de la difusión de los iones de una zona de mayor concentración a otra de menor. Este fenómeno ocasiona un exceso de cargas en ambos lados de la membrana, lo que impide el paso de iones a lo cual se le llama *Potencial Eléctrico de Equilibrio*. [30]

Cuando un ion se difunde de una zona de actividad A_1 (solución interna de la membrana) a una zona de actividad A_2 (solución externa de la membrana), la energía libre es:

$$\Delta G = -RT \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad \text{Ec.1-7}$$

Donde R es la constante de los gases ideales y T es la temperatura. Sin embargo también hay energía libre debido a la repulsión de cargas.

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Ec.1-8}$$

Donde F es la constante de Faraday y n es la carga del ion. En el estado estacionario hay una compensación entre ambas energías libre que están dadas por:

$$-RT \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) = -nFE \quad \text{Ec.1-9}$$

En tanto la diferencia de potencial en la membrana que es expresada en logaritmos decimales está dada por:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{A_1}{A_2} \right) = \frac{0.05916}{n} \log \left(\frac{A_1}{A_2} \right) \quad \text{Ec.1-10}$$

Debido a que la actividad de la zona interna es constante, el potencial queda expresado como:

$$E = E_{int} + \frac{0.05916}{n} \log(A_2) \quad \text{Ec.1-11}$$

Por lo que el potencial global estará en función de la actividad del ion en la solución externa de la membrana y por un potencial estándar o constante.

1.3.5. Celdas Electroquímicas

Las celdas electroquímicas se clasifican en dos tipos que son la celda galvánica y electrolítica.

En una celda galvánica la reacción electroquímica acontece de manera espontánea y la energía química se transforma en energía eléctrica. [1]

En una celda electrolítica se requiere una fuente externa de energía para hacer una reacción no espontánea a una reacción espontánea, a diferencia de las celdas galvánicas que requieren reacciones espontáneas para generar energía [1].

El tipo de reacciones que ocurren en estas celdas son oxido-reductoras, las cuales para que se lleven a cabo requieren de un cátodo (donde se genera una reducción) y un ánodo (donde se genera una oxidación), una fuente de energía (potenciostato) y un puente salino [31].

El puente salino es un tubo en forma de U el cual contiene un agente solidificante que puede ser agar-agar, el cual es disuelto en una solución de electrolito fuerte como KNO_3 o KCl y cuya función es cerrar el circuito entre dos semiceldas y permitir el flujo de iones sin mezclar las disoluciones de las semiceldas [30].

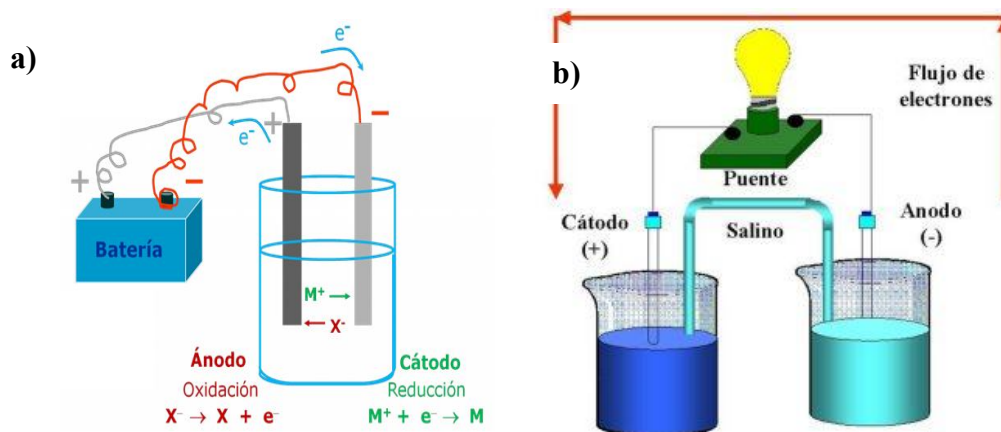


Figura 1.6. a) Celda electrolítica y b) Celda galvánica

1.4 Metodologías actuales para la elaboración de Electroodos Selectivos de Iones Sulfuro y problemáticas en su desarrollo.

La activación del ESIS fabricado consiste en generar una membrana de Ag_2S , la cual le da al electrodo la selectividad al ion sulfuro [18].

La generación de la membrana de Ag_2S se realiza mediante un proceso de oxidación del alambre de plata que conforma la estructura del electrodo. El potencial es impuesto a ciertas condiciones fisicoquímicas, que favorezcan esta oxidación.

A través del tiempo se han desarrollado diversas técnicas para generar ESIS. En el caso del electrodo de $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$ se describen diversas técnicas para la generación de la membrana de Ag_2S que a continuación se enlistan algunas de ellas [18].

- * Polarización anódica de una varilla de plata en una solución de sulfuro de sodio.
- * Inmersión de un espiral de platino, cubierto de plata porosa en una solución de sulfuro de hidrógeno.
- * Sulfuración de un alambre de plata con azufre gaseoso en una atmósfera de nitrógeno.
- * Sulfuración de un alambre cobre-plata con una solución de sulfuro de sodio alcalina.
- * Tratamiento biológico empleando bacterias reductoras las cuales son alimentadas con sulfatos y en un medio propicio son capaces de reducir el sulfato generando gases corrosivos, el electrodo de plata es expuesto a este medio y así se genera el Ag_2S .

Estas son técnicas se basan en una reacción de óxido-reducción, la cual consiste en la exposición de un alambre de plata (la cual también puede contener cobre en algunos casos hasta en un 7%) a un medio corrosivo de azufre.

Las diferencias entre estas técnicas están en las condiciones bajo las que debe estar el azufre. En algunos de los tratamientos proponen soluciones de sulfuro de sodio en medio básico; otros casos apuestan por medios ácidos provenientes directamente del ácido sulfhídrico. Sin embargo, estos tipos de tratamiento son complicados y en algunos casos altamente riesgosos debido al grado tan alto de toxicidad como en el caso del ácido sulfhídrico.

Los tratamientos más empleados y de mayor simplicidad además de baja peligrosidad que se han encontrado hasta el momento son:

- Tratamiento químico de plata en Na_2S alcalino [17, 18, 35].
- Tratamiento por electrodeposición de Ag_2S .

Tratamiento químico

El tratamiento químico para la activación del ESIS es una técnica sencilla propuesta por Dobenik [17, 18]. Se basa principalmente en exponer el alambre de plata a una solución corrosiva de sulfuro de sodio cuyo pH es básico (pH entre 13 y 14) generando una capa de Ag_2S sobre un

alambre de plata, la cual le confiere al electrodo la selectividad a iones sulfuro para su cuantificación.

Esta técnica se basa en tres etapas principales las cuales son:

- Limpieza del electrodo con acetona, ácido nítrico y agua en donde se eliminan posibles óxidos y grasas; además se genera cierta porosidad en la superficie del electrodo, o también llamado desbaste.
- Primera activación con HgCl_2
- Segunda activación con Na_2S a pH básico

La primera activación se lleva a cabo en una solución de HgCl_2 . Este tratamiento activa la superficie de la plata depositando HgCl_2 y AgCl . [30]

Para formar la capa de Ag_2S se realiza una segunda activación con una solución de Na_2S en medio básico que va de un pH entre 13 y 14 ya que en este intervalo de pH coexisten el HS^- y el ion S^{2-} (ver **figura 1.7**) de acuerdo a los pK_a 's que son de 7.05 y 12.9.

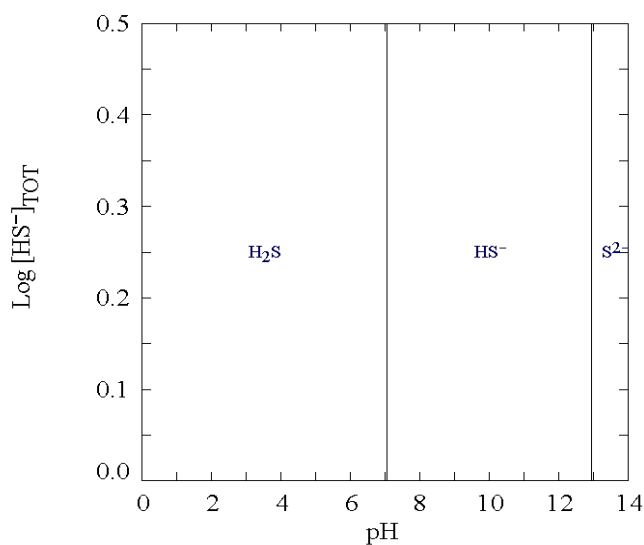


Figura 1.7. Diagrama Existencia Predominio del ion S^{2-}

b) Tratamiento electroquímico

La activación del electrodo por tratamiento electroquímico consiste en llevar a cabo una electrodeposición de Ag_2S en un alambre de plata, en presencia de una solución corrosiva de sulfuro de sodio y aplicando una pequeña corriente para estimular la electrodeposición y con agitación constante para aumentar las colisiones del sistema. [36]

Existen dos formas de llevar a cabo la electrodeposición:

- a) *Intensidad controlada*: es una técnica más rápida pero poco selectiva debido a que se controla la corriente eléctrica, sin embargo el potencial varía y no se puede aseverar que se esté llevando a cabo la electrodeposición de una especie química en específico.
- b) *Potencial controlado*: es una técnica más lenta pero más selectiva debido a que hay una variación de potencial y se controla la corriente; esto ayuda a delimitar la electrodeposición para una especie específica.

1.5 Métodos electroquímicos [38]

Los métodos electroquímicos permiten estudiar el conjunto de fenómenos asociados con la transferencia de carga, los cuales ocurren generalmente entre un conductor iónico y uno electrónico. Las variables que describen energéticamente las reacciones electroquímicas son: el potencial eléctrico de la interfase en donde se lleva a cabo la transferencia de la carga, así como la cantidad de carga que pasa por ésta (corriente).

Las reacciones electroquímicas son reacciones heterogéneas, dependen de la superficie de la interfase y de la concentración de las especies electroactivas en dicha interfase. La velocidad de las reacciones electroquímicas depende de la velocidad con que llegan las especies electroactivas a la interfaz.

Los métodos se clasifican por la relación superficie de la interfase concentración de las especies electroactivas en:

- a) **Métodos indicadores o de microelectrólisis**: La relación entre área de la interfase y la cantidad de especie electroactiva es muy pequeña, por lo que las concentraciones de oxidante-reductor no se modifiquen considerablemente en el seno de la disolución electrolítica.
- b) **Métodos cuantitativos o de macroelectrólisis**: La relación entre el área de la interfaz y la cantidad de especie electroactiva en el volumen total de solución es muy grande; además, estos métodos se caracterizan por tener transferencias de masa lo más eficiente posible. En este caso la composición de la solución electrolítica se modifica considerablemente.

Por el tipo de perturbación aplicada en:

- a) **Potenciostático**: El potencial de la interfase a estudiar (electrodo de trabajo) se controla de manera exterior, el potencial de este se mide con respecto a un electrodo de referencia. El equipo llamado potenciostato controla y regula la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y un contraelectrodo. Por lo tanto el potenciostato tiene la función de hacer pasar corriente necesaria por el electrodo de trabajo, para que éste presente el potencial requerido para en cualquier instante de la perturbación.
- b) **Galvanostático**: La intensidad de corriente que atraviesa el electrodo de trabajo se controla exteriormente. En estos casos la intensidad de corriente que circula entre el

electrodo de trabajo y el auxiliar es impuesta a través de un galvanostato, que mide la diferencia de potencial generado entre el electrodo de trabajo y el de referencia.

También hay una clasificación debido al tipo de transferencia de masa y es:

- a) **Métodos transitorios o no estacionarios:** La velocidad de transferencia de masa de las especies electroactivas hacia la interfase de estudio varía con el tiempo. En este caso tanto el electrodo de trabajo como la disolución se mantienen estáticos. Por lo que la respuesta del sistema está en función del tiempo.
- b) **Métodos hidrodinámicos o estacionarios:** La velocidad de transferencia de masa de las especies hacia la superficie del electrodo se mantiene constante con el tiempo. En este caso la solución electrolítica es agitada o el electrodo de trabajo se rota o se somete a vibraciones.

1.5.1 Voltamperometría Cíclica.

Una de las técnicas de mayor aplicación para el estudio de los equilibrios oxido-reducción es la voltamperometría cíclica (VAC), la cual proporciona información cualitativa y cuantitativa; además, permite el estudio electroquímico de sistemas desconocidos [42].

En esta técnica, la respuesta del sistema a las perturbaciones de potencial se presenta en forma gráfica de tal manera que permite su rápida interpretación cualitativa del comportamiento del sistema [38]. Es una técnica de microelectrólisis ya que se emplean electrodos de superficie pequeña, además de que no modifica la constitución química de la solución [42].

Entre las ventajas que presenta la VAC están:

- Proporciona información tanto de equilibrios oxidativos como reductivos en una sola prueba.
- También se pueden conocer especies intermedias en las reacciones redox mediante la manipulación de la velocidad de barrido.
- Al analizar mezclas de iones, el VAC da señal específica para cada ion y no en mezcla de señales por lo que es de fácil elucidación.

Para la realización de voltamperogramas cíclicos es necesario el empleo de tres electrodos los cuales son: *electrodo de referencia*, *electrodo de trabajo* y *electrodo auxiliar*.

Electrodo de trabajo (ET): Su función está en la caracterización de las reacciones electroquímicas de interés. Sobre este electrodo se realiza la imposición de potencial o corriente.

Electrodo auxiliar (EA): Su función es cerrar el circuito eléctrico de la celda. Sobre este electrodo acontece el proceso electroquímico contrario al que pasa sobre el ET.

Electrodo de referencia (ER): Su función es fijar la variación de los parámetros que se utilizan para caracterizar las reacciones electroquímicas como producto de la medición del

potencial que se genera en el electrodo de trabajo. En consecuencia, su composición debe ser constante y conocida. El potencial del electrodo de referencia es fijo, por lo que cualquier cambio en la celda es atribuible al electrodo de trabajo. De esta manera, se dice que observamos o controlamos el potencial del electrodo de trabajo con respecto a la referencia.

La VAC se basa en un barrido de potencial del electrodo de en sentido directo e inverso generándose un barrido triangular de potencial, el cual se inicia en un E_i (potencial inicial) hasta un E_f (potencial final) en un número n de ciclos (ver **Figura 1.8**). Los potenciales donde hay cambio de dirección del barrido se les llaman potenciales de inversión (E_λ). [1]

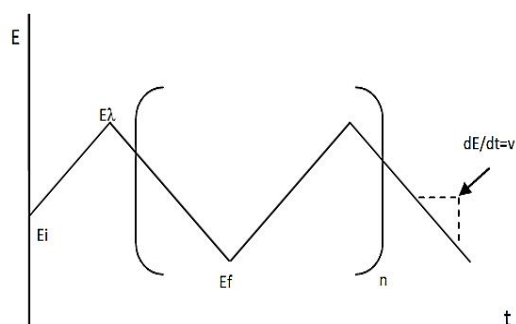


Figura 1.8. Barrido triangular para Voltamperometría Cíclica

El voltamperograma cíclico se obtiene al graficar el potencial (V) en función de la intensidad de corriente (A) como se muestra en la **Figura 1.9**.

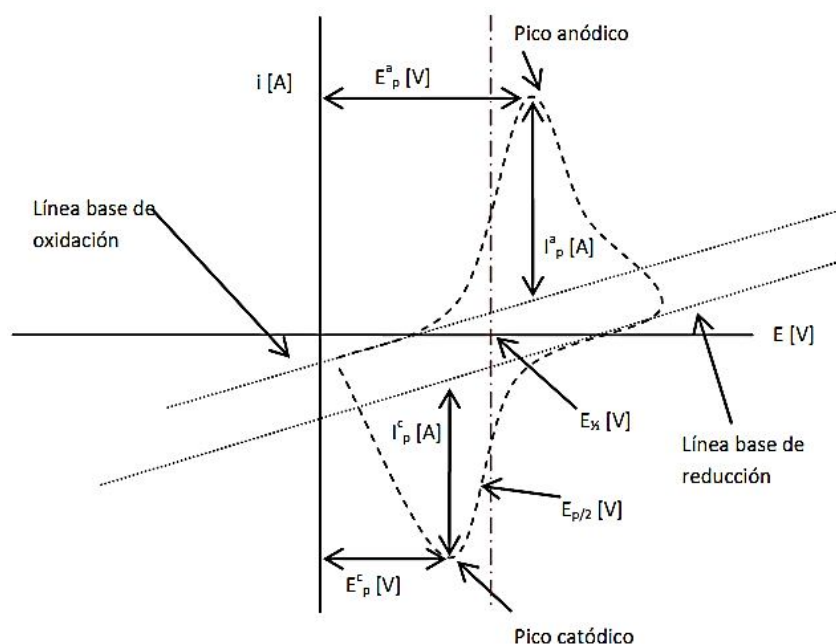


Figura 1.9. Magnitudes del Voltamperograma Cíclico

En la **Figura 1.9** se muestra el aspecto general de un VAC, el cual consta de dos picos uno anódico (reacciones de oxidación) y otro catódico (reacciones de reducción). A cada uno le corresponde un potencial e intensidad de pico anódico y catódico, respectivamente.

1.5.2 Principios experimentales de la Voltamperometría Cíclica [1, 42]

El método experimental para llevar a cabo un voltamperograma cíclico sigue ciertos principios los cuales hay que considerar. Entre éstos están los fenómenos de transporte como son la difusión, migración y convección (ver **Figura 1.10**).

Fenómenos de transporte:

Difusión: Es el movimiento espontáneo debido a un gradiente de concentración, la materia fluye de una zona de mayor concentración a otra de menor hasta alcanzar el equilibrio en ambas zonas.

Migración: Las especies con carga eléctrica son transportadas a través de un campo eléctrico, resultante al imponer una diferencia de potencial.

Convección: El transporte de materia se realiza por medios físicos, al agitar una disolución, al girar o vibrar el electrodo de trabajo, etc.

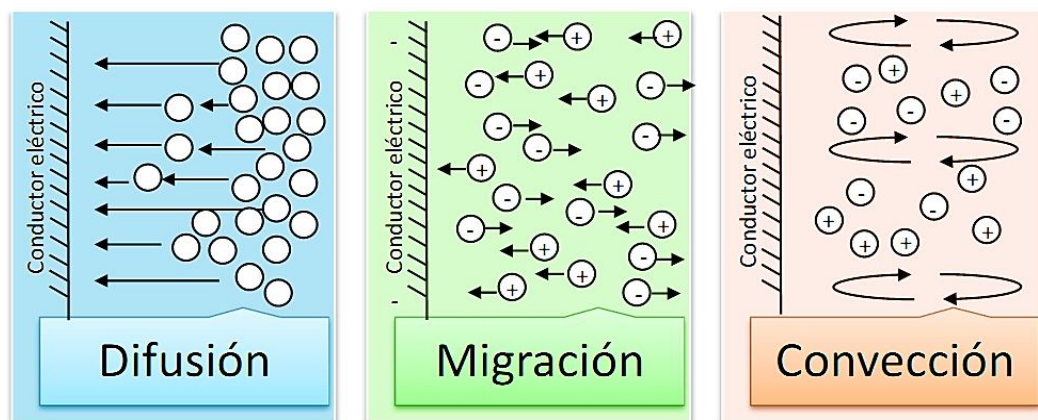


Figura 1.10 Esquematización de los fenómenos de transporte, difusión, migración y convección.

Estos fenómenos de transporte son factores fisicoquímicos que afectan la relación entre la concentración del analito y la intensidad; sin embargo, la migración y convección pueden ser disminuidas. El fenómeno de migración se puede reducir agregando un electrolito fuerte y la convección puede disminuir al controlar la agitación mecánica. Esto lleva a que el único fenómeno del cual dependa la transferencia de masa sea la difusión permitiendo establecer una relación concentración intensidad.

Experimentalmente, para realizar un voltamperograma cíclico se deben de cumplir ciertas condiciones tales como:

- Las soluciones a estudiar deben ser desairadas con nitrógeno para evitar interferencias debidas al oxígeno disuelto.
- La solución a estudiar debe contener un electrolito soporte además del ion principal, el cual debe ser inerte; por lo general se emplea cloruros de sodio o potasio, nitratos de sodio o potasio, perclorato de sodio (electrolito con un potencial mayor a 1V) y en algunos casos sulfatos de sodio y potasio.
- Los barridos de potencial deben iniciar en el Potencial de Circuito Abierto (OCP, por sus siglas en inglés, Open Circuit Potential).
- Debe prevalecer el transporte por difusión, ya que la presencia del electrolito soporte minimiza la migración.
- Debido a que la VAC es una prueba de microelectrólisis, se deben emplear electrodos de superficie pequeña y además el ion a estudiar debe estar a bajas concentraciones para que su concentración permanezca constante.

Inicialmente para correr un Voltamperograma Cíclico se comienza realizando una corrida de OCP. El OCP consiste en registrar el potencial que se genera en la interfase electrodo-solución a corriente cero, lo que significa que no existe una perturbación del sistema con un cambio de potencial eléctrico, generado por una fuente externa. Este estudio se realiza con el fin de determinar el tiempo de inmersión adecuado en el que el sistema alcanza un estado estacionario, es decir, el tiempo en el que no existen reacciones químicas involucradas en la interfase metal-solución. Esta determinación permite obtener superficies reproducibles en los estudios electroquímicos subsecuentes [52].

Uno de los factores más importante en la realización de voltamperogramas cíclicos es *la velocidad de barrido* (mV/s). Cuando se pretende estudiar especies intermedias o a bajas concentraciones (trazas), se debe reducir la velocidad de barrido con la finalidad de lograr perturbaciones debido a la generación de estas especies, ya que por lo general no son estables. Por el contrario, al aumentar la velocidad de barrido, nos es posible de observar las señales debidas a dichas especies intermedias.

Las velocidades de barrido se ven reflejadas en la amplitud de los picos anódicos y catódicos, ya que estos aumentan conforme incrementa la velocidad de barrido.

1.6 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es una técnica espectrofotométrica basada en la difracción de la radiación electromagnética. La longitud de onda a la que se lleva a cabo esta difracción es del orden de Angstroms que van de 0.5 a 2.5 Å a diferencia del espectro visible que es de 6000Å (1Å es equivalente a 10⁻¹⁰m)(ver **Figura 1.11**) [19].

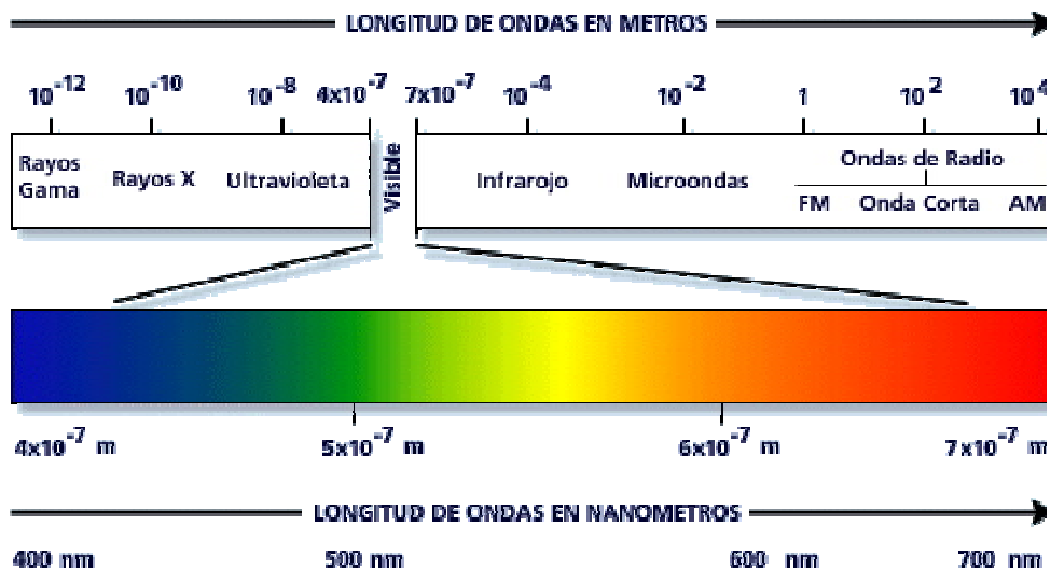


Figura 1.11 Espectro electromagnético, longitud de onda en nanómetros y metros.

La información que proporciona la difracción de rayos X va en dos vertientes; primero suministra información sobre la geometría de las direcciones de difracción, es decir; sobre el sistema cristalino. Segundo, provee la intensidad de los rayos difractados, que están a su vez íntimamente relacionados con la naturaleza de los átomos y su posición en la red cristalina [43].

La difracción de rayos X es producida cuando una partícula cargada eléctricamente es frenada de manera drástica; en este caso la difracción de rayos X se da por la elevada energía que presentan los electrones al realizar sus transiciones de electrónicas en los orbitales internos de los átomos. La difracción se obtiene en un dispositivo llamado “tubo de rayos X”. Sin embargo, la no se da en una longitud unitaria sino en una mezcla de diferentes longitudes de onda [19].

Primero se considerará un electrón en las coordenadas del origen sobre el cual va a incidir la radiación en el eje de “x” y el detector se ubicará en un área de detección entre la fuente de radiación y el detector, formando un ángulo llamado 2θ [43].

1.6.1 Difractómetro de Rayos X [10, 43]

El difractómetro de rayos X consta de una fuente de radiación, monocromador, un porta muestras móvil con ángulo variable 2θ , un detector de radiación X asociado al porta muestras y un procesador (ver Figura 1.12).

Existen los fotómetros y espectrofotómetros de rayos X, los primeros emplean filtros y los segundos monocromadores, para seleccionar la radiación procedente de la fuente.

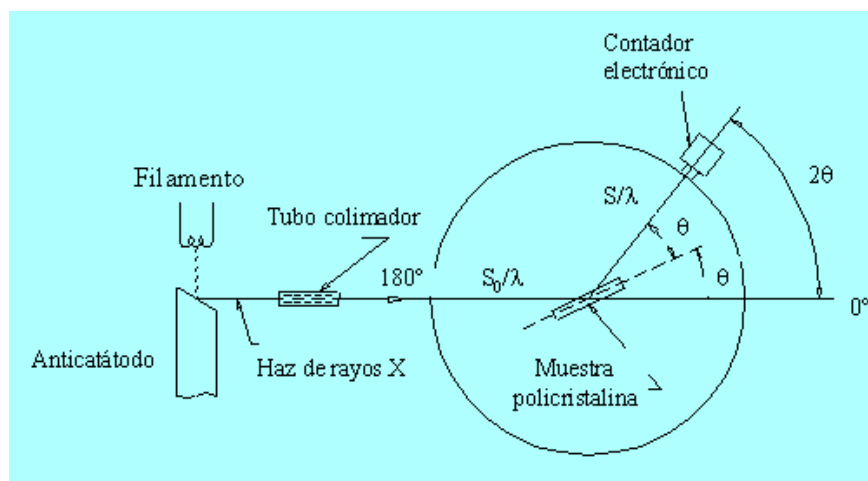


Figura 1.12. Esquema general de un Difractómetro de Rayos X

La fuente de radiación es el anticátodo de un tubo de rayos X y puede ser de diversos materiales como: cobre, cromo, hierro, etc. Cada uno emite radiación con longitudes de onda características al nivel energético del orbital en que se encuentra el electrón generador de radiación. Cada elemento genera un espectro de radiaciones características y mediante un filtro o monocromador se elige la radiación deseada. En el caso de los filtros, son empleados cuando el intervalo de longitud de onda es restringido.

Otro factor importante es la intensidad de radiación que está en función del voltaje e intensidad con la que se alimenta la lámpara.

El porta muestras generalmente contiene la muestra en polvo de forma plana, por lo que se compone de cristales orientados de forma aleatoria, sobre la cual incide a radiación con un ángulo de incidencia Θ .

El contador de radiación x, contabiliza la intensidad de haz refractado en unidades denominadas cuentas/segundo cuando se forma un ángulo 2Θ con la muestra

1.6.2 Cristalografía [10]

Se define como sistema cristalino a todo material cuyos elementos constitutivos se repiten en forma ordenada y cuyo orden en el espacio muestra cierta relación simétrica. La propiedad característica del medio cristalino es ser periódico, es decir, que los elementos que lo forman se encuentran orientados paralelamente y a distancias específicas.

La red de Bravais describe a los sistemas cristalinos, especificando las unidades básicas que lo conforman y que se repiten periódicamente a lo largo de un cristal. Esta red está conformada por vectores a , b y c y sus ángulos formados entre los vértices α , β y γ que a su vez forman una celda unitaria. Una celda unitaria o primitiva contiene sólo un punto de la red (ver **Figura 1.13**).

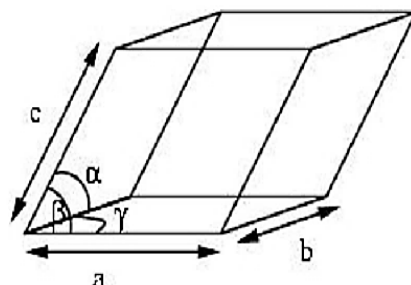


Figura 1.13. Celda unitaria de una red de Bravais

La estructura tridimensional se conforma de un conjunto de celdas unitarias que a su vez están formadas por una base o motivo (ver **Figura 1.14**). El motivo está formado por uno o más átomos y es de donde se parte para definir la estructura cristalina.

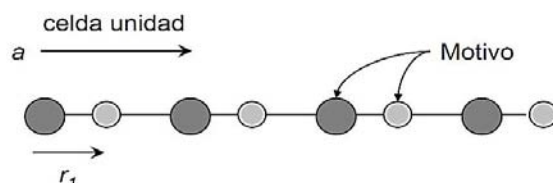


Figura 1.14 Estructura general de una red de Bravais

Existen siete sistemas cristalinos, caracterizados cada uno por su celda unitaria con lados a , b y c y ángulos entre aristas α , β y γ . (ver **Tabla 1.2**)

Tabla 1.2 Sistemas cristalinos de Bravais

Sistema Cristalino	Dimensiones	Redes de Bravais
Cúbico	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Primitiva (P) o Simple (S) Centrada en el cuerpo (I) Centrada en las caras (F)
Tetragonal	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Primitiva (P) o Simple (S) Centrada en el cuerpo (I)
Ortorrómico	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Primitiva (P) o Simple (S) Centrada en el cuerpo (I) Centrada en las caras (F) Centrada en las bases (C)
Romboédrico o trigonal	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma \neq 90^\circ$	Primitiva (P) o Simple (S)
Hexagonal	$a=b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	Primitiva (P) o Simple (S)
Monoclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$	Primitiva (P) o Simple (S) Centrada en las bases (C)
Triclínico	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	Primitiva (P) o Simple (S)

1.7 Validación de métodos analíticos [21, 24, 28]

La validación de métodos analíticos es un tema de gran importancia en la industria química, principalmente porque existe la necesidad de obtener resultados con cierta confiabilidad estadísticamente hablando.

La validación actualmente es un requisito en el ámbito analítico; sin embargo, aún hay incertidumbre al respecto ya que se desconoce su importancia, cuándo, cómo y porqué debe realizarse.

Un método analítico es la descripción de la secuencia de actividades, recursos materiales y parámetros que se deben cumplir para el análisis de un componente en específico de una determinada muestra.

La *validación* según la ISO 8402:1994 se define como la confirmación mediante examen y suministro de evidencia objetiva de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto.

La *validación de un método* se define como el proceso de establecer las características de desempeño, limitaciones de un método y la identificación de las influencias que pueden modificar esas características y hasta qué punto.

La validación debe realizarse siempre que haya necesidad de verificar que los parámetros de desempeño sean adecuados para un determinado problema, esto es cuando:

- Se desarrolla un nuevo método,
- Se requiere revisar, mejorar o extender un método ya establecido,
- Control de calidad de métodos establecidos,
- Se requiere implementar un métodos ya establecido con diferente equipo, analista o laboratorio
- Comparación de dos métodos

En general el análisis químico es esencial en diversos sectores industriales como son el alimenticio, farmacéutico, cosmético, petroquímico, entre otros. Además, este tipo de análisis, apoya la toma de decisiones no simplemente económicas, sino de salud y hasta puede ser decisivo para determinar en la responsabilidad de una persona. Es por esto que el contar con métodos validados nos da una mayor solidez para tomar una decisión certera.

El validar no solo implica el realizar réplicas o análisis si no el hacer un tratamiento estadístico adecuado y generar un resultado con incertidumbre que sea evaluada, reconocida, consistente y de fácil interpretación.

1.7.1 Parámetros de desempeño [21, 28]

El objetivo principal de la validación es demostrar estadísticamente que un método analítico es adecuado para el propósito al que es dispuesto; para ello se determinan diferentes parámetros de desempeño como son principalmente:

Linealidad: Se define como la habilidad del método analítico para obtener resultados de las pruebas que son directamente proporcionales a la concentración del analito.

Límite de detección: Es la cantidad más baja de analito que el método puede detectar pero no necesariamente cuantificar.

Límite de cuantificación: Es la cantidad mínima de analito que puede ser cuantificada con precisión y exactitud adecuada.

Especificidad: Capacidad del método analítico para obtener respuesta única al analito de interés.

Exactitud: Es la concordancia entre el valor obtenido empleando el método y el valor de referencia.

Robustez: Es la capacidad del método analítico de mantener su desempeño ante las variaciones deliberadas, en los parámetros normales de operación del método proporcionando una indicación de su fiabilidad durante el uso normal.

Precisión: Grado de concordancia entre resultados analíticos individuales, cuando el procedimiento se aplica repetidamente a diferentes porciones de una muestra homogénea. Ésta se considera en tres niveles que son la repetibilidad, precisión intermedia y reproducibilidad. La precisión de un procedimiento analítico se expresa normalmente como la varianza, desviación estándar o el coeficiente de variación de una serie de mediciones.

- a) **Repetibilidad:** Precisión de un método analítico, expresada como la concordancia obtenida entre determinaciones independientes realizadas por un sólo analista, usando los mismos instrumentos y métodos.
- b) **Precisión intermedia:** Precisión de un método analítico, expresada como la concordancia relativa obtenida entre determinaciones independientes realizadas en un mismo laboratorio, por diferentes analistas, en distintos días.
- c) **Reproducibilidad:** Precisión de un método analítico, expresada como la concordancia entre determinaciones independientes realizadas por diferentes laboratorios

Para la determinación de estos parámetros se han desarrollado diversos manuales, algunos ya definidos para métodos específicos que ya son normalizados; sin embargo, también hay guías de validación más generales que sirven de apoyo para la validación de métodos nuevos.

Los parámetros ya antes mencionados son determinados mediante desarrollos experimentales los cuales deben ser respaldados y regulados mediante el empleo de equipos calibrados, estándares certificados, desarrollos experimentales correctos; se requiere así mismos analistas calificados, métodos documentados, integridad de la muestra y un analista con moral y ética.

Capítulo II: Fabricación, activación y caracterización electroquímica y óptica del Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro.

2.1 Materiales, equipo y reactivos

Fabricación del ESIS

Materiales

Para la fabricación del electrodo se requiere de un alambre de cobre, alambre de plata de alta pureza (99-98%) con un diámetro de 2mm y 2cm de longitud, un tubo de vidrio de aproximadamente 10mm de grosor, resina epóxica, una zapata, pinzas para cortar alambre, equipo para soldadura.

Activación Electroquímica del ESIS

Reactivos

Para la activación electroquímica se emplearon los siguientes reactivos de grado analítico:

- Cloruro mercurico HgCl_2 marca J.T. Baker
- Sulfuro de sodio nona hidratado $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98% marca MEYER
- Acetona 99% marca J.T. Baker
- Agua destilada
- H_2SO_4 98.2% marca J.T. Baker
- KCl 99.2% marca Baker
- KNO_3 marca J.T. Baker
- Agar-agar para puente salino

Equipo y materiales

- Electrodo de platino (cátodo)
- Electrodo Calomel Saturado (ECS) Hannah Instruments 5412
- Analizador Electrolítico marca Sargent-Slomin
- Potenciómetro digital METTLER TOLEDO SevenMulti
- Electrodo de pH Mettler Toledo InLab-Expert Pro
- Electrodo fabricado (ánodo o electrodo de trabajo)
- Cable BNC adaptado con caimanes para electrodo de referencia y electrodo de trabajo
- Agitador magnético marca CORNING PC-353
- Puente salino agar-agar de tubo de vidrio

Pruebas potenciométricas

Reactivos

- Agua desionizada
- Nitrógeno de alta pureza marca INFRA
- Sulfuro de sodio nona hidratado $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98%, marca MEYER
- Estándar certificado de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 0.1M Hannah Instruments
- $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 99-101% marca Vetec
- Ácido ascórbico marca J.T. Baker
- NaOH marca Mallinckrodt
- KNO_3 marca J.T. Baker

Equipo y materiales

- Potenciómetro digital marca METTLER TOLEDO SevenMulti
- Electrodo Calomel Hannah Instruments 5412
- Electrodo combinado Selectivo de Iones $\text{Ag}^\circ/\text{S}^{-2}$ marca Cole-Parmer
- Agitador magnético marca CORNING PC-353
- Barras magnéticas
- Puentes salinos
- Placa de silicón (como aislante)
- Frascos ámbar
- 6 vasos de precipitados de 20mL marca Kimax
- Goteros de plástico
- 24 matraces aforados de 10mL marca Kimax Clase A
- 1 Matraz Aforado de 25mL marca Kimax Clase A
- 1 Matraz Aforado de 50mL marca Kimax Clase A
- 1 Pipeta Volumétrica 10mL marca Kimax Clase A
- 1 micropipeta Finnpiptette 100-1000 μL
- 1 micropipeta Finnpiptette 0.5-5mL
- Puntas para micropipeta de 100-1000 μL
- Puntas para micropipeta de 0.5 a 5mL

Caracterización Electroquímica (Voltamperometría Cíclica)

Reactivos

- Agua desionizada y desairada con nitrógeno
- Ácido perclórico J.T. Baker 60-62%
- NaOH marca Mallinckrodt
- Nitrógeno de alta pureza marca INFRA

Material

- Celda electroquímica de vidrio de aproximadamente 100mL
- Electrodo de Calomel Hannah Instruments 5412
- Electrodo de Platino
- ESIS fabricado
- 3 Caimanes
- Potenciostato marca BioLogic. Modelo SP-150

2.2 Fabricación del Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro (ESIS)

La fabricación del ESIS consta de un diseño muy simple que para ser construido requiere de materiales de fácil disponibilidad. Consta de un tubo de vidrio de aproximadamente 9mm de grosor, al cual se le introduce un alambre de plata (de alta pureza entre un 98-99% de plata, aunque en algunos artículos proponen hasta un 7% de cobre) de 2cm de largo y 2mm de espesor, cuyo alambre va soldado a un alambre de cobre. En la parte inferior del tubo sobresale aproximadamente 1cm del alambre de plata y se sella con resina epóxica. En la parte superior del tubo sobresale el alambre de cobre, con la finalidad de poder conectarlo a un potenciómetro [17].

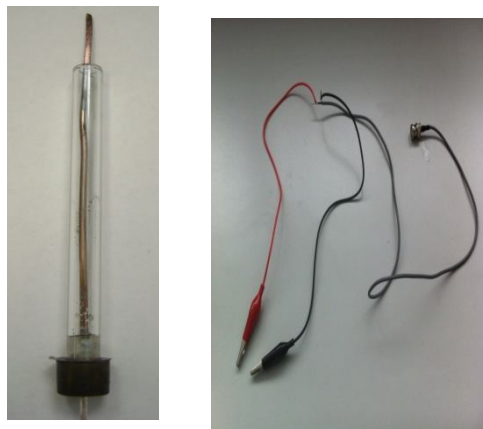


Figura 2. 1 a) Electrodo Selectivo de iones Sulfuro Fabricado y b) Cable BNC adaptado con caimanes para conectar ESIS fabricado y electrodo de referencia (entrada interna electrodo de trabajo terminal roja y entrada externa electrodo de referencia terminal negra).

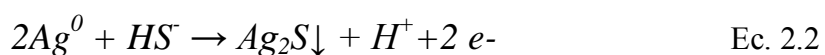
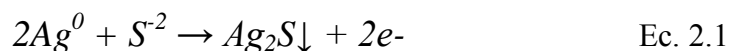
Para poder conectar el electrodo fabricado a un potenciómetro se emplea un cable BNC modificado como se muestra en la **Figura 2.1-b** el cual consta de un cable BNC que está adaptado a dos caimanes, uno de conexión interna (ESIS fabricado) y otro de conexión externa (electrodo de referencia); finalmente este puede ser conectado a un potenciómetro con entrada correspondiente.

2.3 Activación del ESIS Fabricado

Para la activación del ESIS fabricado, se probaron dos métodos por tratamiento electroquímico a potencial controlado a pH de 9 y 14, ya que la generación de la membrana de Ag_2S en el alambre

de plata depende del pH. En el primer caso predomina la especie bisulfuro (HS^-) y en el segundo la especie sulfuro (S^{2-}).

El equilibrio electroquímico para la oxidación de la plata en sulfuro de plata, en presencia de sulfuro, queda representada por las siguientes ecuaciones donde la **Ec. 2.1** corresponde a la reacción electroquímica a pH 14 y la **Ec. 2.2** a pH 9.



2.3.1 Activación por tratamiento electroquímico

Para llevar a cabo la electrodeposición del Ag_2S se llevaron a cabo las siguientes etapas:

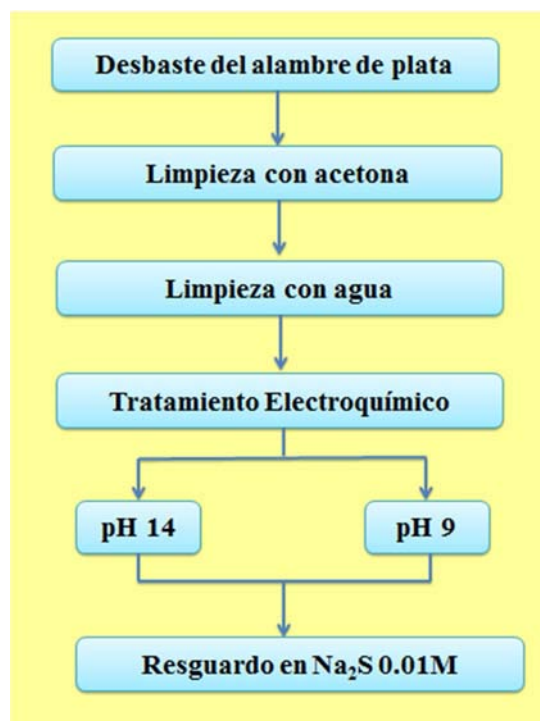


Figura 2.2 Diagrama de flujo para la activación electroquímica del ESIS

Desbaste del electrodo

Para que la electrodeposición se lleve a cabo adecuadamente, se requiere de una superficie porosa, y a la vez una superficie libre de grietas.

La superficie porosa le confiere al electrodo mayor firmeza en el recubrimiento. La existencia de grietas puede causar que la capa se desprenda.

Para evitar esto el electrodo requiere de un lijado previo el cual consiste en:

1. Pulido: esto se logra suavizando el alambre de plata con lijas de bajo calibre hasta lograr una superficie sin grietas.
2. Granallado: generar una superficie rugosa pero homogénea para esto se puede emplear arena de mar (ya que es un material inerte que no afecta la superficie del electrodo) o una lija medianamente gruesa. Se lija el alambre de plata con la arena de mar humedecida, o se puede emplear una lija de agua ligeramente gruesa.

Limpieza

Se lleva a cabo una limpieza con acetona 99% pura con la finalidad de eliminar grasas debido al contacto de la superficie de la plata con las manos. Posteriormente se realiza un enjuagado exhaustivo con agua desionizada.

Tratamiento electroquímico

Se llevó a cabo un tratamiento electroquímico a potencial controlado; para esto se instaló el equipo Electro Analizador como se muestra en la **Figura 2.3-a**.

Se adaptó un potenciómetro digital al cual se conectó el ESIS fabricado mediante un cable adaptado con entrada BNC (ver **Figura 2.3-b**) y un electrodo de referencia (electrodo Calomel), con la finalidad de poder controlar el potencial mediante la variación de la intensidad de corriente. También se usó un equipo de agitación para favorecer la reacción y homogenizar la solución.

El cátodo corresponde al electrodo de platino (ver **Figura 2.3-c** caimán amarillo), en tanto que el ánodo corresponde al ESIS fabricado (ver **Figura 2.3-c** caimán blanco).

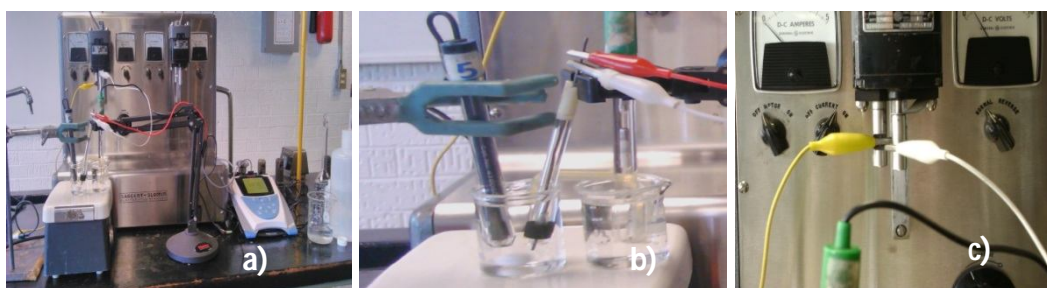


Figura 2.3. Montaje experimental para la electrodeposición del Ag_2S sobre el electrodo de Ag. a) Potenciómetro digital adaptado al electroanalizador para controlar potencial de electrodeposición. b) Celda electrolítica. c) Cátodo y ánodo del equipo de electrodeposición.

Para la celda electrolítica se adaptó como se muestra en la **Figura 2.4**. Se tienen dos soluciones, una de Na_2S 0.2M correspondiente a la solución de electrodeposición y otra de referencia de KNO_3 al 10%. En la solución de sulfuro de sodio se colocaron dos electrodos, uno es el ESIS

fabricado como ánodo (donde se lleva a cabo la oxidación de Ag° a Ag_2S) y el segundo de platino que corresponde al cátodo.

En la solución de KNO_3 al 10% es sumergido el electrodo de referencia (Electrodo Calomel) y con un puente salino de agar-agar con el cual se cierra el circuito entre las dos soluciones. De esta manera se puede controlar el potencial para llevar a cabo la electrodeposición variando la intensidad de corriente y así evitar lo más posible la existencia de especies ajenas al Ag_2S . Esta electrodeposición se llevó a cabo por 90 minutos con agitación constante a -700mV vs ECS. Se empleó este potencial debido a que se disminuye la presencia de óxidos, además de generar capas de Ag_2S con mayor firmeza y adherencia.

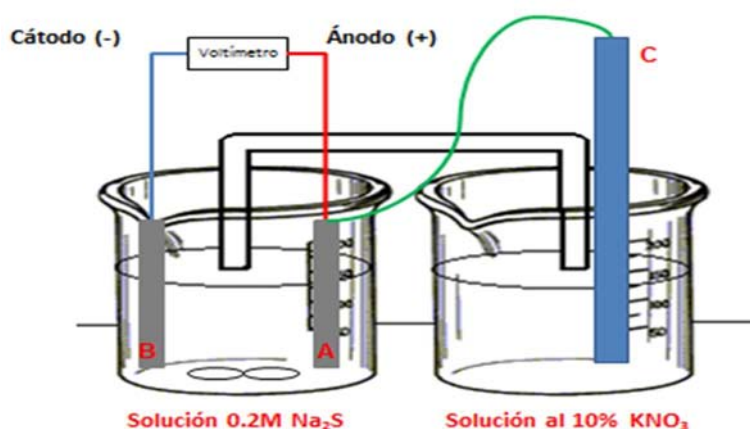


Figura 2.4. Celda electroquímica del sistema de electrodeposición. A: ESIS fabricado o de trabajo (ánodo), B: Electrodo auxiliar de platino (cátodo) C: Electrodo de Referencia Calomel.

2.3.1.1 Tratamiento a pH 14

Después del desbaste y limpieza del alambre plata, se llevó a cabo una electrodeposición de Ag_2S en su superficie, a un potencial controlado de -700mV ($\pm 5\text{mV}$) vs ECS, con agitación constante, en 50 mL de una solución acuosa de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M a un pH aproximado de 14, durante un periodo de tiempo de 90 minutos.



Figura 2.5. Celda electroquímica para tratamiento a pH 14

2.3.1.2 Tratamiento a pH 9

Posteriormente del tratamiento de desbaste y limpieza de la superficie de plata del ESIS éste fue sometido a un tratamiento de pre activación con HgCl_2 , con la finalidad de aumentar la porosidad y la adherencia de la capa de Ag_2S a la superficie del electrodo [35].

Para este tratamiento se requirió de 50 mL de una solución acuosa de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M, cuyo pH se ajustó a 9 con H_2SO_4 al 30%, con agitación constante a un potencial controlado de -700mV ($\pm 5\text{mV}$) vs ECS, por un periodo de tiempo de 90 minutos. La solución presentó una coloración amarilla debido a la presencia de poli sulfuros los cuales se generan al agregar el ácido sulfúrico [55].

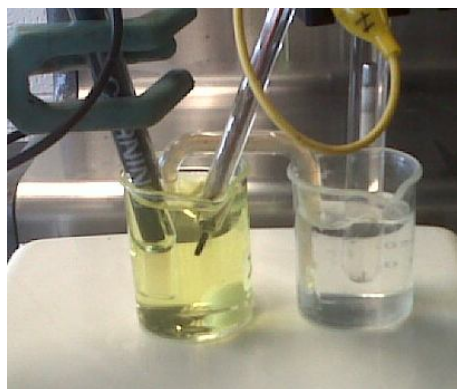


Figura 2.6. Celda electrolítica para tratamiento a pH 9

Resguardo de electrodos [12, 29]

Después del tratamiento que se da a pH 14 y 9 los electrodos deben ser guardados en una solución de sulfuro de sodio 0.01M, con la finalidad de mantener activa la membrana de sulfuro de plata. También según algunos manuales de electrodos comerciales, los ESIS deben ser guardados en seco; sin embargo, al momento de ser usados deben ser sumergidos en una solución diluida de sulfuro de sodio para humedecer y activar nuevamente la membrana.



Figura 2.7. Resguardo de Electrodos Selectivos de Iones Sulfuro fabricados

2.4 Estudio comparativo de repetibilidad entre el tratamiento a pH 14 y 9. Selección del método óptimo a validar.

Terminada la etapa de activación del electrodo, se verifica si éste presenta un comportamiento Nernstiano, si es sensible al ion sulfuro y de ser así, en qué niveles de concentración lo es.

En este caso se cuenta con dos métodos de activación que han mostrado un comportamiento lineal y Nernstiano; sin embargo, habrá que elegir un método que además de presentar comportamiento lineal y Nernstiano, presente una repetibilidad considerable.

Para el estudio comparativo de repetibilidad entre ambos tratamientos, se hizo uso de curvas de calibración de iones sulfuro y mediante pruebas potenciométricas se determinaron algunas características del ESIS fabricado como:

- 1) Estudio comparativo en el comportamiento lineal y Nernstiano entre el ESIS fabricado a pH 9, 14 y el ESIS comercial
- 2) Pruebas con réplicas de curvas de calibración para el estudio de medias (pendiente de la curva de calibración) bajo los tratamientos a pH 9 y 14

2.4.1 Desarrollo experimental para la construcción de curvas de calibración de iones sulfuro.

Para la construcción de la curva de calibración, se partió de un estándar preparado por el analista, ya que los estándares certificados de sulfuro no son comercializados debido su difícil conservación e inestabilidad. Sin embargo, existen estándares certificados con los cuales el ion sulfuro puede ser cuantificado de manera precisa mediante una valoración, en este caso se hizo uso del perclorato de plomo ($Pb(ClO_4)_2$).

2.4.1.1 Preparación del estándar de sulfuro

Para la preparación del estándar de iones sulfuro se partió de una solución altamente concentrada de $Na_2S \cdot 9H_2O$. En algunos artículos y manuales de tratamiento de aguas residuales que determinan este ion, recomiendan preparar soluciones saturadas de Na_2S debido a que es una sal hidratada y cuyo tratamiento térmico no es posible realizar debido a la inestabilidad que presenta el ion sulfuro. Sin embargo, no es muy recomendable ya que este tipo de soluciones no duran mucho tiempo, por lo que se tienen que preparar soluciones frescas [12,13, 29].

Para preparar la solución estándar del ion sulfuro, se parte de un reactivo de grado analítico de $Na_2S \cdot 9H_2O$; se procede a preparar una solución de sulfuro de sodio 0.7 M tomando en cuenta su hidratación de tal manera que el peso que se requiere del reactivo sea proporcional a la concentración si fuese sulfuro de sodio sin hidratación. Para la preparación del estándar se emplea agua libre de oxígeno para lo cual se burbujea con nitrógeno por 15 minutos. La solución debe ser resguardada en frascos ámbar, con la mínima cámara de aire y en refrigeración.

Posteriormente se procede a hacer una estandarización con un estándar certificado cuyo proceso se describirá a continuación.

2.4.1.2 Estandarización

Después de haber preparado esta solución se procede a estandarizarla con $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 0.1 M (estándar certificado) potenciométricamente, empleando un Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro comercial marca Cole Parmer[12].

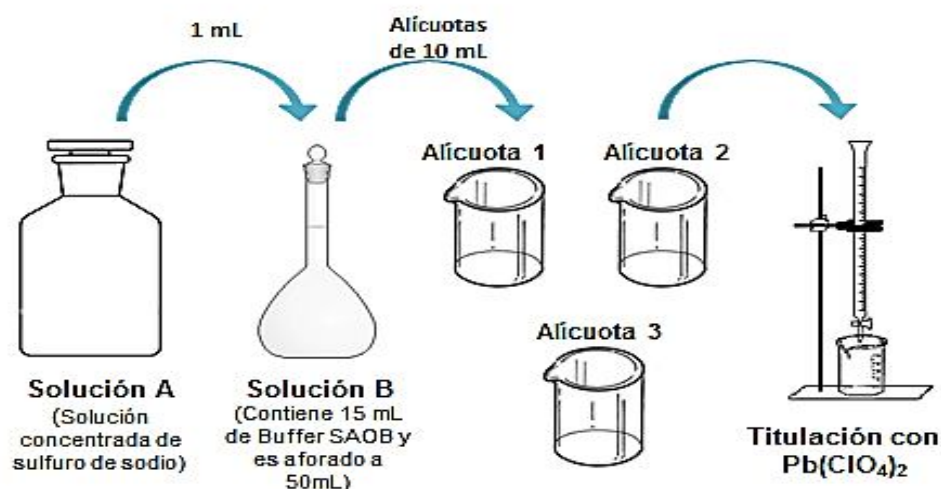


Figura 2.8. Preparación de soluciones para la valoración potenciométrica

Se realizaron las respectivas diluciones a partir de la solución concentrada como se muestra en la **Figura 2.8 (Solución A)** así como, para obtener la solución a estandarizar (**Solución B**), para la cual es necesario agregar un buffer antioxidante SAOB (Sulfide Antioxidant Buffer) en una proporción del 30% del volumen de aforo.

Los componentes del SAOB son: NaOH 2M (para ajustar el pH cercano a 14 y tener la especie S^{2-} de forma libre y no como bisulfuro HS^-), Na_2EDTA 0.2M (compleja metales pesados presentes en la sal de sulfuro de sodio) y ácido ascórbico 0.2M (como agente reductor de sacrificio). El buffer SAOB también actúa como ajustador de fuerza iónica. A partir de la solución B se toman tres alícuotas de 10 mL y se realiza una titulación potenciométrica empleando un ESIS combinado marca Cole Parmer, con adiciones de 0.2 mL de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, hasta rebasar del punto de equivalencia.

El buffer y las soluciones que contengan azufre debe ser preparadas con agua desionizada y libre de oxígeno, para lo cual, ésta debe ser burbujeada con nitrógeno por 15 minutos.

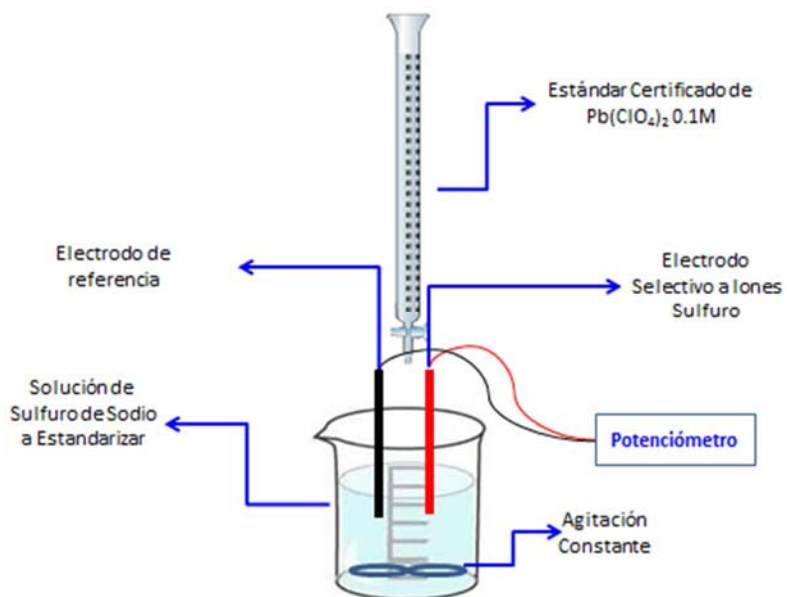


Figura 2.9. Esquema para la estandarización de la solución concentrada de sulfuro

La reacción de valoración que se lleva a cabo es una reacción de precipitación cuyo equilibrio químico es el siguiente:



Para la determinación del punto de equivalencia se determinó la primera derivada (DE/DV) como se muestra en la **Figura 2.10**-byse calculó la concentración de sulfuro tomando en cuenta las respectivas diluciones.

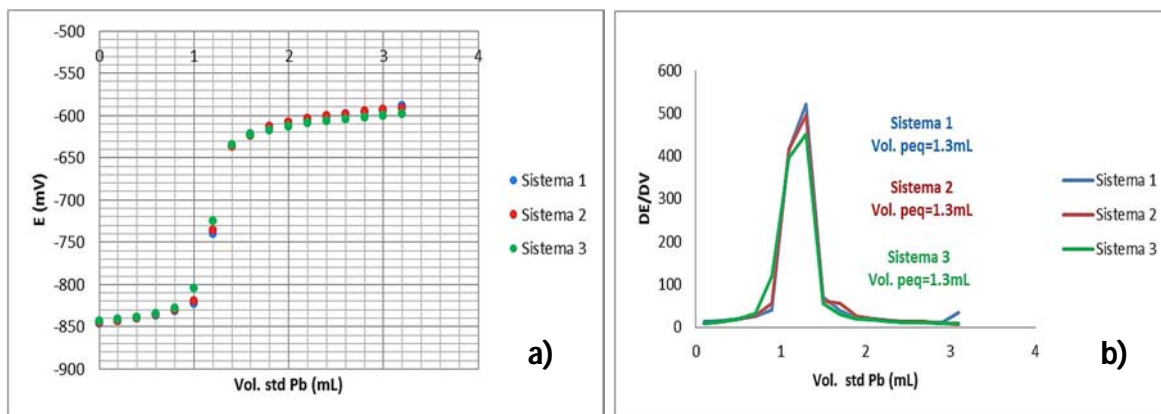


Figura 2.10 Gráfico de valoración potenciométrica del S^{2-} . a) Gráfico E vs Vol. (mL) de Pb^{2+} .
b) Gráfico de primera derivada DE/DV vs Vol. (mL) de Pb^{2+}

2.4.1.3 Preparación de la curva de calibración

Para la preparación de la curva de calibración se prepararon cuatro soluciones partiendo de la solución estándar de sulfuro como se muestra en la **Figura 2.11**. Estas soluciones fueron preparadas con agua libre de oxígeno.

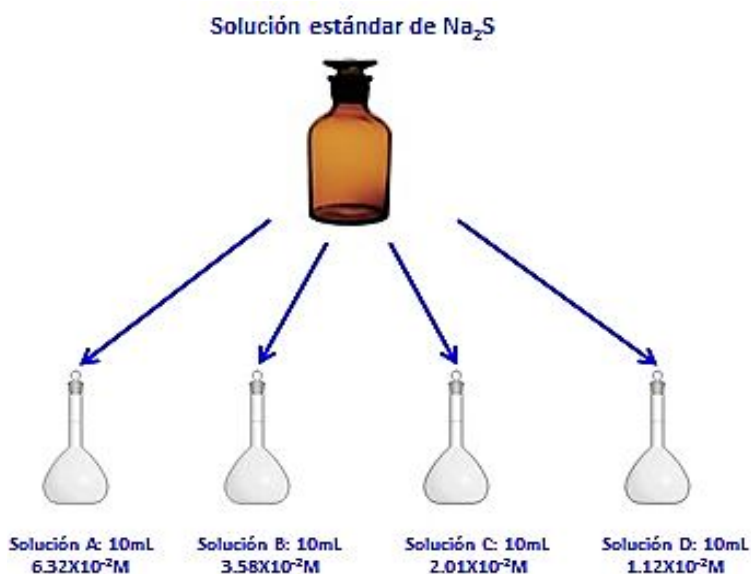


Figura 2.11. Preparaciones de soluciones estándar para la construcción de la curva de calibración de iones sulfuro

Las concentraciones a las cuales se construyó la curva se muestran en la **Tabla 2.1**, a cuyos sistemas se les agrega 30% de SAOB con respecto al volumen de aforo. Estas soluciones deben ser reguardadas en frascos ámbar (para reducir la posibilidad de oxidación del ácido ascórbico en presencia de la luz) y con la mínima cámara de aire posible. La curva de calibración fue preparada con agua libre de oxígeno.

Tabla 2.1. Diseño de Curva de calibración para pruebas potenciométricas

Sistema	[S ²⁻] (mol/L)	pS	SAOB (mL)	Aforo (mL)
1	3.16x10 ⁻²	1.5	3	10
2	1.8x10 ⁻²	1.75	3	10
3	1.06x10 ⁻²	2	3	10
4	5.6x10 ⁻³	2.25	3	10
5	3.16x10 ⁻³	2.5	3	10
6	1.8x10 ⁻³	2.75	3	10
7	1.06x10 ⁻³	3	3	10
8	5.6x10 ⁻⁴	3.25	3	10

Para preparar la curva de calibración (**Tabla 2.1**) en las concentraciones señaladas se realizaron las siguientes diluciones de las soluciones A, B, C y D (ver **Figura 2.12**) que se describieron en la **Figura 2.11** y se aforaron a 10mL cada sistema.

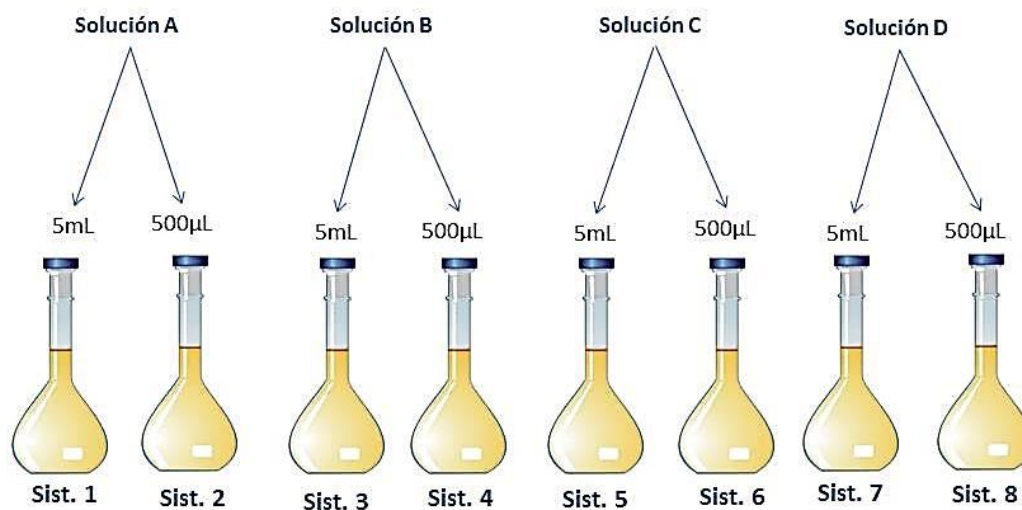


Figura 2.12. Diluciones para curva de calibración de iones sulfuro

Todas las soluciones fueron preparadas continuamente, ya que no pueden ser almacenadas debido a su baja durabilidad e inestabilidad. Un indicativo de que las soluciones están en su máximo estado de oxidación es su color; si es amarillo claro a naranja su oxidación es mínima y aún pueden ser utilizadas; pero si es marrón tendrán que ser desechadas.

2.4.2 Desarrollo experimental para el estudio comparativo entre el ESIS fabricado a pH 14 y 9.

Para estudiar el comportamiento del ESIS fabricado a pH 14 y a pH 9 se realizaron mediciones potenciométricas de réplicas de electrodos tratados de la misma manera así como de la curva de calibración de iones sulfuro con el fin de estudiar su comportamiento lineal y Nernstiano, así como su repetibilidad.

2.4.2.1. Montaje de equipo para pruebas potenciométricas

Para las pruebas potenciométricas se realizó un montaje del equipo como se muestra en la **Figura 2.13-a**, el cual consta de dos semiceldas. La primera celda corresponde a las soluciones de la curva de calibración, en donde va sumergido el ESIS fabricado y una barra magnética para la agitación. La segunda semicelda corresponde a la del electrolito soporte KNO_3 al 10% para el electrodo Calomel. Se cerró el circuito entre ambas celdas con un puente salino de agar-agar.

Se empleó una placa de silicón como aislante entre el agitador y los vasos, ya que debido al equipo de agitación, las soluciones tienden a calentarse lo cual favorece la oxidación.



Figura 2.13. a) Celda electroquímica para pruebas potenciométricas con el ESIS fabricado. b) Montaje de equipo para pruebas potenciométricas con ESIS fabricado.

2.4.2.2 Pruebas potenciométricas para el estudio comparativo.

Para el estudio comparativo se fabricaron tres ESIS de cada tratamiento propuesto (ver **sección 2.3.1.1** y **2.3.1.2**) y se construyó una curva de calibración con dos réplicas de forma independiente, es decir, partiendo desde los cuatro estándares propuestos en la **sección 2.4.1.3**.

Se obtuvo la curva de calibración y sus réplicas con cada uno de los electrodos fabricados incluyendo el ESIS comercial. Se verificó y se ajustó la pendiente del electrodo comercial. En el caso de que la pendiente no fuera la esperada, se pulió la superficie para eliminar cualquier envenenamiento adquirido por su uso.

La lectura se tomó bajo agitación constante y burbujeando ligeramente con nitrógeno, con flujo lento y sólo en la superficie de las soluciones cuidando que no toque el electrodo. Posteriormente de haber realizado las pruebas, se realizó un tratamiento de datos con el programa STATGRAPHICS Centurion XV.II.



Figura 2.14. a) Curva de calibración con sus réplicas para pruebas potenciométricas, b) Pruebas potenciométricas con ESIS comercial, c) Pruebas potenciométricas con ESIS fabricado

2.5 Caracterización óptica y electroquímica de la membrana de Ag₂S

El ESIS fabricado tiene diferentes comportamientos bajo los dos tratamientos propuestos; para esto es necesario caracterizar la superficie a la cual se le está realizando el tratamiento electroquímico. Para esto se realizaron estudios de caracterización de tipo óptico y electroquímico.

La diferencia en el comportamiento de los ESIS fabricados puede deberse a que no sólo este presente el sulfuro de plata en el electrodo, sino que también puedan presentarse óxidos de azufre y plata o de alguna otra especie química que puede causar esta diferencia.

El objetivo de la caracterización electroquímica es estudiar el comportamiento electroquímico del sulfuro presente en el electrodo como Ag₂S, así como, el de las especies que puedan estar presentes, principalmente óxidos de azufre y de plata.

En el caso de la caracterización electroquímica realizaron pruebas de microelectrólisis al ESIS fabricado bajo los dos tratamientos propuestos. Se realizaron pruebas cualitativas de Voltamperometría Cíclica, con una velocidad de barrido de 10 mV/s para el estudio de especies en baja concentración e intermediarios que se pudieran estar formando. Se realizó un barrido exploratorio hacia potenciales positivos y negativos.

Para la caracterización electroquímica se emplearon dos electrolitos soporte. El primero fue sulfuro de sodio, esto con la finalidad de estudiar el comportamiento del ESIS fabricado bajo los dos tratamientos en presencia de la especie a la cual es selectiva. El segundo fue perclorato de sodio, el cual funciona como blanco para corroborar los picos de oxidación y reducción debidos únicamente al electrodo.

Para el estudio óptico se realizó una prueba de difracción de rayos X de bajo ángulo al ESIS fabricado bajo los dos tratamientos propuestos.

2.5.1 Caracterización óptica

Para la caracterización óptica se fabricó un electrodo de cada tratamiento (a pH 14 y 9) y se obtuvieron sus respectivos difractogramas de rayos X. Se empleó un difractómetro Bruker D-8 Advance, radiación Cu K- α , un filtro en el haz secundario de Ni 0.5% Cu-Ni-K β , en aire a temperatura ambiente, en la geometría de Bragg-Brentano, en un haz rasante por debajo de los 60° en 2 θ ; éste se emplea debido a que la muestra a analizar se encuentra sobre el sustrato.

2.5.2 Pruebas de Voltamperometría Cíclica

Las pruebas de voltamperometría cíclica se realizaron al ESIS fabricado bajo los dos tratamientos propuestos, empleando dos electrolitos soporte diferentes; el primero Na₂S*9H₂O 0.1M y el segundo NaClO₄0.1 M. Se emplearon tres electrodos, un electrodo Calomel, un electrodo de platino como auxiliar y el ESIS fabricado como electrodo de trabajo (bajo las dos condiciones de

tratamiento propuestas). Las soluciones electrolíticas fueron burbujeadas con nitrógeno por 15 minutos y las pruebas se realizaron sin agitación.

Los Voltamperogramas cíclicos obtenidos se iniciaron desde el OCP (Open Circuit Potential o Potencial de Circuito Abierto), hacia direcciones anódicas y catódicas. Éste se llevó a cabo sin agitación durante 30 minutos, con el objetivo de obtener resultados reproducibles y confiables.



Figura 2.1.5. Potenciostato BioLogic. Modelo SP-150 empleado para pruebas de microelectrólisis de Voltamperometría Cíclica

- ***Prueba empleando Na_2S como electrolito soporte.***

Se preparó una solución de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0.1M y se realizaron los VAC de un electrodo tratado a pH 14 y otro a pH 9. El VAC partió del OCP referido al ECS, hacia potenciales negativos y positivos alcanzando un valor entre -1V y 1V vs ECS, con una velocidad de barrido de 10mV/s.

- ***Prueba empleando NaClO_4 como electrolito soporte.***

Se empleó una solución de NaClO_4 0.1M Cuya preparación de esta solución se describe a continuación.

Para preparar la solución de NaClO_4 0.1M se prepara aproximadamente 1L de solución de HClO_4 0.1M, se reservan 50mL de los cuales se dividirán en dos, es decir, solución A de 25 mL y solución B de 25mL respectivamente. Se satura la solución A con NaOH y la solución B se conserva tal cual. Posteriormente la solución restante de NaClO_4 es llevada a pH 7 ± 0.5 con la solución A. En caso de rebasar el pH se adiciona poco a poco la solución B hasta el pH de 7.

En este caso se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos bajo condiciones diferentes a las que se habían propuesto para el caso de electrolito soporte de Na_2S .

Se obtuvieron los VAC con compensación óhmica del 85%. En el caso de ESIS tratado a pH 14, la ventana exploratoria fue abierta hacia potenciales negativos y positivos, alcanzando un valor entre -1V y 1V vs ECS y de -1 V a 0.5V vs ECS; ambos casos con una velocidad de barrido de 10mV/s.

En el ESIS tratado a pH 9 la ventana exploratoria fue abierta hacia potenciales negativos y positivos, alcanzando un valor entre -0.8 y 0.6V vs ECS y -0.8 a 0.15V vs ECS, ambos casos con una velocidad de barrido de 10mV/s.

2.6 Resultados y discusión de la fabricación, activación y caracterización electroquímica y óptica del Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro (ESIS).

Se fabricó un Electrodo Selectivo de Iones Sulfuro, que es un electrodo de estado sólido y de segunda clase [19]. Se realizó la activación electroquímica del mismo bajo dos tratamientos a pH 14 y 9 con sus respectivos pretratamientos.

La activación electroquímica a pH 14 y 9 no difieren físicamente; sin embargo, la respuesta analítica sí está marcada la diferencia entre ambos tratamientos. Es por ello que se realizó una caracterización electroquímica y óptica para entender más a fondo lo que provoca esta diferencia. Así mismo se llevó a cabo un estudio comparativo, de tal manera que se pudiera seleccionar el tratamiento que presentara una mayor repetibilidad, comportamiento lineal y Nernstiano.

Todos los resultados obtenidos en pruebas potenciométricas y de voltamperometría cíclica fueron referidos al Electrodo de Calomel Saturado (ECS).

2.6.1 Fabricación y activación por tratamiento electroquímico.

Los electrodos fabricados bajo las dos condiciones propuestas presentan una cobertura negra, brillante, de buena fijación a la superficie, la membrana es uniforme y no presenta grietas.



Figura 2.16. Electrodo tratado electroquímicamente

En el tratamiento electroquímico, las soluciones de electrodeposición presentan diferencias significativas. A pH 14 la solución es incolora y traslúcida (ver **Figura 2.5**), ya que de acuerdo a la escala de pH (ver **Figura 2.17**), en este intervalo predomina la especie S^{2-} y estas características son típicas de esta especie.

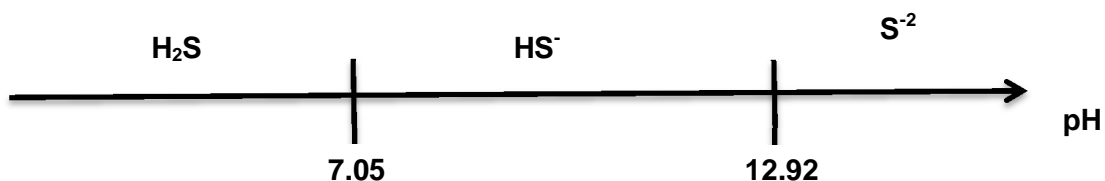


Figura 2.17. Escala de existencia-predominio de pH para el ácido sulfhídrico

En tanto el tratamiento a pH 9, la solución electrolítica de sulfuro presenta una coloración amarilla (ver **Figura 2.6**), debida a la formación de polisulfuros (S_x), que tienen lugar debido a la acidulación de la solución alcalina de Na_2S . Sí se llega a pH's 3 y 5, la solución se enturbia hasta formar un precipitado blanco. Esto es debido a que se forma una especie de azufre conocido como azufre blanco [7].

El potencial aplicado en la electrodeposición en ambos tratamientos fue de -700mV vs ECS. Este potencial fue el adecuado debido a que la corriente resultante era baja; en cambio, si se hubiese aplicado el potencial más oxidante la corriente hubiese sido más alta y se hubiese generado en la membrana una mayor proporción de óxidos de plata (ver **Figura 2.18 y 2.19**). Esto no hubiera sido conveniente ya que la composición de la membrana hubiera variado y por lo tanto se vería reflejado en la repetibilidad y selectividad del electrodo.

Hasta aquí el tratamiento a pH 14 comienza tener ciertas ventajas ya que a este pH no se favorece la formación de óxidos en la membrana del electrodo.

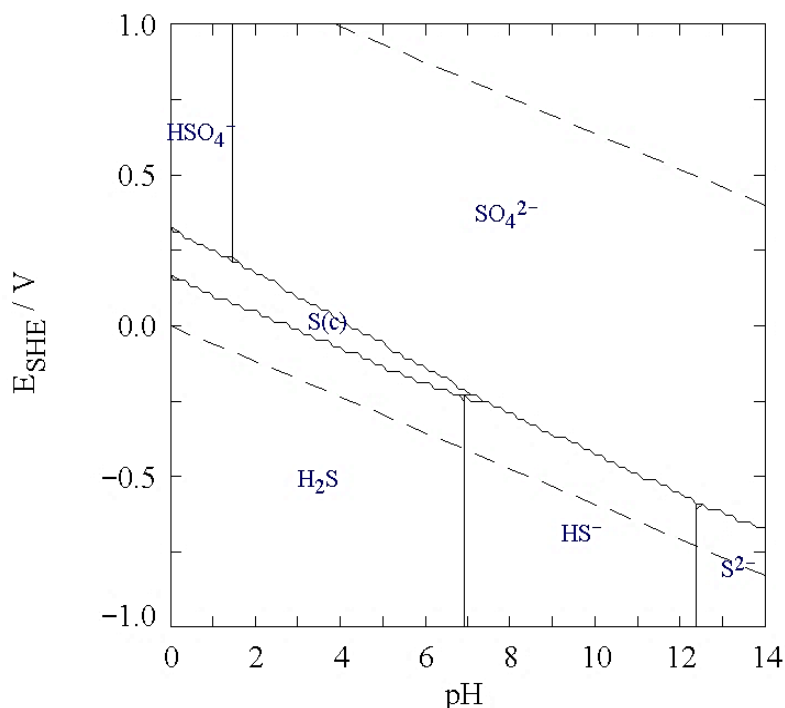


Figura 2.18. Diagrama Tipo Pourbaix para Azufre

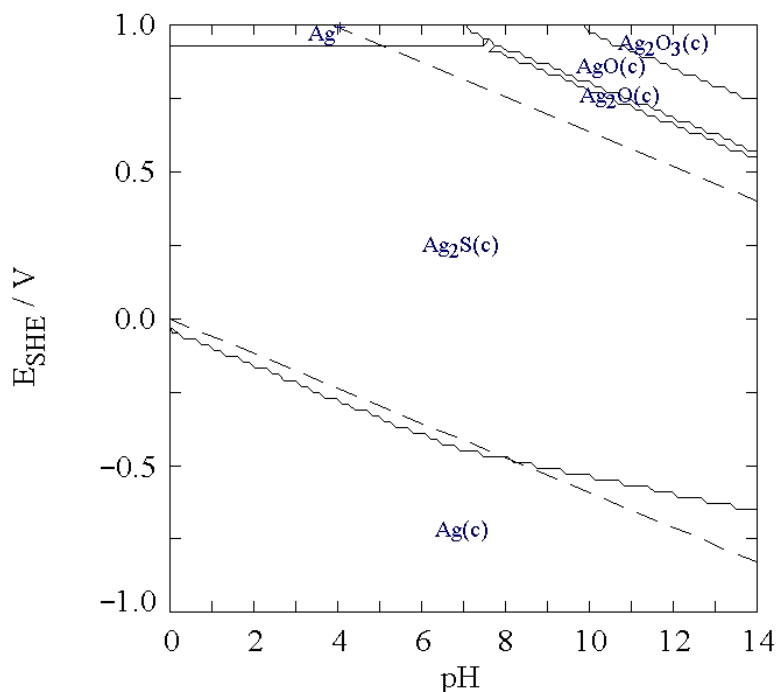


Figura 2.19. Diagrama Tipo Pourbaix para el sistema Ag/S a una C_s de 0.2M

2.6.2 Estudio Comparativo del tratamiento a pH 14 y 9

Éste estudio comparativo se inició con una comparación de la respuesta lineal de tres electrodos que son: ESIS comercial, ESIS con tratamiento a pH 14 y ESIS con tratamiento a pH 9.

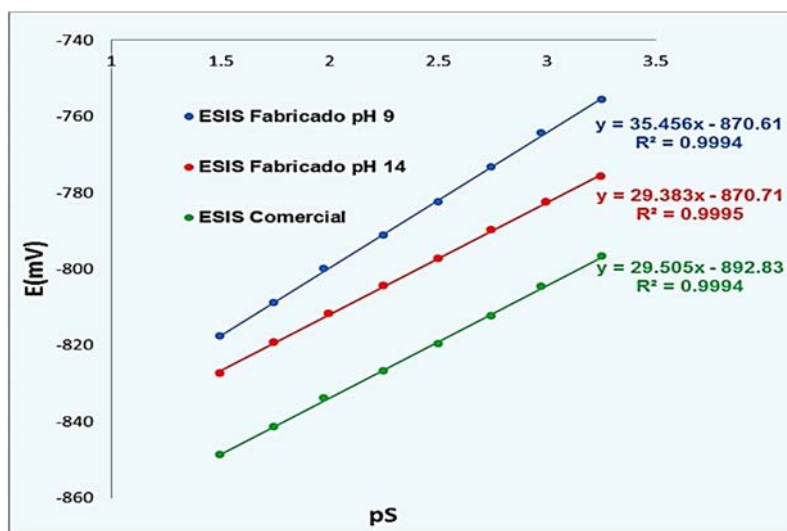


Figura 2.20. Curvas de calibración pS vs E (mV) para ESIS comercial y los fabricados a pH 14 y 9

Al comparar la pendiente en los tres casos tenemos que el ESIS comercial presenta una pendiente de 29.505mV; sin embargo, el tratamiento a pH 9 supera esta pendiente con un valor de 35.456mV, por lo que es más sensible el ESIS tratado a pH 9.

También cabe destacar que el ESIS tratado a pH 14, presenta cierta similitud al ESIS comercial con un valor de pendiente de 29.383mV.

Para un estudio más a fondo, se realizó un análisis de medias con sus respectivas réplicas ya mencionadas en la **sección 2.4.2** del presente capítulo. En resumen, el análisis de medias se realizó con tres electrodos de cada tratamiento y con una curva de calibración con dos réplicas y los datos se analizaron con el programa STATGRAPHICS Centurion XV.II.

2.6.2.1 Análisis de medias para el tratamiento electroquímico a pH 14

Para este análisis se determinó primero el ajuste al modelo lineal de las curvas de calibración de iones sulfuro de tres electrodos tratados electroquímicamente a pH 14; también se determinaron los residuales de la curva de calibración y gráfico de caja de bigotes para la comparación de medias.

Los resultados de la respuesta analítica para los tres ESIS fabricados bajo tratamiento electroquímico a pH 14 con las tres curvas de calibración se muestran en la **Tabla 2.2**.

Tabla 2.2. Respuesta analítica de los ESIS fabricados bajo tratamiento electroquímico a pH 14

Sistema	[S-2] (mol/L)	pS	E1 E(mV)	E2 E(mV)	E3 E(mV)
1	3.16E-02	1.50031292	-820.9	-819	-823.3
2	1.79E-02	1.74714697	-815.4	-813.7	-818
3	1.00E-02	1.99869907	-809.6	-808.3	-811.8
4	5.69E-03	2.24887493	-801.9	-799.6	-804.5
5	3.16E-03	2.50031292	-796.3	-794.4	-799.1
6	1.79E-03	2.74714697	-789.8	-788	-793
7	1.00E-03	2.99869907	-780.8	-779.6	-786.3
8	5.69E-04	3.24887493	-772.6	-771.4	-778.7
1	3.16E-02	1.50031292	-819.9	-818.8	-824.6
2	1.79E-02	1.74714697	-814.9	-813	-817.6
3	1.00E-02	1.99869907	-809.3	-806.8	-811.4
4	5.69E-03	2.24887493	-802.3	-800.1	-804.2
5	3.16E-03	2.50031292	-796	-792.9	-798
6	1.79E-03	2.74714697	-790.1	-786.8	-792
7	1.00E-03	2.99869907	-781.8	-779.4	-785.1
8	5.69E-04	3.24887493	-773.3	-773.6	-778.1
1	3.16E-02	1.50031292	-820	-818.3	-826.2
2	1.79E-02	1.74714697	-814.1	-813.2	-819.1
3	1.00E-02	1.99869907	-809.2	-806.9	-812.2
4	5.69E-03	2.24887493	-802.1	-799.6	-804.7
5	3.16E-03	2.50031292	-796.4	-793.2	-798
6	1.79E-03	2.74714697	-789.9	-787.1	-791.5
7	1.00E-03	2.99869907	-782	-779	-783.4
8	5.69E-04	3.24887493	-773.5	-772.8	-777.1

El electrodo fabricado a pH 14 presenta un comportamiento lineal en respuesta a las medidas de la curva de calibración.

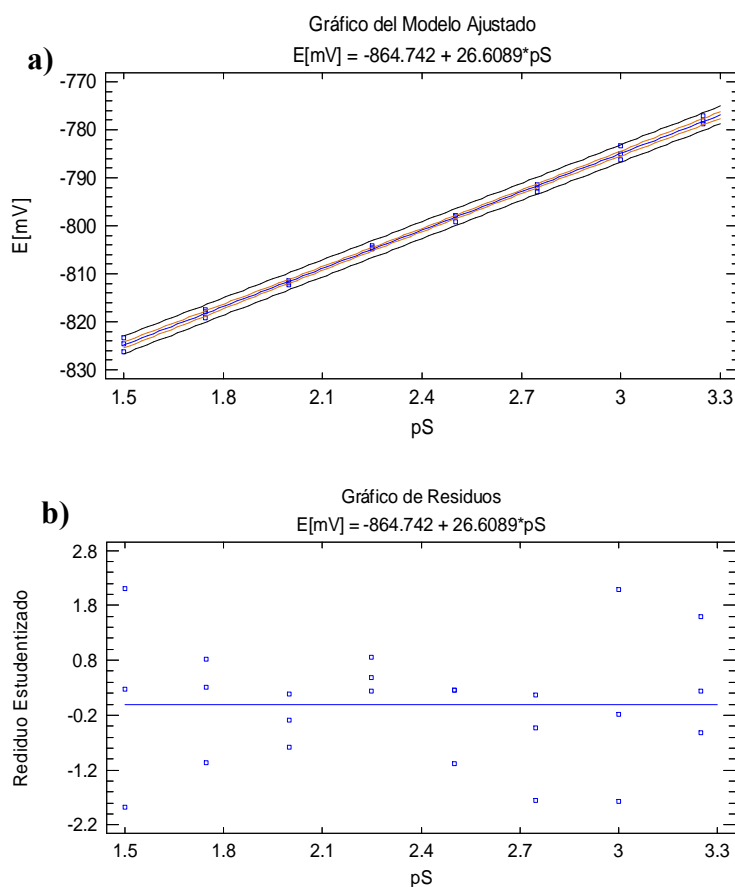


Figura 2.21. a) Gráfico pS vs E (mV) del modelo ajustado para ESIS No.1, fabricado a pH 14. b) Gráfico de residuales para modelo ajustado del ESIS fabricado a pH 14

La ecuación de modelo ajustado que presenta el ESIS fabricado a pH 14 (ver figura 2.21-a) queda expresada como:

$$E (mV) = 26.6089 pS - 864.742 \quad \text{Ec. 2.4}$$

Con una R^2 de 99.7244% de variabilidad entre los parámetros E (mV) y pS y un coeficiente de determinación de 0.9986, lo cual da indicios de la variabilidad de pS con respecto al potencial eléctrico E (mV). En la **figura 18-b**, se observa que los residuales están al azar por lo que se les consideran homocedásticos y no existen datos anómalos (con residuales mayores a 3), por lo que el modelo lineal propuesto se analizó de forma correcta con mínimos cuadrados. Adicionalmente en la **Tabla 2.3** confirmamos que si hay ajuste al modelo lineal con una 95% de confianza.

Tabla 2.3. Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	5572.86	1	5572.86	7960.57	0.0000
Residuo	15.4013	22	0.700057		
Carencia de Ajuste	2.00126	6	0.333544	0.40	0.8694
Error Puro	13.4	16	0.8375		
Total (Corr.)	5588.26	23			

$R^2 = 99.7244 \%$

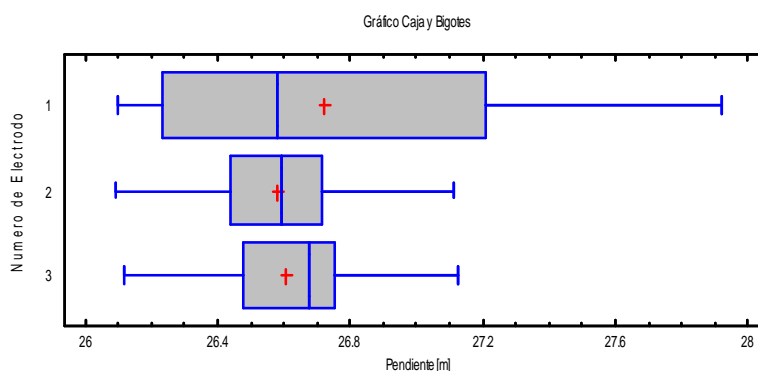


Figura 2.22. Gráfico de caja de bigotes pendiente (m) vs Número de Electrodo, para el análisis de medias del ESIS fabricado a pH14

Tabla 2.4. ANOVA para Pendiente [m] por Número de Electrodo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	0.258496	2	0.129248	0.82	0.4455
Intra grupos	9.94263	63	0.157819		
Total (Corr.)	10.2011	65			

Tabla 2.5. Pruebas de Múltiple Rangos para Pendiente [m] por número de electrodo

Método: 95.0 porcentaje LSD

Nivel	Casos	Media	Grupos Homogéneos
2	20	26.5778	X
3	22	26.607	X
1	24	26.7209	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1 - 2		0.143123	0.240357
1 - 3		0.113928	0.234322
2 - 3		-0.0291948	0.245273

En este caso para comparar el efecto de la preparación del electrodo a pH de 14 se elaboraron tres electrodos. Se midieron tres curvas de calibración de sulfuro con la finalidad de analizar si hay efecto de este factor en la sensibilidad del electrodo. Como podemos ver en la **Figura 2.22**, la dispersión de los datos en los tres grupos no es variable; sin embargo, hay mayor dispersión en el

electrodo 1 mientras que en el electrodo 2 y 3 la dispersión es igual. Por lo tanto no existe una diferencia significativa en la sensibilidad de los electrodos 1,2 y 3 con un 95% de confianza (ver **tabla 2.5**).

2.6.2.2 Análisis de medias para el tratamiento electroquímico a pH 9

Para este análisis se determinó primero el ajuste al modelo lineal de las curvas de calibración de iones sulfuro de tres electrodos tratados electroquímicamente a pH 9: también se determinaron los residuales de la curva de calibración y gráfico de caja de bigotes para la comparación de medias. Los resultados de la respuesta analítica para los tres ESIS fabricados bajo tratamiento electroquímico a pH 9 con las tres curvas de calibración se muestran en la **Tabla 2.6**.

Tabla 2.6. Respuesta analítica de los ESIS fabricados bajo tratamiento electroquímico a pH 9

sistema	[S-2] (mol/L)	pS	E1 E(mV)	E2 E(mV)	E3 E(mV)
1	3.16E-02	1.50031292	-813.9	-817.6	-811.1
2	1.80E-02	1.74472749	-804.5	-808.8	-802.5
3	1.06E-02	1.97469413	-795.4	-799.8	-794.5
4	5.60E-03	2.25181197	-786.5	-791.2	-785.5
5	3.16E-03	2.50031292	-778.5	-782.5	-778.3
6	1.80E-03	2.74472749	-769.5	-773.2	-770.4
7	1.06E-03	2.97469413	-762.4	-764.4	-761.8
8	5.60E-04	3.25181197	-753.4	-755.7	-753.2
1	3.16E-02	1.50031292	-815.5	-818.6	-811.5
2	1.80E-02	1.74472749	-806.5	-809.4	-802.4
3	1.06E-02	1.97469413	-797.4	-800.3	-794.5
4	5.60E-03	2.25181197	-789.3	-791.6	-786
5	3.16E-03	2.50031292	-781.1	-784.3	-779
6	1.80E-03	2.74472749	-771.5	-775.2	-769.9
7	1.06E-03	2.97469413	-763.8	-767	-762.4
8	5.60E-04	3.25181197	-756.7	-760.6	-755.5
1	3.16E-02	1.50031292	-815.6	-818.5	-812
2	1.80E-02	1.74472749	-808.6	-808.9	-803.7
3	1.06E-02	1.97469413	-798.3	-801.3	-798.8
4	5.60E-03	2.25181197	-789.6	-793	-791.3
5	3.16E-03	2.50031292	-782.1	-784.3	-778.5
6	1.80E-03	2.74472749	-773.4	-775.6	-770.7
7	1.06E-03	2.97469413	-765	-767.2	-761.7
8	5.60E-04	3.25181197	-757.6	-760.2	-755.4

El electrodo fabricado a pH 9 presenta un comportamiento lineal al igual que el electrodo tratado a pH 14; sin embargo, existe diferencia en cuanto a su sensibilidad. El modelo propuesto para este modelo en respuesta a las medidas de la curva de calibración es lineal como se muestra en la **Figura 2.23**.

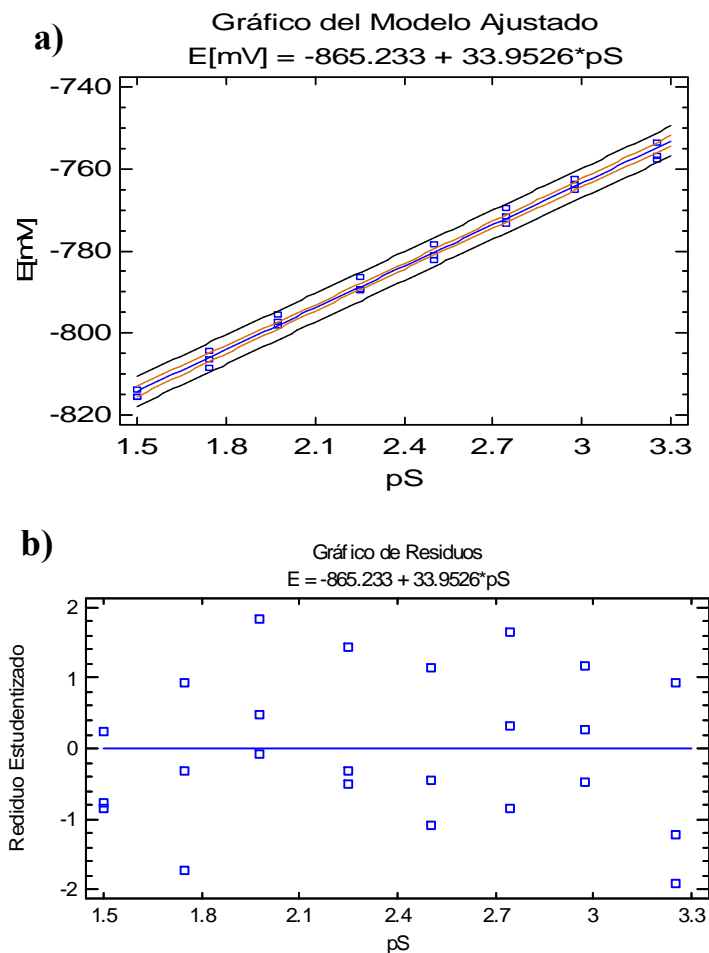


Figura 2.23. a) Gráfico pS vs E(mV) del modelo ajustado para ESIS No. 1, fabricado a pH 9. b) Gráfico de residuales para modelo ajustado del ESIS fabricado a pH 9

La ecuación de modelo ajustado que presenta el ESIS fabricado a pH 9 (ver figura 2.23-a), queda expresada como:

$$E(\text{mV}) = 33.9526 \text{pS} - 865.233 \quad \text{Ec. 2.5}$$

Con una R^2 de 99.3398% de variabilidad entre los parámetros E (mV) y pS y un coeficiente de determinación de 0.9967, lo cual da indicios de la variabilidad de pS con respecto al potencial eléctrico E (mV). En la figura 20-b, se observa que los residuales están al azar por lo que se les consideran homocedásticos y no existen datos anómalos (con residuales mayores a 3), por lo que el modelo lineal propuesto se analizó de forma correcta con mínimos cuadrados. Adicionalmente en la **Tabla 2.7** confirmamos que si hay ajuste al modelo lineal con una 95% de confianza.

Tabla 2.7. Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Modelo	9054.52	1	9054.52	3310.35	0.0000
Residuo	60.1748	22	2.73522		
Carencia de Ajuste	12.0148	6	2.00247	0.67	0.6788
Error Puro	48.16	16	3.01		
Total (Corr.)	9114.7	23			

$R^2 = 99.3398\%$

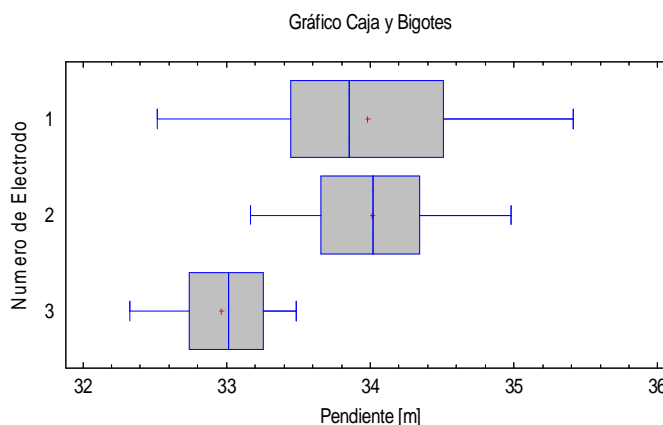


Figura 2.24. Gráfico de caja de bigotes pendiente (m) vs Número de Electrodo, para la comparación de medias de tres ESIS tratados electroquímicamente a pH 9

Tabla 2.8. ANOVA para Pendiente [m] por Número de Electrodo

Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
Entre grupos	16.074	2	8.03698	26.49	0.0000
Intra grupos	20.3303	67	0.303438		
Total (Corr.)	36.4043	69			

Tabla 2.9. Pruebas de Múltiple Rangos para Pendiente [m] por Número de Electrodo

Método: 95.0 porcentaje LSD

Nivel	Casos	Media	Grupos Homogéneos
3	22	32.9649	X
1	24	33.9838	X
2	24	34.01	X

Contraste	Sig.	Diferencia	+/- Límites
1 - 2		-0.0262184	0.3174
1 - 3	*	1.01886	0.324534
2 - 3	*	1.04508	0.324534

*indica una diferencia significativa.

En este caso para comparar el efecto de la preparación del electrodo a pH de 9 se elaboraron tres electrodos. Se midieron tres curvas de calibración de sulfuro con la finalidad de analizar si hay efecto de este factor en la sensibilidad del electrodo. Como podemos ver en la **Figura 2.24**, la

dispersión de los datos en los tres grupos es variable, hay mayor dispersión en el electrodo 1 que en el 2 y 3; sin embargo, hay mayor semejanza en los electrodos 1 y 2. El electrodo 3 presenta menor dispersión y no hay semejanza al electrodo 1 y 2 con un 95% de confianza (ver **Tabla 2.9**).

2.6.2.3 Selección del método óptimo a validar

Para la selección del método óptimo está basada en los resultados obtenidos en las **secciones 2.7.2.1 y 2.7.2.2**, donde se realizó un análisis de medias con el fin de estudiar la repetibilidad de las pendientes de los electrodos tratados bajo el mismo tratamiento, en ambos casos propuestos.

En la **Figura 2.25-a** se muestran los Gráfico de Bigotes de las pendientes de las curvas de calibración obtenidas con tres ESIS fabricados a pH 14 y 9 (ver **figura 2.25 a y b**) y cuyo factor es el número de electrodo, cuya variable dependiente es la pendiente y el factor es en número de electrodo.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el tratamiento electroquímico a pH 14 muestra un comportamiento lineal y Nernstiano al igual que el tratamiento a pH 9, a pesar de que éste presenta mayor sensibilidad, no es repetible. El tratamiento a pH 14 muestra una mayor reproducibilidad y presenta una pendiente de 26.6089mV que se asemeja al ESIS comercial, cuyo intervalo de pendiente es de $26 \pm 2\text{mV}$ [12].

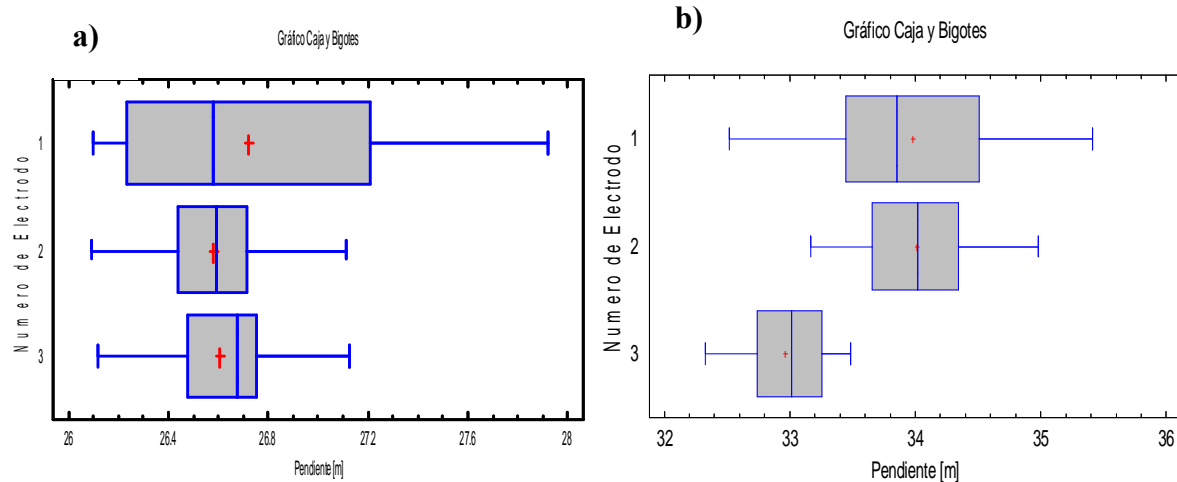


Figura 2.25. Gráfico de Caja de bigotes pendiente (m) vs número de electrodo, para la comparación de medias de las pendientes de las curvas de calibración de tres ESIS tratados electroquímicamente. a) Tratamiento a pH 14 y b) Tratamiento a pH 9

Con los resultados obtenidos se eligió el ESIS tratado a pH 14 como un método óptimo para validar, ya que presenta comportamiento lineal y Nernstiano y una adecuada repetibilidad.

2.6.3 Caracterización óptica del ESIS fabricado a pH 14 y 9

Se realizó una difracción de rayos X de bajo ángulo para ambos tratamientos con la finalidad de caracterizar la estructura de la membrana y así poder elucidar el diferente comportamiento de los ESIS fabricados bajo cada tratamiento

En las **Figuras 2.30 y 3.31** se muestran los difractogramas realizados para cada caso, de cuyo análisis se determinaron las respectivas estructuras cristalinas formadas en la superficie del electrodo en cada uno de los dos tratamientos.

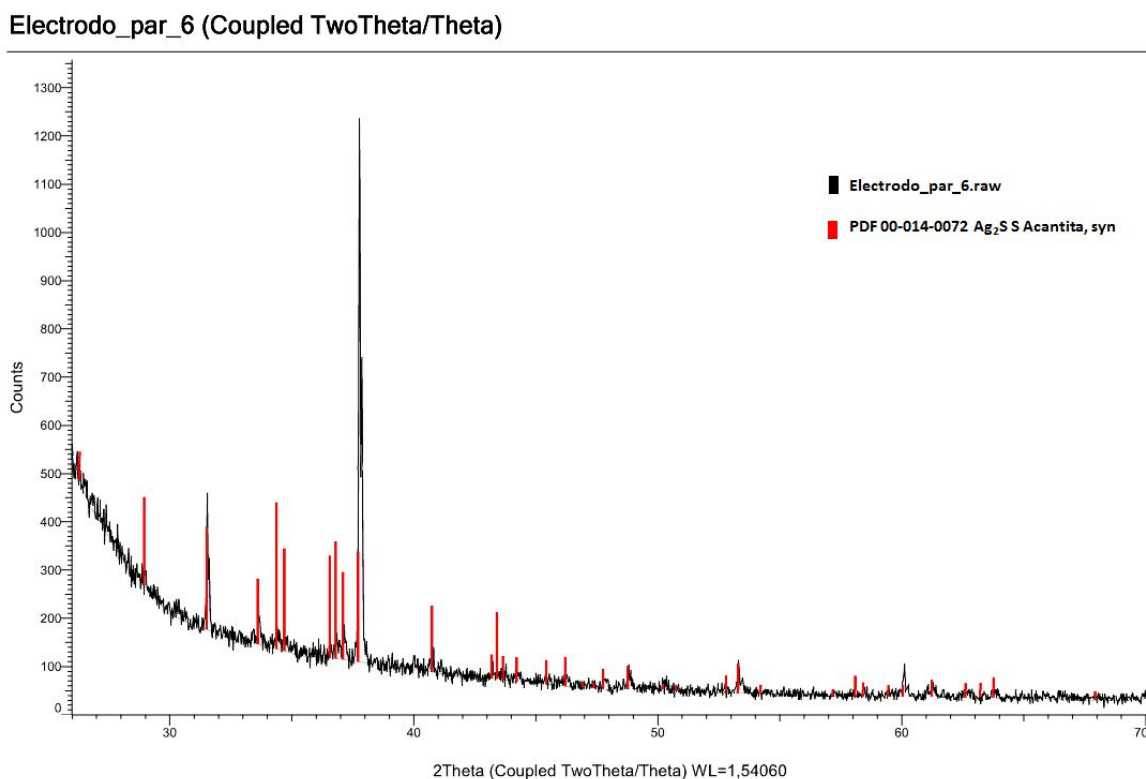


Figura 2.30. Difractograma 2THETA vs Intensidad realizado para el ESIS fabricado a pH 14.

Mineral Gretch (Coupled TwoTheta/Theta)

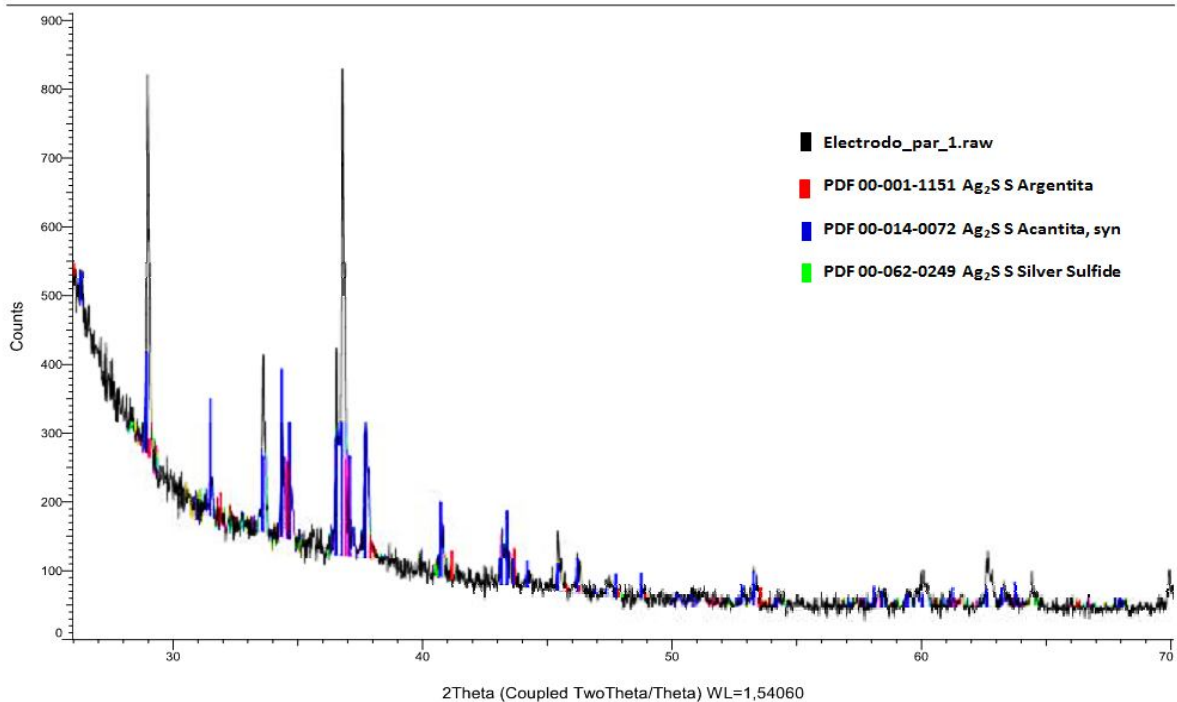
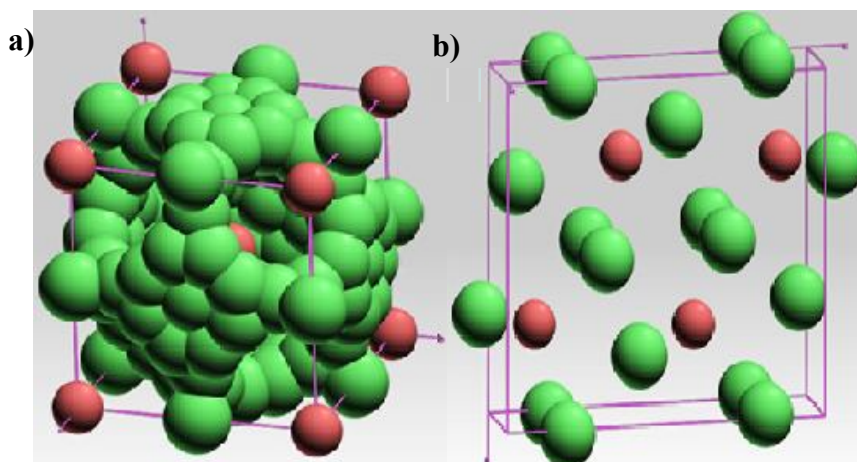


Figura 2.31. Difractograma 2THETA vs Intensidad Realizado para el ESIS fabricado a pH 9.

En el caso del electrodo tratado a pH 14 se encontró una sola estructura cristalina correspondiente a la acantita o β - Ag_2S (ver Figura 2.30), de tipo monoclinica (ver ANEXO C). En tanto al electrodo tratado a pH 9 se encontró una mezcla de dos estructuras, la acantita (β - Ag_2S) y argentita (α - Ag_2S), esta última de tipo cúbica. También se encontró γ - Ag_2S aunque en menor proporción.



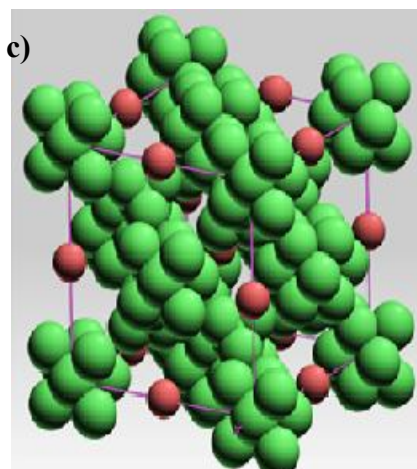


Figura 2.32. Estructuras cristalinas de a) α -Ag₂S (argentita) EC. Cúbica, b) β -Ag₂S (acantita) EC. Monoclónica y c) γ -Ag₂S EC. Cúbica

Una de las teorías que intentan explicar el comportamiento de este tipo de membranas es el modelo de Jellium [4], la cual considera que las estructuras y el orden cristalino afectan en la adsorción del ion en las membranas. Hay que considerar que el ESIS fabricado a pH 9 presenta una baja reproducibilidad. Esto podría ser debido a que su membrana se produjo en una solución electrolítica rica en polisulfuros, cuya composición es compleja, esto es confirmado con los resultados de la difracción de rayos X. En tanto que el ESIS a pH 14, solo presenta una membrana con arreglo cristalino definido, lo que hace que su respuesta sea más reproducible.

2.6.4 Caracterización electroquímica del ESIS fabricado a pH 14 y 9

Se obtuvieron los voltamperogramas cíclicos correspondientes a los electrodos con sus respectivos tratamientos. Cabe mencionar que para estas pruebas, se utilizaron diferentes electrodos bajo el mismo tratamiento, debido a que el proceso es irreversible y por lo tanto los electrodos no son reutilizables para este fin.

Voltamperometría cíclica en Sulfuro de sodio (Na₂S) 0.2M

El Electrodo Selectivo a Iones Sulfuro bajo los dos tratamientos, como ya se mencionó, presenta comportamientos diferentes, a pesar de que, en apariencia, en ambos casos su membrana está compuesta de sulfuro de plata. Para elucidar esta diferencia se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica en electrolitos soportes diferentes, ya que la naturaleza de éste influye en los procesos redox. Inicialmente se comenzó el estudio en una solución de Na₂S, con la finalidad de analizar el fenómeno de óxido-reducción en presencia de este electrolito al que el ESIS es sensible.

Los Voltamperogramas Cíclicos obtenidos para ambos tratamientos se muestran a continuación.

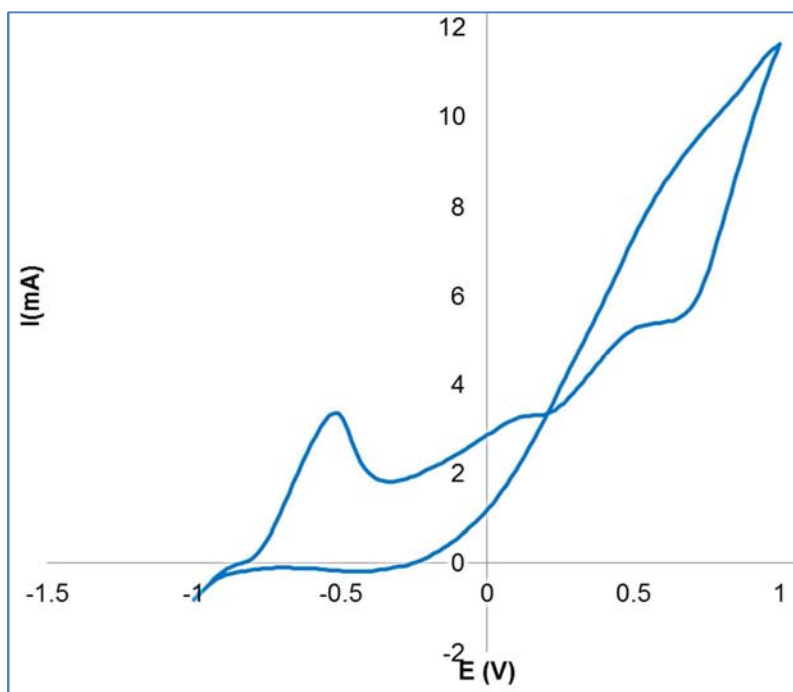


Figura 2.26. Voltamperograma cíclico del ESIS fabricado a pH 14 en una solución 0.2M de Na_2S , sin agitación, iniciado a partir del OCP de -0.838219V vs ECS hacia -1V y 1V vs ECS.

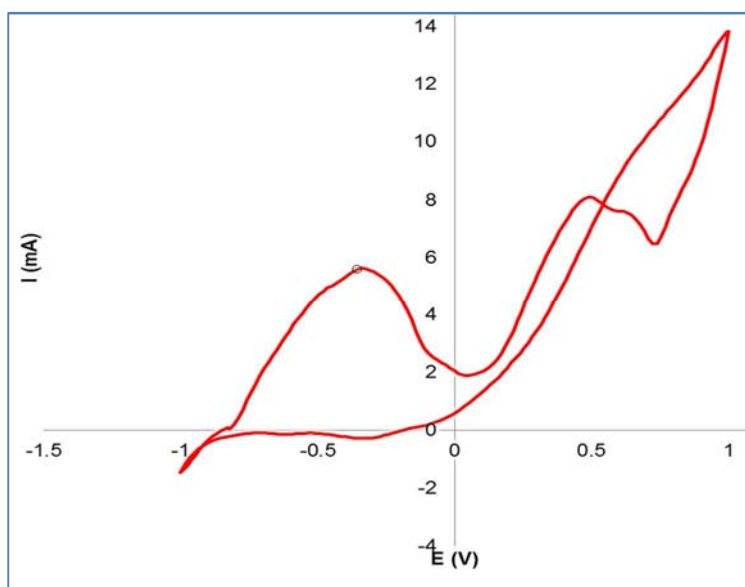


Figura 2.27. Voltamperograma cíclico del ESIS fabricado a pH 9 en una solución 0.2M de Na_2S , sin agitación, iniciado a partir del OCP de -0.825574V vs ECS hacia -1V a 1V vs ECS.

Ambos voltamperogramas presentan un pico de oxidación, que en principio, correspondería a la oxidación del ion sulfuro a partir de Ag_2S . En el caso de pH 14 este pico se ubica en aproximadamente -0.6V con una intensidad de corriente de 3.5mA , mientras que en caso de pH 9 aparece a potenciales cerca de -0.4V con una intensidad de corriente de cerca de 6mA . Estas

diferencias en la intensidad de corriente probablemente se deban a que las superficies de los electrodos no son iguales, debido a sobreuso que se les dio. Además, en ambos casos se puede observar a potenciales más oxidantes, una inversión catalítica posiblemente debido a la formación de un óxido de azufre y cuyos procesos de inversión muestran una caída óhmica grande.

Voltamperometría cíclica en Perclorato de sodio (NaClO_4) 0.2M

El uso de una solución de perclorato de sodio permitió abrir una ventana más amplia en zonas oxidativas y reductivas. En este caso se realizaron las pruebas con compensación por caída óhmica del 85%, valor máximo que puede compensar este equipo.

Los voltamperogramas obtenidos a pH 14 se presentan a continuación.

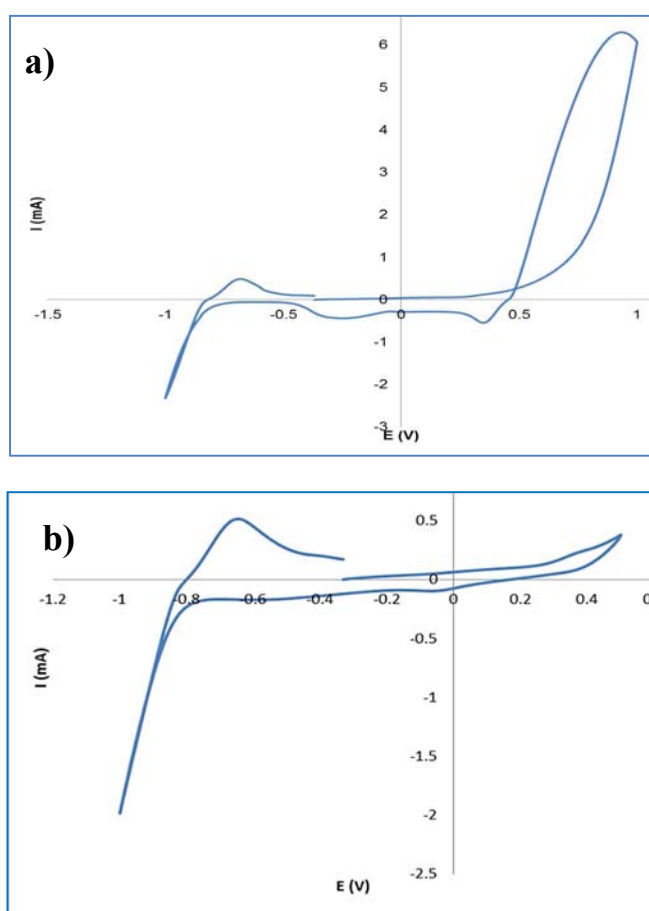


Figura 2.28. Voltamperograma cíclico del ESIS fabricado a pH 14 en una solución 0.2M de NaClO_4 , sin agitación, iniciado a partir del OCP de -0.368332V vs ECS con compensación Óhmica del 85%. a) -1 a 1V vs ECS y b) -1 a 0.5V vs ECS

El voltamperograma correspondiente al electrodo con tratamiento electroquímico a pH 14 (ver **figura 2.28**), presenta nuevamente un pico anódico en un potencial aproximado a -0.7V , debido a la oxidación del ion sulfuro a partir de Ag_2S . También se presentan dos picos de reducción de los correspondientes óxidos de azufre, uno entre -0.2 y -0.3V y otro aproximadamente 0.4V .

A continuación se presentan los voltamperogramas del ESIS tratados electroquímicamente a un pH de 9.

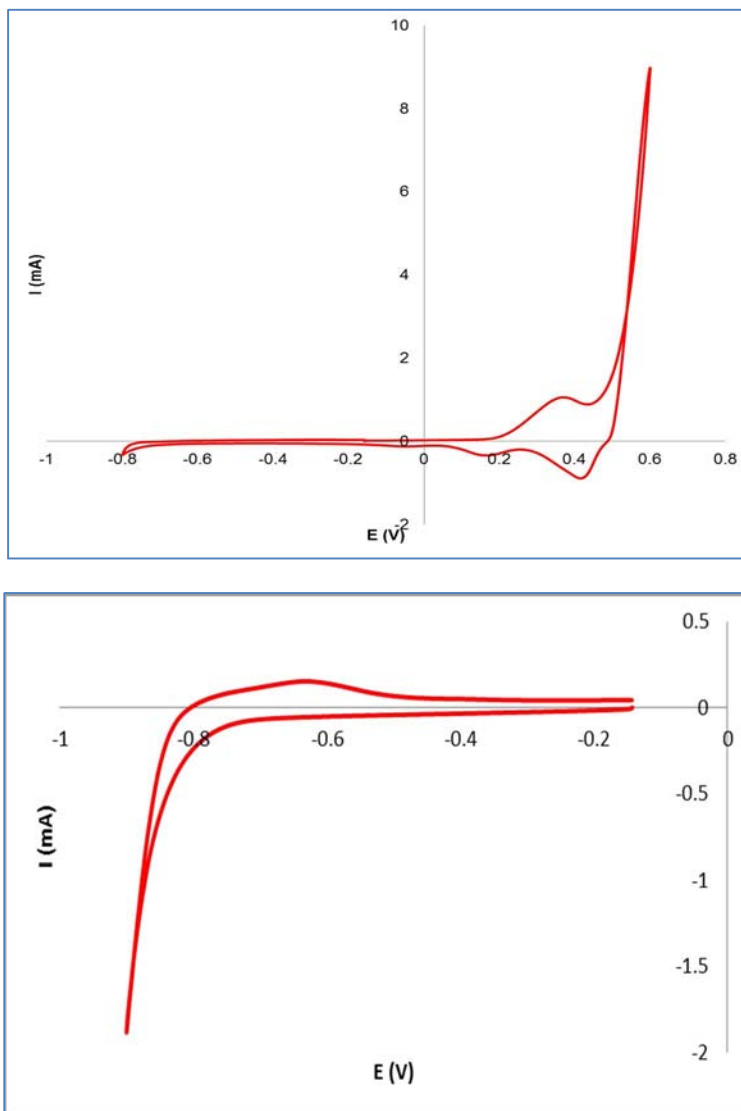


Figura 2.29. Voltamperograma Cíclico del ESIS fabricado a pH 9 en una solución 0.2M de NaClO_4 , sin agitación, iniciado a partir del OCP de -0.158719V vs ECS con compensación Óhmica del 85%. a) -0.8 a 0.6V vs ECS y b) -0.8 a 0.15V vs ECS

En este caso el pico de oxidación inicial que se veía en el voltamperograma correspondiente al ion sulfuro (ver **Figura 2.27**), se ve apaciguada (ver **Figura 2.229-a**); sin embargo, en la **Figura 2.29-b** en donde tenemos un acercamiento, si se muestra este primer pico anódico o de oxidación cerca de los -0.6V vs ECS correspondiente al ion sulfuro.

En resumen, el estudio electroquímico indica que ambos tratamientos difieren en su comportamiento. En los dos casos, se presenta la oxidación del sulfuro a partir del Ag_2S , pero en el caso del tratamiento a pH 9, la intensidad de corriente es sensiblemente menor. Asimismo, el

sulfuro de sodio, como electrolito soporte, influyó en la magnitud de la corriente del pico anódico. La falta de reproducibilidad en el tratamiento a este pH, puede deberse factores estructurales, como lo mostró el estudio de difracción de rayos X.

Capítulo III: Pruebas de validación parcial para el método óptimo de activación del Electrodo Selectivo de Ion Sulfuro por curvas de calibración.

Se realizó una validación parcial para el Electrodo Selectivo a Iones Sulfuro fabricado, con el método óptimo de activación fue el tratamiento electroquímico a pH 14, cuyas razones de elección se dieron en el Capítulo II de esta tesis.

Los parámetros que determinamos fueron:

- Linealidad del sistema
- Exactitud
- Precisión

Todas las soluciones de Na₂S empleadas para la validación se prepararon a partir de una solución estándar fresca, a una concentración aproximada de 0.7 M. Esta solución dura aproximadamente 20 días; sin embargo, para tener una mejor respuesta se redujo su margen de tiempo de resguardo a 10 días.

3.1 Material, equipo y reactivos para pruebas de validación

Reactivos

- Agua desionizada
- Nitrógeno de alta pureza marca INFRA
- Sulfuro de sodio nona hidratado Na₂S*9H₂O 98% marca MEYER
- Estándar certificado de Pb(ClO₄)₂ 0.1M Hannah Instruments
- Na₂EDTA*2H₂O 99-101% marca Vetec
- Ácido ascórbico marca J.T. Baker
- NaOH marca Mallinckrodt
- KNO₃ J.T. Baker
- Solución estándar de sulfuro de sodio (**ver Capítulo II, sección 2.4.1 para su preparación**)

Equipo y materiales

- Potenciómetro digital marca METTLER TOLEDO SevenMulti
- Electrodo CalomelHannah Instruments 5412
- Electrodo combinado Selectivo de Iones Ag^o/S⁻² marca Cole-Parmer
- Agitador magnético marca CORNING PC-353
- Barras magnéticas
- Puentes salinos
- Placa de silicón (como aislante)
- Frascos ámbar

- 6 vasos de precipitados de 20mL marca Kimax
- Goteros de plástico
- 24 matraces aforados de 10mL marca Kimax Clase A
- 1 Matraz Aforado de 25mL marca Kimax Clase A
- 1 Matraz Aforado de 50mL marca Kimax Clase A
- 1 Matraz Aforado de 50mL marca Kimax Clase A
- 1 Pipeta Volumétrica 10mL marca Kimax Clase A
- 1 micropipeta Finnpipette 100-1000 μ L
- 1 micropipeta Finnpipette 0.5-5mL
- Puntas para micropipeta de 100-1000 μ L
- Puntas para micropipeta de 0.5 a 5mL

3.2 Desarrollo experimental para prueba de linealidad y exactitud del sistema

Para la prueba de linealidad se preparó una curva de calibración de ocho niveles de concentración (ver **Tabla 3.1**) y dos réplicas de forma independiente, empleando el Buffer SAOB y cuya preparación de curva de calibración se mencionó en el **Capítulo II sección 2.4.1**.

Tabla 3.1. Diseño de curva de calibración de iones sulfuro para prueba de validación.

Sistema	[S ²⁻] (mol/L)	pS	SAOB (mL)	Aforo (mL)
1	3.16×10^{-2}	1.5	3	10
2	1.8×10^{-2}	1.75	3	10
3	1.06×10^{-2}	2	3	10
4	5.6×10^{-3}	2.25	3	10
5	3.16×10^{-3}	2.5	3	10
6	1.8×10^{-3}	2.75	3	10
7	1.06×10^{-3}	3	3	10
8	5.6×10^{-4}	3.25	3	10

Las curvas de calibración se prepararon con un estándar de sulfuro fresco y en el mismo día, además de ser resguardadas en frascos ámbar para reducir la posibilidad de oxidación.



Figura. 3.1 Curva de calibración de iones sulfuro para prueba de linealidad del sistema

Se tomó lectura de las tres curvas de calibración con tres ESIS fabricados a pH 14 y con un electrodo Calomel como referencia (ver **Figura 3.2**), bajo agitación constante y con un ligero burbujeo superficial de nitrógeno para postergar el tiempo de oxidación y descomposición de la curva de calibración, (ver **Capítulo II, sección 2.4.2.2**).



Figura 3.2. Montaje de equipo para la medición potenciométrica en pruebas de validación

Posteriormente al tener el registro de datos se hizo un tratamiento estadístico con el programa STATGRAPHICS Centurion XV.II.

3.3 Desarrollo experimental para prueba de precisión

Para la prueba de precisión se prepararon ocho soluciones de forma independiente de sulfuro a una concentración 4.217×10^{-3} M, en un volumen de 10mL y adicionando a cada uno 3mL de buffer SAOB.

Se tomó lectura con cuatro ESIS fabricados a pH 14 y con un electrodo Calomel como referencia, bajo agitación constante y con un ligero burbujeo superficial de nitrógeno para postergar el tiempo de oxidación y descomposición de la curva de calibración. Posteriormente, se registraron los datos y se hizo un tratamiento estadístico correspondiente.

3.4 Resultados y discusión de prueba de linealidad del sistema

Para la prueba de linealidad se realizó un análisis de datos estadísticos con el programa STATGRAPHICS Centurion XV.II. Las mediciones que se obtuvieron para la prueba de linealidad se muestran en la **Tabla 3.2**. Se determinó el ajuste al modelo lineal con tres ESIS fabricados y tratados electroquímicamente a pH 14 cuyo tratamiento fue elegido como óptimo.

Tabla 3.2. Respuesta analítica para prueba de linealidad y exactitud de los ESIS fabricados bajo tratamiento electroquímico a pH 14

Sistema	[S-2] (mol/L)	pS	E1 E(mV)	E2 E(mV)	E3 E(mV)
1	3.16E-02	1.50031292	-820.9	-819	-823.3
2	1.79E-02	1.74714697	-815.4	-813.7	-818
3	1.00E-02	1.99869907	-809.6	-808.3	-811.8
4	5.69E-03	2.24887493	-801.9	-799.6	-804.5
5	3.16E-03	2.50031292	-796.3	-794.4	-799.1
6	1.79E-03	2.74714697	-789.8	-788	-793
7	1.00E-03	2.99869907	-780.8	-779.6	-786.3
8	5.69E-04	3.24887493	-772.6	-771.4	-778.7
1	3.16E-02	1.50031292	-819.9	-818.8	-824.6
2	1.79E-02	1.74714697	-814.9	-813	-817.6
3	1.00E-02	1.99869907	-809.3	-806.8	-811.4
4	5.69E-03	2.24887493	-802.3	-800.1	-804.2
5	3.16E-03	2.50031292	-796	-792.9	-798
6	1.79E-03	2.74714697	-790.1	-786.8	-792
7	1.00E-03	2.99869907	-781.8	-779.4	-785.1
8	5.69E-04	3.24887493	-773.3	-773.6	-778.1
1	3.16E-02	1.50031292	-820	-818.3	-826.2
2	1.79E-02	1.74714697	-814.1	-813.2	-819.1
3	1.00E-02	1.99869907	-809.2	-806.9	-812.2
4	5.69E-03	2.24887493	-802.1	-799.6	-804.7
5	3.16E-03	2.50031292	-796.4	-793.2	-798
6	1.79E-03	2.74714697	-789.9	-787.1	-791.5
7	1.00E-03	2.99869907	-782	-779	-783.4
8	5.69E-04	3.24887493	-773.5	-772.8	-777.1

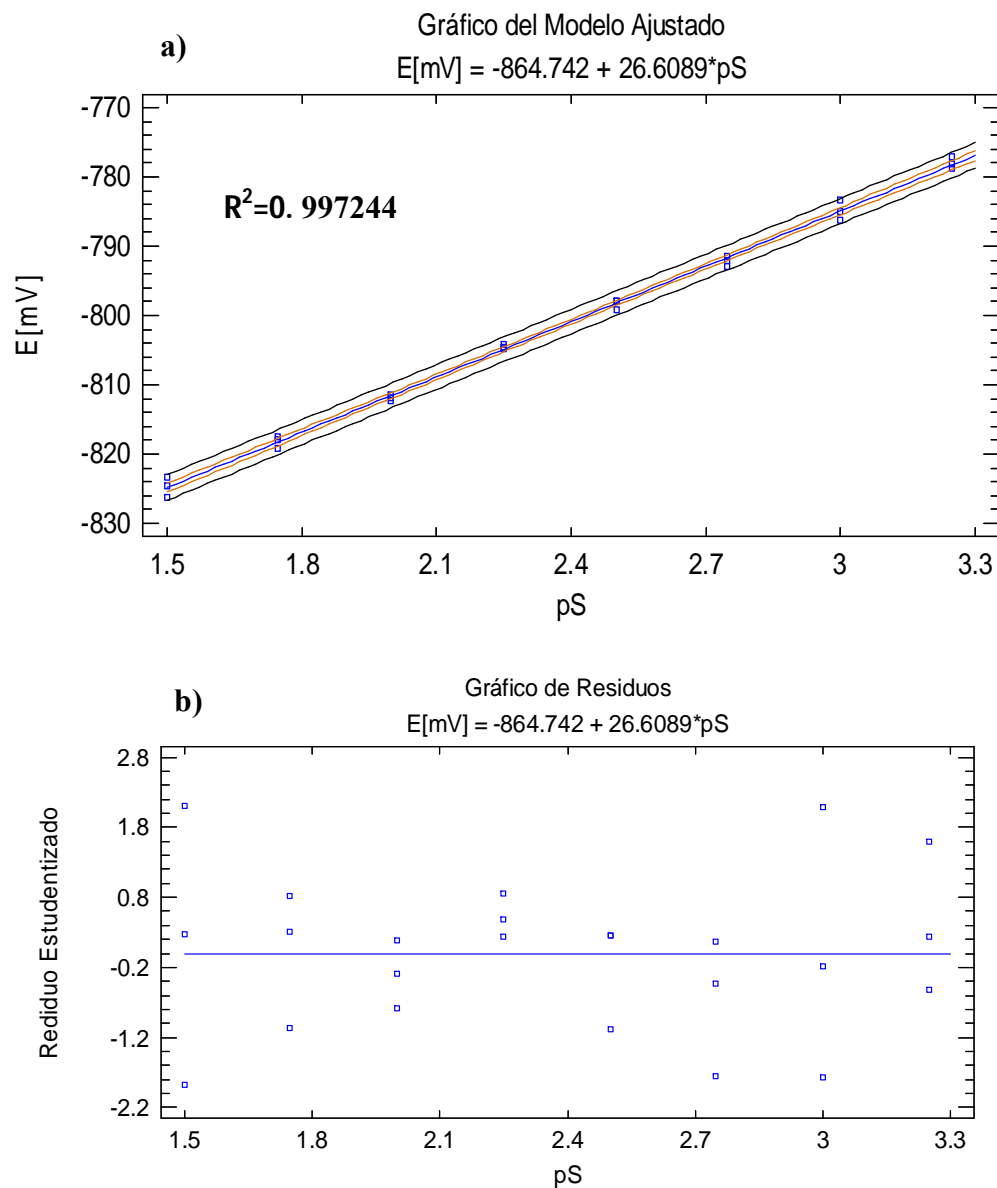


Figura 3.3. a) Gráfico pS vs E(mV) del Modelo ajustado para ESIS 1, fabricado a pH 14. b) Grafico de residuales para Modelo Ajustado del ESIS fabricado a pH 14

De acuerdo con los resultados obtenidos para prueba de linealidad del sistema se tiene que el ESIS presenta un respuesta proporcional a la variación de concentración del ion sulfuro, y que presenta un ajuste del 99.7244% al modelo lineal (ver **Tabla 2.2 ANOVA Capítulo II, sección 2.7.2.1**).

Asimismo, se determinó la desviación estándar de la pendiente y la ordenada al origen, así como el intervalo de confianza de la pendiente para cada uno de los ESIS fabricados a pH 14 cuyos resultados se muestran en la **Tabla 3.3**.

Tabla 3.3. Resumen de tratamiento de datos estadísticos de la prueba de linealidad

Electrodo	$b_1 \pm s$	$b_0 \pm s$	r^2	IC(b_1) al 97.5
1	26.6953±0.4492	-861.789±1.097	99.3808	26.6953±0.9388
2	26.6223±0.3069	-859.674±0.749	99.7085	26.6223±0.6644
3	26.6089±0.2982	-864.74±0.7282	99.7244	26.6089±1.2111

Según los criterios de aceptación de acuerdo al Manual de Métodos Analíticos Editada por el Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos México, A. C. se obtuvo un r^2 (coeficiente de determinación) mayor al 98% por lo que el método es aceptable y se ajusta al modelo lineal. Además, se constató de que el intervalo de confianza de la pendiente no incluye el 0 y se tiene un coeficiente de correlación de 0.9968 (ver **Figura 3.3-a**).

3.5 Resultados y discusión de prueba de exactitud.

Para la prueba de exactitud se tomó en cuenta la ecuación de línea de ajuste para calcular el recobro del estándar agregado, es decir, para cuantificar el porcentaje del estándar agregado que el método es capaz de cuantificar. Los resultados de la respuesta analítica de los tres ESIS fabricados a pH 14 se muestran en la **Tabla 3.2**.

Inicialmente se obtuvo la respuesta analítica de los tres ESIS fabricados a pH 14 (ver **tabla 3.2**). Posteriormente se obtuvo la ecuación de regresión lineal correspondiente a cada electrodo (ver **Ec. 3.2** correspondiente al electrodo 1), y después se despejó pS de la ecuación de ajuste lineal de cada electrodo que corresponde al pS recuperado (**Ec. 3.3 y Tabla 3.4**).

$$y = mx + b \quad \text{Ec.3.1}$$

$$E(mV) = 26.6089pS_{\text{Recuperado}} - 864.74 \quad \text{Ec.3.2}$$

$$pS_{\text{Recuperado}} = \frac{E(mV) + 864.742}{26.6089} \quad \text{Ec.3.3}$$

Tabla 3.4 Resultados de pS adicionado y pS recuperado de los ESIS fabricados, calculado a partir de la ecuación de ajuste lineal de los ESIS.

pS (Adicionado)	pS E1 (Recuperado)	pS E2 (Recuperado)	pS E3 (Recuperado)
1.50031292	1.531692845	1.52680272	1.55744882
1.74714697	1.737721621	1.72588394	1.7566303
1.99869907	1.954988331	1.92872141	1.98963505
2.24887493	2.243428619	2.25551511	2.26397935
2.50031292	2.453203373	2.45084009	2.46691896
2.74714697	2.696691927	2.69124005	2.69616557
2.99869907	3.033829925	3.00676501	2.94796102
3.24887493	3.341000101	3.31477746	3.23357974
1.50031292	1.569152622	1.53431522	1.50859299
1.74714697	1.75645151	1.75217769	1.77166286
1.99869907	1.966226265	1.98506515	2.00466761
2.24887493	2.228444707	2.23673387	2.27525377
2.50031292	2.464441306	2.50718383	2.50825852
2.74714697	2.685453994	2.73631504	2.73374698
2.99869907	2.996370148	3.0142775	2.99305871
3.24887493	3.314778257	3.23213997	3.25612859
1.50031292	1.565406645	1.55309646	1.44846273
1.74714697	1.786419332	1.74466519	1.71529075
1.99869907	1.969972242	1.9813089	1.97460248
2.24887493	2.235936663	2.25551511	2.25646306
2.50031292	2.449457395	2.49591508	2.50825852
2.74714697	2.692945949	2.7250463	2.75253768
2.99869907	2.988878192	3.0293025	3.05694711
3.24887493	3.307286301	3.26218997	3.29371

Finalmente se obtuvieron los porcentajes de recobro como se expresa en la **Ec.3.4** para cada uno de los electrodos fabricados (ver **Tabla 3.5**).

$$\%Recobro = \frac{pS_{Recuperado}}{pS_{Adicionado}} \times 100 \quad \text{Ec.3.4}$$

Tabla 3.5 Porcentajes de recobro para prueba de exactitud para lo ESIS fabricados a pH 14.

%RE1	%RE2	%RE3
102.091559	101.765618	103.808266
99.4605292	98.7829856	100.54279
97.8130407	96.4988398	99.546504
99.7578207	100.295267	100.671643
98.1158541	98.0213344	98.664409
98.1633658	97.9649098	98.1442056
101.171537	100.268981	98.3079981
102.835602	102.028472	99.5292159
104.588356	102.266347	100.55189
100.532556	100.287939	101.403196
98.3753031	99.3178605	100.298621
99.0915359	99.4601273	101.172979
98.5653151	100.274802	100.317784
97.7542892	99.6057028	99.5122216
99.9223357	100.519507	99.8119066
102.028497	99.4849	100.223267
104.338677	103.518169	96.544042
102.2478	99.8579523	98.176672
98.5627239	99.1299258	98.7943866
99.4246783	100.295267	100.337419
97.9660337	99.8241085	100.317784
98.0270069	99.1955045	100.19623
99.6724955	101.020557	101.942444
101.797895	100.409835	101.380018

Con los valores del porcentaje de recobro obtenidos se calcularon la media de recobros, desviación estándar, el coeficiente de variación o %RDS y el intervalo de confianza muestral de cada electrodo cuyos resultados se muestran en la **Tabla 3.6**.

Tabla 3.6. Tratamiento de datos estadísticos para prueba de exactitud de los ESIS fabricados a pH 14

	%RE1	%RE2	%RE3
\bar{Y}	100.096034	100.003955	100.008162
S	2.07771773	1.4899518	1.48295028
%RDS	2.07572433	1.48989288	1.48282925
IC(μ)	100.096 \pm 0.8775	100.004 \pm 0.6292	100.008 \pm 0.6263

Así mismo se determinó el intervalo de confianza de la pendiente y ordenada al origen y su respectiva gráfica de pS adicionada vs pS recuperada como se muestra en la **Figura 3.5**.

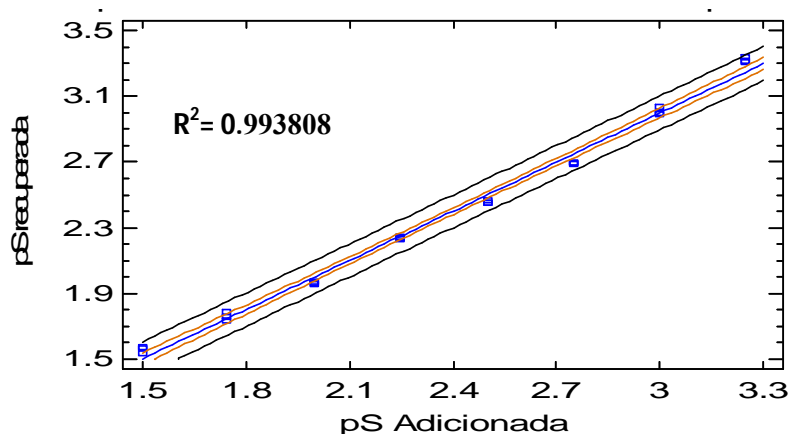


Figura 3.4. Gráfico de pS adicionado vs pS recuperada para prueba de exactitud del ESIS 1, fabricado a pH 14, con su ecuación de recta y coeficiente de correlación.

La ecuación de la curva de pS adicionada vs pS recuperada con sus intervalos de confianza de la pendiente y ordenada al origen queda expresada de la siguiente manera (ver **Ec.3.5** y **3.6**):

$$pS_{Recuperada} = b_1 \pm IC(b_1) + b_0 \pm IC(b_0) \quad \text{Ec.3.5}$$

$$pS_{Rec} = (0.99999 \pm 0.32899106) * pS_{Adic} + (1.56 \times 10^{-6} \pm 0.0852187) \quad \text{Ec.3.6}$$

Cuyos resultados se muestran en la **Tabla 3.7**.

Tabla 3.7. Tratamiento de datos estadísticos para la prueba de exactitud. pendiente, ordenada, IC de la pendiente y ordenada al origen obtenido para cada uno de los ESIS fabricados a pH 14.

Electrodo	Pendiente (b ₁)	Ordenada (b ₀)	IC. (b ₁)	IC. (b ₀)
1	0.999999	1.562E-06	0.999999 ± 0.034899	1.562E-6 ± 0.085218
2	0.999998	-1.013E-03	0.999998 ± 0.023938	-1.013E-3 ± 0.058454
3	1	-1.135E-05	0.1 ± 0.023285	-1.135E-5 ± 0.056861

Según los criterios de aceptación el intervalo de confianza obtenido incluye el 100% de recobro en los tres electrodos; además, los coeficientes de variación o %RDS son menores al 3%; el intervalo de confianza de la pendiente incluye el valor de 1 y el intervalo de confianza de la ordenada al origen incluye el valor de 0, tal como se estipula en la Guía de Validación del Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos, A.C. para Métodos Físicoquímicos. Por lo tanto el método se considera exacto.

3.6 Resultados y discusión de prueba de precisión.

Para la prueba de precisión se midieron ocho soluciones de Na_2S 4.22×10^{-3} M, preparadas de forma independiente con cuatro ESIS fabricados a pH 14 y cuyos resultados se muestran en la **Tabla 3.7**.

Tabla 3.7. Respuesta analítica para prueba de precisión

Solución	[S-2] (mol/L)	E(mV) E1	E(mV) E2	E(mV) E3	E(mV) E4
1	4.22E-03	-809.1	-797.2	-806	-807.1
2	4.22E-03	-808.1	-797.9	-806.5	-808.1
3	4.22E-03	-809.8	-796.5	-804.9	-807.8
4	4.22E-03	-807.8	-795.9	-804.9	-808.3
5	4.22E-03	-809.7	-796.5	-806	-806.8
6	4.22E-03	-810.6	-797.9	-807.7	-807.1
7	4.22E-03	-808.1	-794.5	-806.2	-806.8
8	4.22E-03	-810.9	-795.3	-807.5	-806.7

Posteriormente se realizó un análisis de datos estadísticos para cada uno de los electrodos, determinando los valores de la \bar{Y} , desviación estándar y coeficiente de variación para cada uno de los electrodos cuyos resultados se muestran en la **Tabla 3.8**.

Tabla 3.8. Tratamiento de datos estadísticos para la prueba de precisión de los ESIS fabricados a pH 14

	E(mV) E1	E(mV) E2	E(mV) E3	E(mV) E4
s	1.184	1.207	1.034	0.635
\bar{Y}	-809.263	-796.463	-806.213	-807.338
%CV	0.146	0.152	0.128	0.079

De acuerdo al análisis estadístico realizado, los coeficientes de variación de los cuatro ESIS están por debajo del 1%. Con esto se puede decir que el método es preciso, ya que presenta %CV menor al 3% con base a la Guía de Validación del Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos, A.C. para Métodos Físicoquímicos, donde se estipula que un método físicoquímico es preciso cuando los %CV no rebasan este valor.

Capítulo IV. Aplicación del ESIS en muestras sintéticas.

El objetivo de esta tesis se enfocó a la fabricación de un Electrodo Selectivo a Iones Sulfuro cuyo costo fue bajo y sus materiales de fabricación fueron económicos. Se fabricó un ESIS mediante un tratamiento electroquímico a pH 14 fue el óptimo. Se realizó una validación parcial determinando los parámetros de linealidad, exactitud y precisión. Todos los parámetros validados y tratados estadísticamente con un 97.5% de confianza nos indican que el método cumple con las características necesarias para su aplicación en potenciometría.

En este caso se puede usar ESIS fabricado en la determinación de una muestra sintética, debido a que aún se desconoce cuál es el efecto matriz del electrodo frente a muestras reales.

Para esta prueba se realizó una estandarización de una solución de Sulfuro de sodio con $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$, (anteriormente indicado en el **Capítulo II, sección 2.4.1.2.**) con un ESIS fabricado y se realizó una comparación con el ESIS comercial.

4.1 Análisis de muestras sintéticas de S^{2-} con el ESIS fabricado

Para la aplicación del ESIS fabricado vs ESIS Comercial se preparó una solución concentrada de sulfuro de sodio 0.7M como se indica en el **Capítulo II sección 2.4.1.1.** Se realizó una titulación potenciométrica de la solución diluida con perclorato de plomo por triplicado con el ESIS fabricados a pH 14 y con el ESIS comercial, como se indica en la **Figura 4.1.**

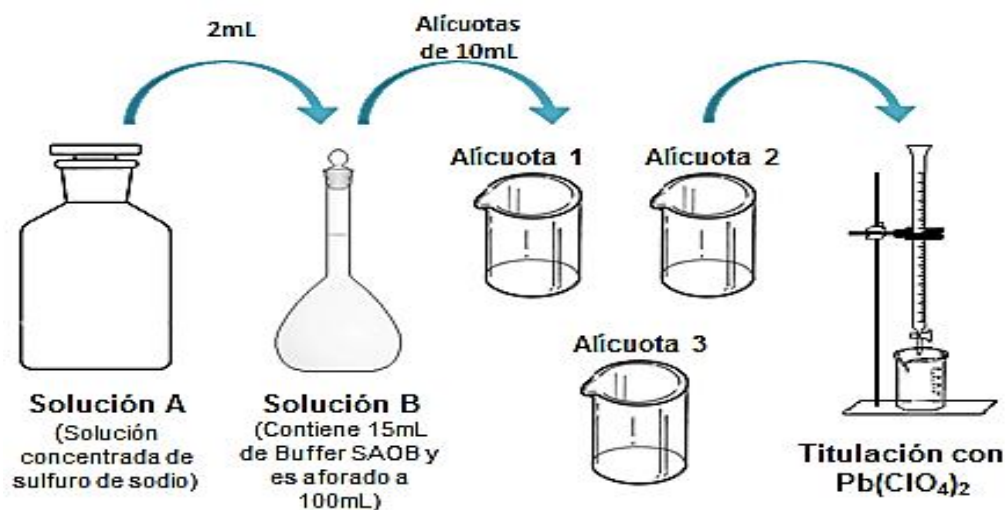


Figura 4.1. Preparación de soluciones para la aplicación del ESIS fabricado vs ESIS comercial en muestra sintética de sulfuro de sodio.

4.2 Resultados y discusión de la prueba de aplicación del ESIS fabricado a pH 14 en muestras sintéticas.

Para la cuantificación de la solución de sulfuro de sodio se realizaron tres valoraciones potenciométricas con el ESIS comercial y el ESIS fabricado, cuyos resultados de estas mediciones se muestran en las **tablas 4.1 y 4.2**.

Tabla 4.1. Resultados de estandarización de una solución de sulfuro de sodio con ESIS comercial.

Sistema 1				Sistema 2				Sistema 3			
Vol. De Pb	E (mV)	DV	DE/DV	Vol. De Pb	E (mV)	DV	DE/DV	Vol. De Pb	E (mV)	DV	DE/DV
0	-846	0.1	13.5	0	-844.8	0.1	10	0	-843.3	0.1	9.5
0.2	-843.3	0.3	15.5	0.2	-842.8	0.3	13.5	0.2	-841.4	0.3	14.5
0.4	-840.2	0.5	19	0.4	-840.1	0.5	20	0.4	-838.5	0.5	21
0.6	-836.4	0.7	27	0.6	-836.1	0.7	28	0.6	-834.3	0.7	33
0.8	-831	0.9	41.5	0.8	-830.5	0.9	57	0.8	-827.7	0.9	118.5
1	-822.7	1.1	414.5	1	-819.1	1.1	416	1	-804	1.1	396
1.2	-739.8	1.3	522	1.2	-735.9	1.3	496.5	1.2	-724.8	1.3	452
1.4	-635.4	1.5	70	1.4	-636.6	1.5	61.5	1.4	-634.4	1.5	57
1.6	-621.4	1.7	39	1.6	-624.3	1.7	56	1.6	-623	1.7	30
1.8	-613.6	1.9	21.5	1.8	-613.1	1.9	26	1.8	-617	1.9	21
2	-609.3	2.1	19	2	-607.9	2.1	20	2	-612.8	2.1	17.5
2.2	-605.5	2.3	15.5	2.2	-603.9	2.3	16.5	2.2	-609.3	2.3	13
2.4	-602.4	2.5	12.5	2.4	-600.6	2.5	14	2.4	-606.7	2.5	12
2.6	-599.9	2.7	12	2.6	-597.8	2.7	14	2.6	-604.3	2.7	11.5
2.8	-597.5	2.9	11	2.8	-595	2.9	9.5	2.8	-602	2.9	10
3	-595.3	3.1	34.5	3	-593.1	3.1	8	3	-600	3.1	10
3.2	-588.4			3.2	-591.5			3.2	-598		

Tabla 4.2. Resultados de estandarización de una solución de Sulfuro de sodio con ESIS Fabricado

Sistema 1				Sistema 2				Sistema 3			
Vol. De Pb	E (mV)	DV	DE/DV	Vol. De Pb	E (mV)	DV	DE/DV	Vol. De Pb	E (mV)	DV	DE/DV
0	-810.7	0.1	9.5	0	-810.5	0.1	11.5	0	-812.6	0.1	8.5
0.2	-808.8	0.3	11.5	0.2	-808.2	0.3	14	0.2	-810.9	0.3	13.5
0.4	-806.5	0.5	15.5	0.4	-805.4	0.5	17.5	0.4	-808.2	0.5	17.5
0.6	-803.4	0.7	22.5	0.6	-801.9	0.7	26	0.6	-804.7	0.7	25.5
0.8	-798.9	0.9	40	0.8	-796.7	0.9	48.5	0.8	-799.6	0.9	43
1	-790.9	1.1	533	1	-787	1.1	213	1	-791	1.1	159.5
1.2	-684.3	1.3	486.5	1.2	-744.4	1.3	770.5	1.2	-759.1	1.3	814.5
1.4	-587	1.5	163	1.4	-590.3	1.5	43	1.4	-596.2	1.5	57.5
1.6	-554.4	1.7	31.5	1.6	-581.7	1.7	20.5	1.6	-584.7	1.7	30
1.8	-548.1	1.9	20.5	1.8	-577.6	1.9	11.5	1.8	-578.7	1.9	14.5
2	-544	2.1	9	2	-575.3	2.1	10.5	2	-575.8	2.1	17.5
2.2	-542.2	2.3	21	2.2	-573.2	2.3	10.5	2.2	-572.3	2.3	9.5
2.4	-538	2.5	14	2.4	-571.1	2.5	10.5	2.4	-570.4	2.5	13
2.6	-535.2	2.7	6.5	2.6	-569	2.7	11.5	2.6	-567.8	2.7	8.5
2.8	-533.9	2.9	15.5	2.8	-566.7	2.9	8	2.8	-566.1	2.9	7
3	-530.8	3.1	10.5	3	-565.1	3.1	7.5	3	-564.7	3.1	9
3.2	-528.7			3.2	-563.6			3.2	-562.9		

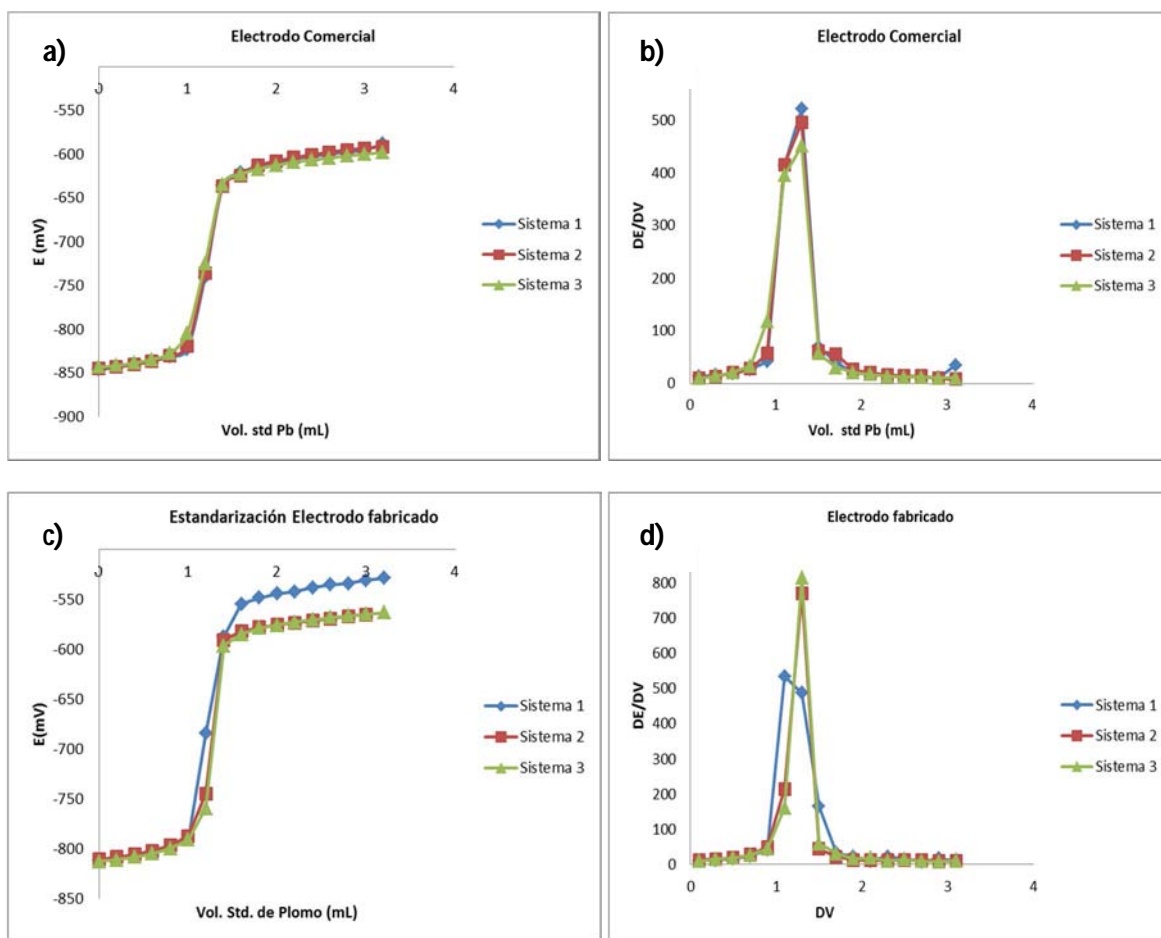


Figura 4.2. Gráficos para la valoración potenciométrica del sulfuro de sodio con una solución certificada de $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 0.1M. a) Gráfico E(mV) ESIS comercial vs Vol. Std. Pb, b) Gráfico vs DE/DV con ESIS comercial, c) Gráfico E(mV) ESIS fabricado vs Vol. Std. Pb, d) Gráfico vs DE/DV con ESIS fabricado

Los volúmenes de punto de equivalencia obtenidos para cada réplica de sulfuro de sodio con ambos electrodos se muestran a continuación en la **tabla 4.3**.

Tabla 4.3. Volumen del punto de Equivalencia para el ESIS comercial y el ESIS fabricado.

Replica	Vol. P. eq. ESIS Comercial	Vol. P. eq. ESIS Fabricado
1	1.3mL	1.1mL
2	1.3mL	1.3mL
3	1.3mL	1.3mL

Se realizó un análisis estadístico para comparar si ambos métodos difieren significativamente uno del otro. Para esto se realizó prueba de hipótesis:

$$H_0: \text{ESIS comercial} = \text{ESIS fabricado}$$

$$H_A: \text{ESIS comercial} \neq \text{ESIS fabricado}$$

Para la prueba de hipótesis se realizó el tratamiento de datos estadísticos calculando la media muestral, desviación estándar y varianza. Posteriormente se calculó la distribución t con un nivel de confianza del 95%.

Para comparación de medias de dos métodos la distribución t es calculada con la **Ec. 4.1**

$$t = \frac{(\bar{X}_1 - \bar{X}_2)}{S_c \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad \text{Ec.4.1}$$

$$S_c = \sqrt{\frac{(n_1-1)s_1^2 + (n_2-1)s_2^2}{(n_1+n_2-2)}} \quad \text{Ec.4.2}$$

Tabla 4.4. Análisis de datos estadísticos para prueba de hipótesis

Replica	Vol. p eq. ESIS Comercial	Vol. p eq. ESIS Fabricado
1	1.3	1.1
2	1.3	1.3
3	1.3	1.3
\bar{X}	1.3	1.2333
s	0	0.1154
s ²	0	0.0133
n ₁	3	
n ₂	3	
S _c	0.0816	
t (calculada)	1	
t (Crítica)	2.7764	

De acuerdo a los resultados obtenidos en el cálculo de la distribución t , tenemos que la t experimental (calculada) es menor que la de tablas por lo que es aceptada la hipótesis nula. Es decir los ambos métodos no difieren significativamente con un nivel de confianza del 95%.

Se realizó así mismo la cuantificación del ion sulfuro tomando en cuenta los puntos de equivalencia obtenidos con los ESIS tanto comercial como fabricado. También se hizo un tratamiento de datos correspondiente para obtener los respectivos errores estándar que se presentaron en cada electrodo, los resultados se muestran en la **tabla 4.5**.

Tabla 4.5. Cuantificación del ion sulfuro con el ESIS comercial y ESIS fabricado con sus respectivos errores estándar.

Replica	Vol. p eq. ESIS Comercial	Vol. p eq. ESIS Fabricado	[S ²⁻] (mol/L) ESIS Comercial	[S ²⁻] (mol/L) ESIS Fabricado
1	1.3	1.1	0.65	0.55
2	1.3	1.3	0.65	0.65
3	1.3	1.3	0.65	0.65

Electrodo	Comercial	Fabricado
[S ²⁻] _{promedio} (mol/L)	0.65	0.61667
Error estándar (s)	0	0.07071
[S ²⁻] _{promedio} ± s (mol/L)	0.65 ± 0	0.61667 ± 0.07071

En la cuantificación con el ESIS comercial se obtuvo una concentración de sulfuro en la solución A (ver Figura 4.1) de 0.65M con un margen de error de ± 0 y en el caso del ESIS fabricado se obtuvo una concentración de 0.6166M con un margen de error de ± 0.0707 .

Conclusiones

- Se fabricó un electrodo con materiales de fácil disponibilidad que se basa en un cuerpo rígido y cuyo componente principal es un alambre de plata con 99% de pureza, a pesar de estar elaborado de este material el costo de este instrumento esta alrededor de \$200.00, lo cual es un valor mínimo ya que el costo de un Electrodo Selectivo a Iones Sulfuro comercial está alrededor de los \$15,000.00.
- Se optimizaron las condiciones de tratamiento electroquímico para generar una membrana de sulfuro de plata, selectiva a iones sulfuro, sobre la superficie de un alambre de plata obteniendo un método con un comportamiento lineal y Nernstiano, es repetible y con una sensibilidad e intervalo de trabajo comparable a la de un ESIS comercial.
- Se realizó la caracterización por voltamperometría cíclica y difracción de rayos x de la membrana del ESIS fabricado a los dos pH de 9 y 14, propuestos. Con la voltamperometría cíclica fue posible caracterizar electroquímicamente al sulfuro, encontrándose un comportamiento de diferente naturaleza e intensidad. La caracterización de la superficie por difracción de rayos x, indico un arreglo estructural diferente en cada tratamiento, siendo el tratamiento a pH 14 en el que se manifiesta solamente la acantita, en tanto, a pH 9 existen mezclas de varios arreglos cristalinos.
- Se llevó a cabo la validación parcial del ESIS fabricado, mediante la determinación de los parámetros de linealidad, precisión y exactitud los cuales cumplen con los valores establecidos para la medición de iones sulfuro. Los resultados muestran que el electrodo cumple con los requisitos necesarios para la cuantificación de iones sulfuro, demostrando su confiabilidad y su utilidad para los fines que fue construido.

Referencias

- [1]. Alejandro Baeza Reyes, et al. Principios de electroquímica analítica. UNAM, 2011.
- [2]. Ali Eftekhari. (2001). Chemical sensor based on silver/silver sulfide microelectrode, *Analytical Letters*. 34 (7). Pp 1087-1095.
- [3]. Balasubramanian S. & Pugalenti V. (2000). A comparative study of the determination of sulphide in tannery waste water by ion selective electrode (ISE) and iodimetry. *Water Research*, 17. Pp 4201-4206.
- [4]. Bastos J. C. & Tatsuo Kubota L. (2001). Electrodo de íon-seletivos: histórico, mecanismo de resposta, seletividade e revisão dos conceitos. *Quim. Nova*, 24 (1). Pp120-130.
- [5]. Blanton T., Mixture S., Dontula N. & Zdzieszynsky S. (2011). In situ High-temperature X-Ray Diffraction Characterization of silver sulfide, Ag₂S. International Centre for Diffraction Data. ISSN 1097-0002.
- [6]. Brinic S., Buzuk M., Bralic M., Buljac M. & Jozic D. (2012). Cu(II) Ion-selective Electrode Based on Mixed Silver-Copper Sulfide: Phase Structure and electrochemical Properties. *International Journal Electrochemical*, 7. Pp.5217-5230.
- [7]. Burriel Martí F., Lucena Conde F., Arribas Jimeno S., Hernández Méndez J. *Química Analítica Cualitativa*. 5ª edición, Edit. Thomson, (2008). Pp. 878
- [8]. Caro Y., Santiago G., Robles J. C., Cámara M. S. & De Zan M. M. (2011). Estrategia de validación aplicada a un método potenciométrico desarrollado para la determinación de fluoruro total en pastas dentales. *Revista FABCIB*, 15. Pp 74-83.
- [9]. CENAM. Guía para la validación y verificación de los procedimientos de examen cuantitativo empleado por el laboratorio clínico. 2008.
- [10]. Centro de Investigación de Energía. Manual básico de operación del equipo de Difracción de Rayos-X Rigaku DMAX 2200. UNAM, 2006.
- [11]. Cheminet G., Zini C. & Núñez Fernández M. Instructivo para la verificación de pipetas, UNAM.
- [12]. Cole Parmer. Silver Sulfide Ion Electrodes Instruction Manual.
- [13]. Crison. Electrodo Selectivos I.S.E. Catálogo de laboratorio, 2004. Edición 1.
- [14]. Day R. A., et al. *Química Analítica Cuantitativa*. 5ª Edición. Edit. Pearson Educación. México, 1989. Pp 67-78.

- [15]. De Marco R., Jiang Z., Pejcic B. & van Riessen A. In situ synchrotron radiation grazing incidence X-Ray Diffraction. A powerful technique for the characterization of solid-state ion-selective electrode surfaces. *Electrochimica Acta*, 51 (23). Pp 4886-4891.
- [16]. Dirección Nacional del Medio Ambiente. Manual de procedimientos analíticos para muestras ambientales. Determinación de Sulfuro en efluentes industriales, en concentraciones superiores a 0,05 mg/L. México. (2009).
- [17]. Dobenik D., Gomiscek S. & Stergulec J. (1990). Preparation of a Sulphide- ion-selective microelectrode with chemical pretreatment of silver wire in Hg (II) solution. *Analytical Chemistry*, 337. Pp 369-371.
- [18]. Dobenik D., Gros I. & Kolar M. (1998). A silver sulfide selective electrode prepared by means of chemical treatment of silver wire. *Acta Chim*, 45 (3). Pp 209-216.
- [19]. Douglas A. Skoog, et al. Principios de Análisis Instrumental. 5ª Edición. Edit. Mc Graw Hill. España (2001). Pp. 291-316, 642-669.
- [20]. Douglas A. Skoog, et al. Química Analítica. 7ª Edición. Edit. Mc Graw Hill. México (2000). Pp. 412-420
- [21]. Eurachem. (1998). Métodos Analíticos Adecuados a su propósito. Guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. Edición 1. Reino Unido.
- [22]. Ezenwa I. A., Okereke N. A. & Egwunyerga J. (2012). Optical properties of chemical bath deposited Ag₂S thin films. *International Journals of Science and Technology*, 2 (3). Pp 101-106.
- [23]. Ezenwa I. A., Okereke N.A. & Egwinyenga N.J. (2012).. Optical properties of chemical bath deposited Ag₂S thin film. *International Journal of Science and Thechnology*. 2 (3). Pp 101-106.
- [24]. FDA. (2010). Guidance for Industry Analytical Procedures and Methods Validation.
- [25]. GIUMA. Determinación de azufre en fertilizantes por el método de gravimetría. Adaptación del método oficial AOAC, Official Method 980.02.1997.
- [26]. Gómez M., González B., Pinochet D., Gutiérrez A. & Aburto P. (2011). Análisis de las concentraciones de azufre en agua, alimento y gas sulfúrico ruminal de rebaños bovinos de carne de las regiones de La Araucanía, Ríos y lagos de Chile. *Arch. Med*, 43. Pp 35-40.

- [27]. Guevara R. P. & Ortiz Pérez M. D. (21009). Adaptación a micro escala del método potenciométrico con electrodo de ion selectivo para la cuantificación de Fluouro. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 25 (2). Pp 87-94.
- [28]. Guía de Validación de Métodos Analíticos. (2002). Editada por el Colegio Nacional de químicos Farmacéuticos Biólogos de México A.C.
- [29]. HANNA instruments. Manual de instrucción HI 4015Semi-celda Plata/sulfuro y HI 4115 Electrodo Combinación Plata/Sulfuro
- [30]. Harris D. *Análisis Químico Cuantitativo*. 5ª edición. Edit. Reverté. S.A. Barcelona, España. (2001). Pp, 283-304, 315-341, 723-737, 283-304, 643-669.
- [31]. Ibarra Escutia P. Construcción y optimización de electrodos con membrana a base de AgCl para la cuantificación de Iones en solución. UAM-Iztapalapa, 1998. Pp. 21.
- [32]. INECC-CCA, Guía para la implementación, validación y verificación del desempeño continuo de un método analítico. México 2010. Pp.27
- [33]. IUPAC. (2011). Harmonized Guidelines for Analysis. *Pure Applied Chemistry*, 7 (5). Pp 835-855.
- [34]. Kashida S., Watanabe N., Hasegawa I., Iida H., Mori M. & Savrasov S. (2003). Electronic structure of Ag₂S, band calculation and photoelectron spectroscopy. *Solid State Ionics*, 158. Pp 167-175.
- [35]. Kolar M., Dobenik D & Radic N. (2002). Chemically Treated Silver Electrodes for the Determination of Cysteine. *Mikrochimica Acta*. 138. Pp 23-27.
- [36]. Metrohm. Application Bulletin No. 25/3 e. Coatings on silver electrodes.
- [37]. OMS. Manual de mantenimiento para equipo de laboratorio THS/EV2005/007. Washington D. C. 2005.
- [38]. Oropeza Guzmán Mercedes T., Ponce de León Albarrán C. y González Martínez I. Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos. 1ª impresión. UAM Iztapalapa, 2000. Pp 171-195.
- [39]. Pejic, B. & De Marco R. (2004). Characterization of an AgBr–Ag₂S–As₂S₃–HgI₂ ion-selective electrode membrane: a X-ray photoelectron and impedance spectroscopy approach. *Applied Surface Science*, 228. Pp 378–400.
- [40]. Pekka S. & Forsling W. (2000). Precipitation of lead sulfide for surface Chemical studies. *Colloids and Surfaces*, 172. Pp 17-31.

- [41]. Peters F. T., Drummer O. H. & Musshoff F. (2007). Validation of new methods. *Forensic Science International*, 165. Pp 216-24.
- [42]. Plataforma Académica de pregrado y posgrado de la Universidad de Antioquia. Voltametría Cíclica. (2007). <http://aprendeenlinea.udea.edu.co/lms/modle/mod/resource>.
- [43]. Plataforma de estudios de la Universidad Politécnica de Valencia. Recuperado en: http://www.upv.es/materiales/Fcm/Fcm03/pfcm3_4_1.htm4_1
- [44]. Prabhume V. B., Shinde N. S. & Fulari V. J. (2008). Studies on electrodeposited silver sulfide thin films by double exposure holographic interferometry, 255. Pp 1819-1823.
- [45]. Radhananga R. R. & Rajbhandari A. (2008). Low cost electrochemical sensors for silver, chloride, bromide and iodide ions. *Scientific World*, 6 (6). Pp 33-36.
- [46]. Rajbhandari A., Yadav A. P., Pradhananga R. R., Manandhar K., Durante C., Gennaro A. & Favaro G. (2010). Application of homemade Ag₂S electrode in alkaline media. *Scientific World Scientific World*, 8 (8). Pp 69-72.
- [47]. Ram Pradhananga R., Nyachhyon A., Yadav A., Shrestha L. K. & Tandukar S.(2010). Fabrication and Applications of Silver Sulphide Based Ion Sensors. *Advanced Materials Research* 117 (7). Pp 7-14.
- [48]. Rangel Argote J. M., Porras Gutiérrez A. G & López Estrada S. A. (2010). Electrodo Modificados: Dispositivos para la detección electroquímica de especies biológicas. El caso de L-cisteína. Universidad de Guanajuato. Pp1592-1600.
- [49]. Sadzawka A. R. & Massaro S. M. (1993). Aplicación de la Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma por Acoplamiento Inductivo (EEA-PAI) en el análisis de azufre disponible en el suelo. *Agricultura técnica Chile*, 53 (1). Pp 75-77.
- [50]. Secretaría de Patrimonio y fomento Industrial. NMX-BB-086-1982. Utensilios y recipientes volumétricos de vidrio para laboratorio, especificaciones.
- [51]. Secretaría de salud. (2011). Comisión de Control Analítico y Ampliación de Cobertura. Criterios para la validación de métodos fisicoquímicos.
- [52]. Tesillo M., Alonso S., Rivera F. F., Rivero E. P. & González I. Proceedings of the XXIV congress of SMEQ, Puerto Vallarta Jalisco. México. (2009).
- [53]. Thermo SCIENTIFIC. Use Guide Silver/Sulfide Ion Selective Electrode, 2007.
- [54]. Tymecki L., Zwierkowska E., Glab S. & Koncki R. (2003). Strip thick-film silver ion-selective electrodes. *Sensors and Actuators*, 96 (3). Pp 482-488.

- [55]. Valenzuela Calahorro C. Introducción a la química Inorgánica. Edit. Mc Graw Hill. España, (1999). Pp 312-319.
- [56]. Xing Gou, Shu-ying, Pei-min Lu & Hai-fang Zhou. (2011) Preparation of a thin film by electro-deposition. Materials Science Forum, 663 (665). Pp 910-913.
- [57]. Yuh-Lang Lee, Chi-Asiu Chang. (2008). Efficient polysulfide for CdS quantum dot-sensitized solar cells. Journal of power sources, 185. Pp 584-588.

ANEXOS

ANEXO A. Regresión simple para Electroodos Selectivos a Iones Sulfuro Fabricados, tratamiento electroquímico a pH 14.

Electrodo 1

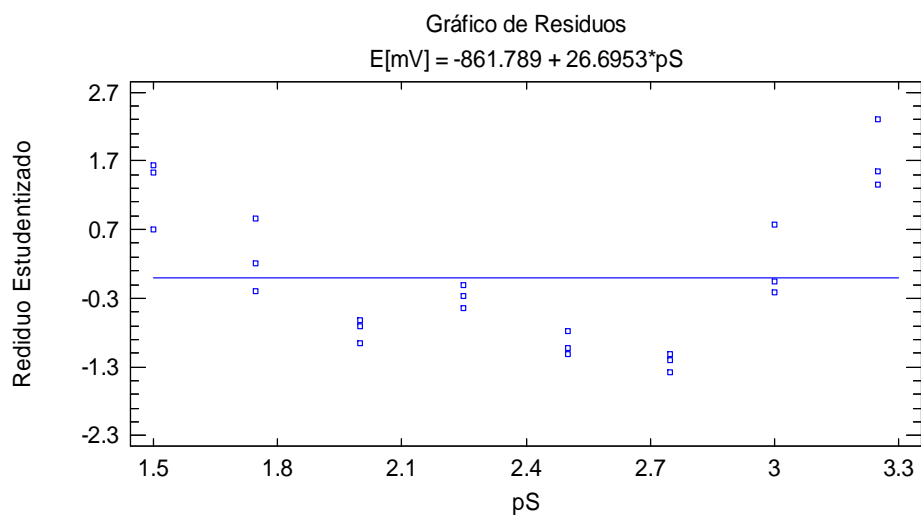
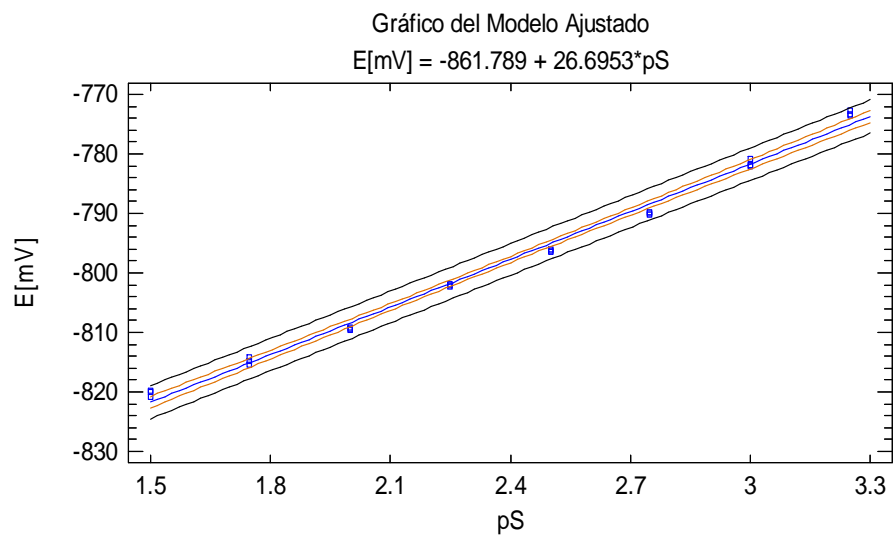


Tabla 1. Coeficientes

	<i>Mínimos Cuadrados</i>	<i>Estándar</i>	<i>Estadístico</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
Intercepto	-861.789	1.09704	-785.558	0.0000
Pendiente	26.6953	0.449264	59.42	0.0000

Tabla 2. Análisis de Varianza

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	5609.09	1	5609.09	3530.73	0.0000
Residuo	34.9502	22	1.58865		
Total (Corr.)	5644.04	23			

Coefficiente de Correlación = 0.996899

R-cuadrada = 99.3808 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99.3526 por ciento

Error estándar del est. = 1.26042

Error absoluto medio = 1.03549

Estadístico Durbin-Watson = 0.923708 (P=0.0012)

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0.49332

La ecuación de modelo ajustado que presenta el ESIS fabricado No. 1 a pH 14, de E (mV) vs pS queda expresada como:

$$E(mV) = 26.6953pS - 861.789$$

Con una R² de 99.3808% de variabilidad entre los parámetros E (mV) y pS y un coeficiente de correlación de 0.9969, lo cual da indicios de la variabilidad de pS con respecto al potencial eléctrico (EmV). En la figura 18-b, se observa que los residuales están al azar por lo que se les consideran homocedásticos y no existen datos anómalos (con residuales mayores a 3), por lo que el modelo lineal propuesto se analizó de forma correcta con mínimos cuadrados. Adicionalmente en la **Tabla 3** confirmamos que si hay ajuste al modelo lineal con una 95% de confianza.

Tabla 3. Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	5609.09	1	5609.09	3530.73	0.0000
Residuo	34.9502	22	1.58865		
Carencia de Ajuste	31.9102	6	5.31837	27.99	0.0000
Error Puro	3.04	16	0.19		
Total (Corr.)	5644.04	23			

Electrodo 2

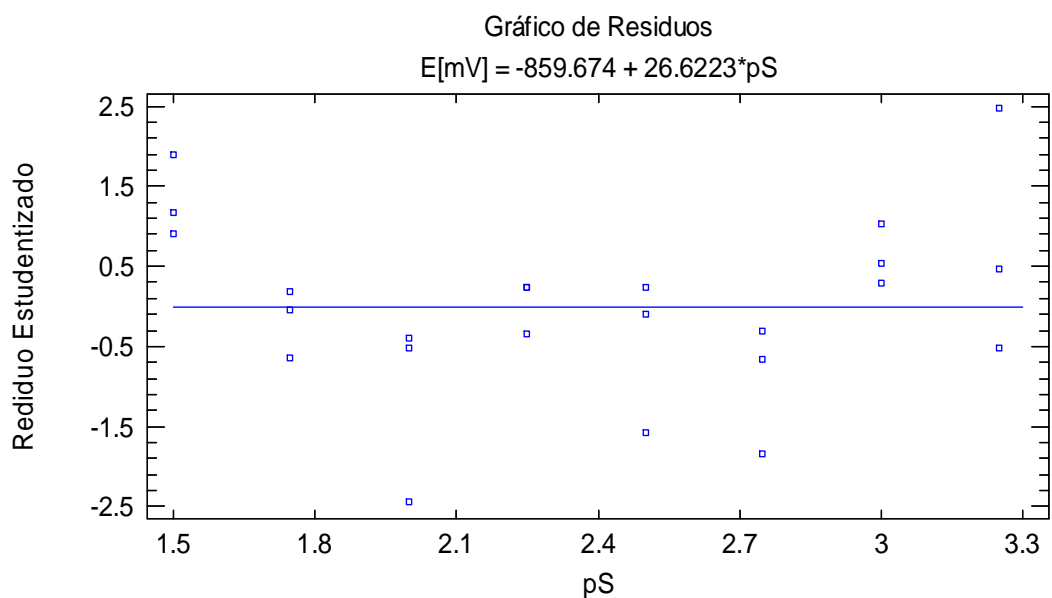
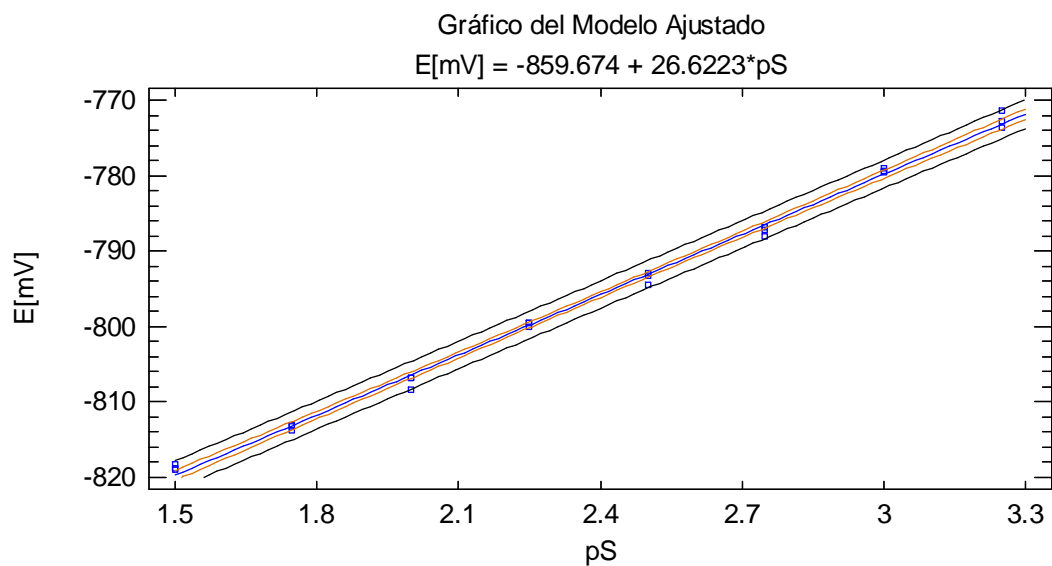


Tabla 4. Coeficientes

	Mínimos Cuadrados	Estándar	Estadístico	
Parámetro	Estimado	Error	T	Valor-P
Intercepto	-859.674	0.74944	-1147.09	0.0000
Pendiente	26.6223	0.306914	86.7418	0.0000

Tabla 5. Análisis de Varianza

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	5578.45	1	5578.45	7524.15	0.0000
Residuo	16.3109	22	0.741406		
Total (Corr.)	5594.76	23			

Coefficiente de Correlación = 0.998541

R-cuadrada = 99.7085 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99.6952 por ciento

Error estándar del est. = 0.861049

Error absoluto medio = 0.630346

Estadístico Durbin-Watson = 1.65005 (P=0.1596)

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0.154074

La ecuación de modelo ajustado que presenta el ESIS fabricado No. 2 a pH 14, de E (mV) vs pS queda expresada como:

$$E(mV) = 26.6223pS - 859.674$$

Con una R² de 99.7085% de variabilidad entre los parámetros E (mV) y pS y un coeficiente de correlación de 0.99859, lo cual da indicios de la variabilidad de pS con respecto al potencial eléctrico (EmV). En la figura 18-b, se observa que los residuales están al azar por lo que se les consideran homocedásticos y no existen datos anómalos (con residuales mayores a 3), por lo que el modelo lineal propuesto se analizó de forma correcta con mínimos cuadrados. Adicionalmente en la **Tabla 6** confirmamos que si hay ajuste al modelo lineal con una 95% de confianza.

Tabla 6. Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	5578.45	1	5578.45	7524.15	0.0000
Residuo	16.3109	22	0.741406		
Carencia de Ajuste	9.51093	6	1.58516	3.73	0.0163
Error Puro	6.8	16	0.425		
Total (Corr.)	5594.76	23			

Electrodo 3

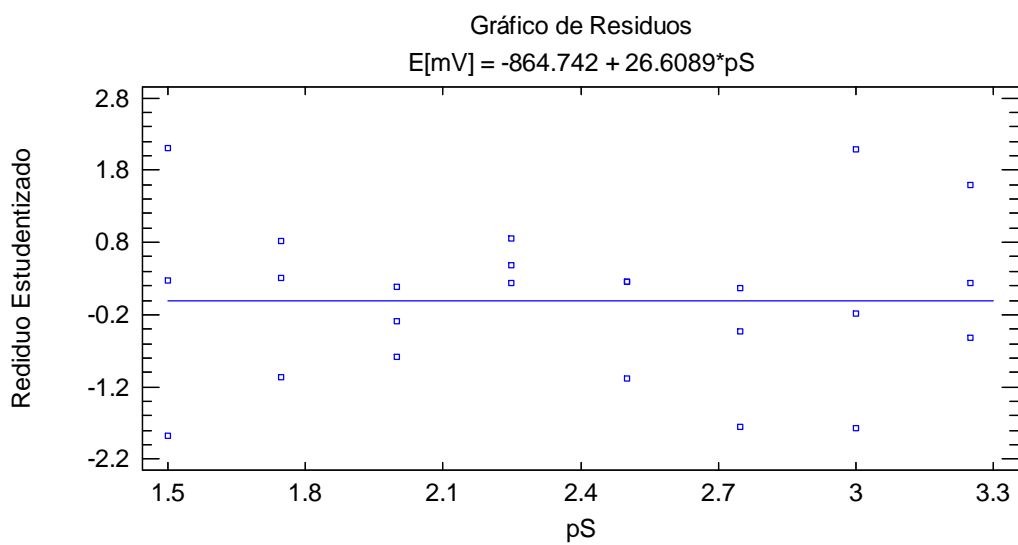
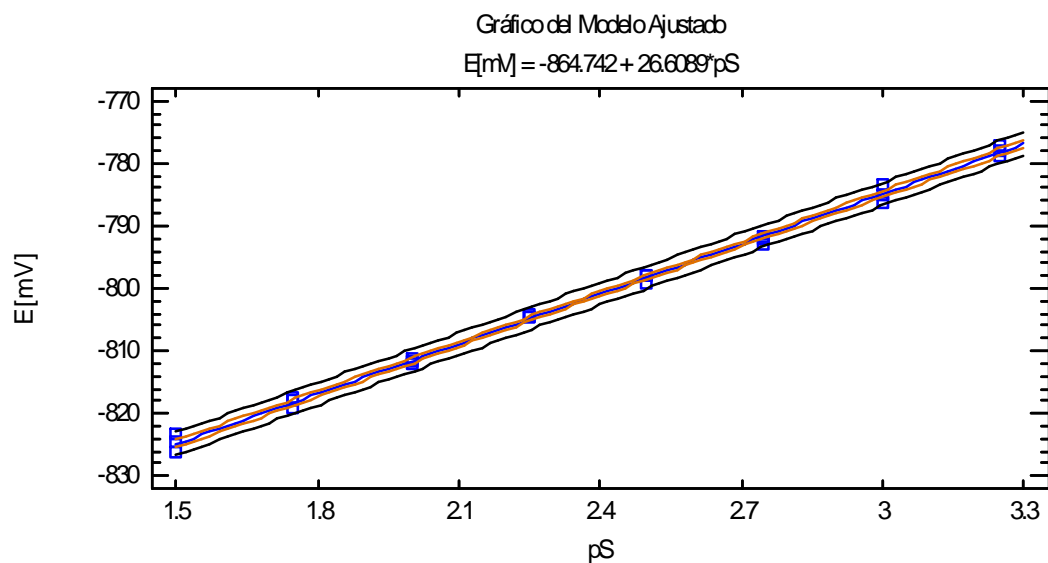


Tabla 7. Coeficientes

	<i>Mínimos Cuadrados</i>	<i>Estándar</i>	<i>Estadístico</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
Intercepto	-864.742	0.728242	-1187.44	0.0000
Pendiente	26.6089	0.298233	89.222	0.0000

Tabla 8. Análisis de Varianza

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	5572.86	1	5572.86	7960.57	0.0000
Residuo	15.4013	22	0.700057		
Total (Corr.)	5588.26	23			

Coefficiente de Correlación = 0.998621

R-cuadrada = 99.7244 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99.7119 por ciento

Error estándar del est. = 0.836694

Error absoluto medio = 0.634657

Estadístico Durbin-Watson = 0.811687 (P=0.0003)

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0.472863

La ecuación de modelo ajustado que presenta el ESIS fabricado No. 3 a pH 14, de E (mV) vs pS queda expresada como:

$$E(mV) = 26.6089pS - 864.742$$

Con una R² de 99.7244% de variabilidad entre los parámetros E (mV) y pS y un coeficiente de correlación de 0.9986, lo cual da indicios de la variabilidad de pS con respecto al potencial eléctrico (EmV). En la figura 18-b, se observa que los residuales están al azar por lo que se les consideran homocedásticos y no existen datos anómalos (con residuales mayores a 3), por lo que el modelo lineal propuesto se analizó de forma correcta con mínimos cuadrados. Adicionalmente en la **Tabla 9** confirmamos que si hay ajuste al modelo lineal con una 95% de confianza.

Tabla 9. Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	5572.86	1	5572.86	7960.57	0.0000
Residuo	15.4013	22	0.700057		
Carencia de Ajuste	2.00126	6	0.333544	0.40	0.8694
Error Puro	13.4	16	0.8375		
Total (Corr.)	5588.26	23			

ANEXO B. Regresión simple para Electrodo Selectivos a Iones Sulfuro Fabricados, tratamiento electroquímico a pH 9.

Electrodo 1

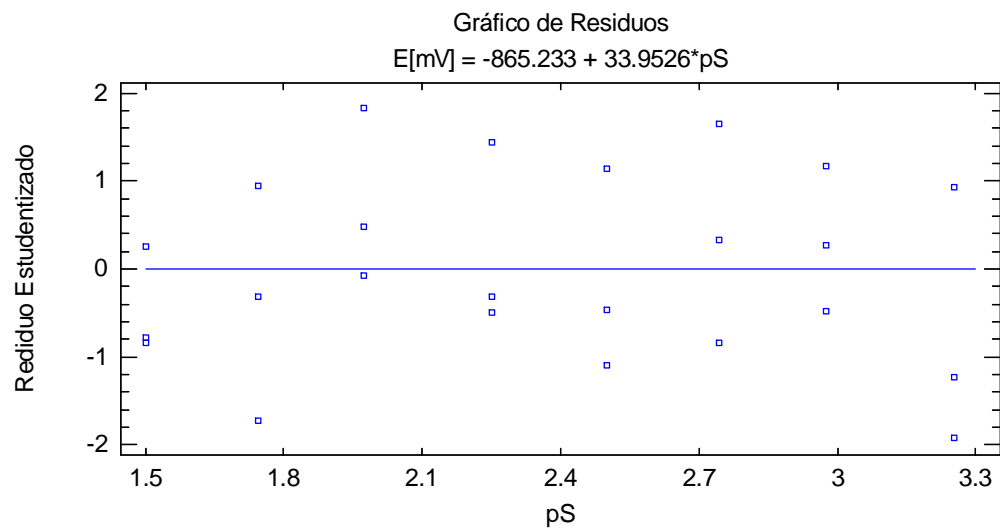
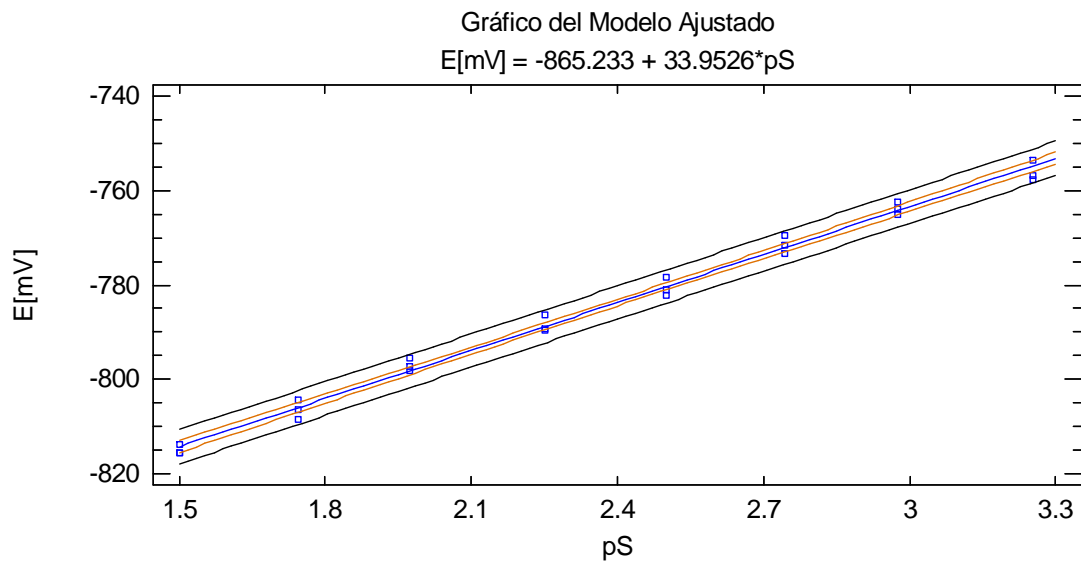


Tabla 10. Coeficientes

	<i>Mínimos Cuadrados</i>	<i>Estándar</i>	<i>Estadístico</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
Intercepto	-865.233	1.43753	-601.89	0.0000
Pendiente	33.9526	0.590115	57.5356	0.0000

Tabla 11. Análisis de Varianza

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	9054.52	1	9054.52	3310.35	0.0000
Residuo	60.1748	22	2.73522		
Total (Corr.)	9114.7	23			

Coefficiente de Correlación = 0.996694

R-cuadrada = 99.3398 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99.3098 por ciento

Error estándar del est. = 1.65385

Error absoluto medio = 1.36375

Estadístico Durbin-Watson = 0.607153 (P=0.0000)

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0.631192

La ecuación de modelo ajustado que presenta el ESIS fabricado a pH 9 No. 1, de E (mV) vs pS queda expresada como:

$$E(mV) = 33.9526pS - 865.233$$

Con una R² de 99.3398% de variabilidad entre los parámetros E (mV) y pS y un coeficiente de correlación de 0.9967, lo cual da indicios de la variabilidad de pS con respecto al potencial eléctrico (EmV). En la figura 20-b, se observa que los residuales están al azar por lo que se les consideran homocedásticos y no existen datos anómalos (con residuales mayores a 3), por lo que el modelo lineal propuesto se analizó de forma correcta con mínimos cuadrados. Adicionalmente en la **Tabla 12** confirmamos que si hay ajuste al modelo lineal con una 95% de confianza.

Tabla 12. Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	9054.52	1	9054.52	3310.35	0.0000
Residuo	60.1748	22	2.73522		
Carencia de Ajuste	12.0148	6	2.00247	0.67	0.6788
Error Puro	48.16	16	3.01		
Total (Corr.)	9114.7	23			

Electrodo 2

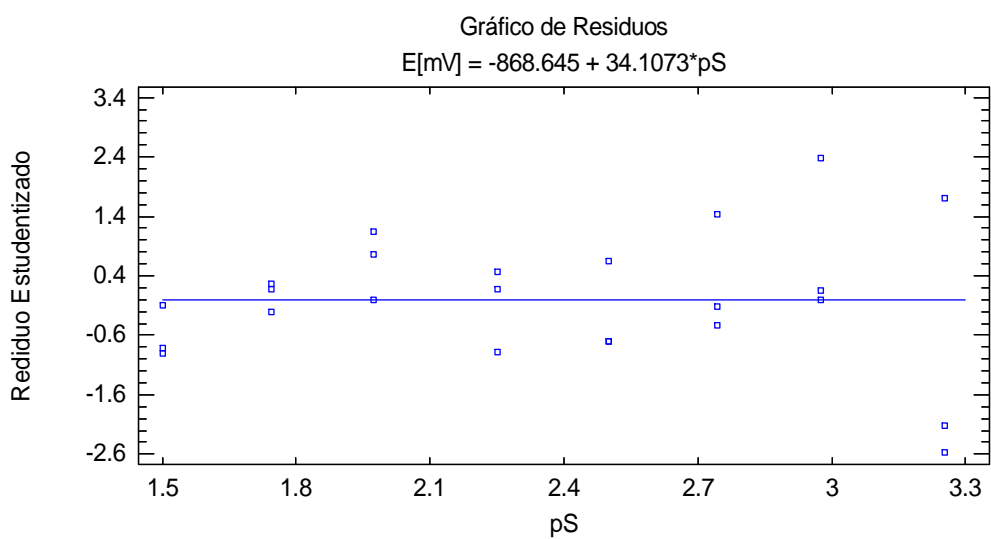
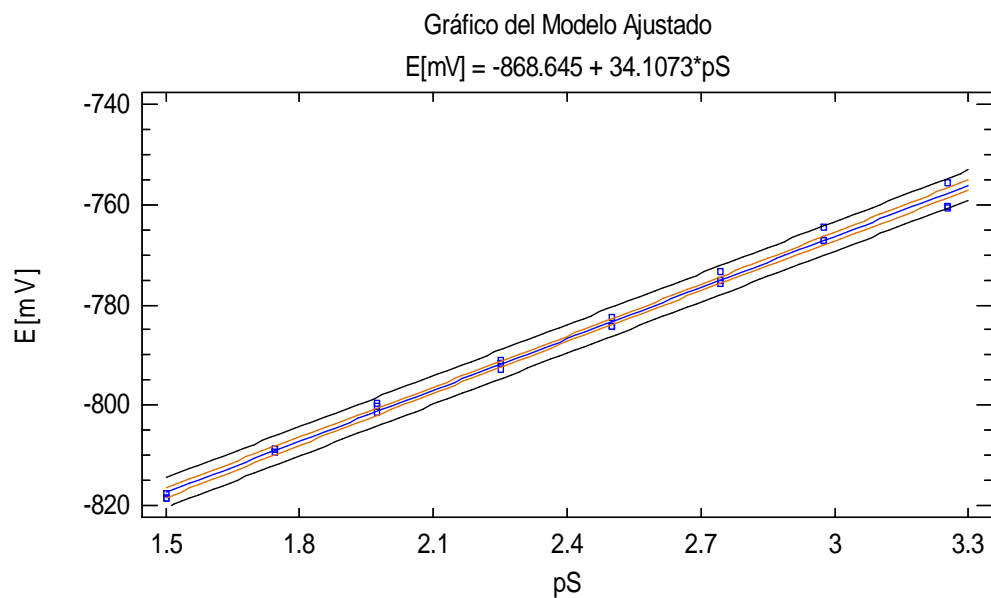


Tabla 13. Coeficientes

	Mínimos Cuadrados	Estándar	Estadístico	
Parámetro	Estimado	Error	T	Valor-P
Intercepto	-868.645	1.17249	-740.856	0.0000
Pendiente	34.1073	0.481315	70.8627	0.0000

Tabla 14. Análisis de Varianza

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	9137.2	1	9137.2	5021.52	0.0000
Residuo	40.0314	22	1.81961		
Total (Corr.)	9177.23	23			

Coefficiente de Correlación = 0.997817

R-cuadrada = 99.5638 porciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99.544 porciento

Error estándar del est. = 1.34893

Error absoluto medio = 0.971126

Estadístico Durbin-Watson = 1.04649 (P=0.0041)

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0.400668

La ecuación de modelo ajustado que presenta el ESIS fabricado a pH 9 No. 2, de E (mV) vs pS queda expresada como:

$$E(mV) = 34.1073pS - 868.645$$

Con una R² de 99.5638% de variabilidad entre los parámetros E (mV) y pS y un coeficiente de correlación de 0.9978, lo cual da indicios de la variabilidad de pS con respecto al potencial eléctrico (EmV). En la figura 20-b, se observa que los residuales están al azar por lo que se les consideran homocedásticos y no existen datos anómalos (con residuales mayores a 3), por lo que el modelo lineal propuesto se analizó de forma correcta con mínimos cuadrados. Adicionalmente en la **Tabla 15** confirmamos que si hay ajuste al modelo lineal con una 95% de confianza.

Tabla 15. Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	9137.2	1	9137.2	5021.52	0.0000
Residuo	40.0314	22	1.81961		
Carencia de Ajuste	11.1114	6	1.8519	1.02	0.4447
Error Puro	28.92	16	1.8075		
Total (Corr.)	9177.23	23			

Electrodo 3

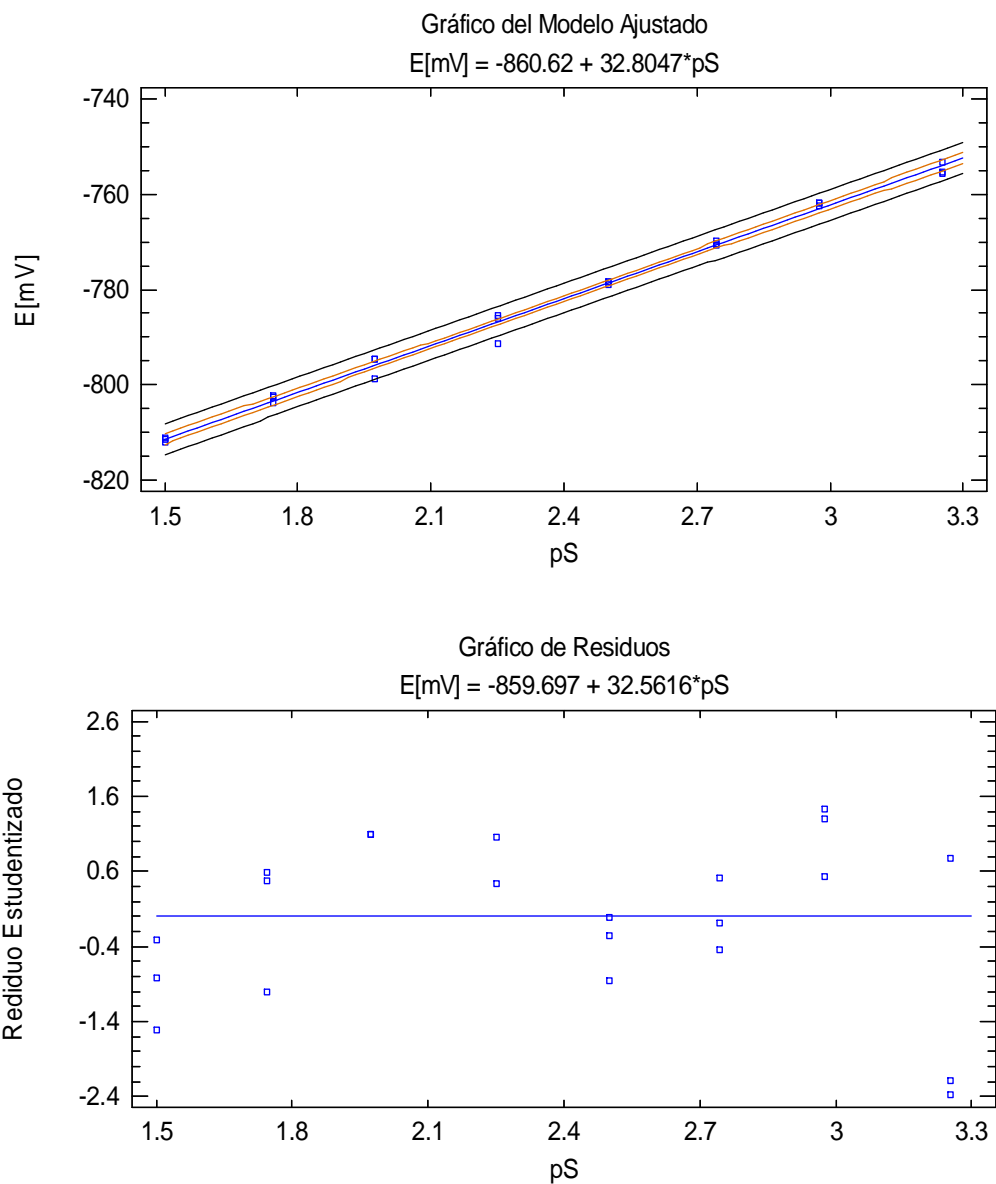


Tabla 16. Coeficientes

	<i>Mínimos Cuadrados</i>	<i>Estándar</i>	<i>Estadístico</i>	
<i>Parámetro</i>	<i>Estimado</i>	<i>Error</i>	<i>T</i>	<i>Valor-P</i>
Intercepto	-859.697	0.759075	-1132.56	0.0000
Pendiente	32.5616	0.308203	105.65	0.0000

Tabla 17. Análisis de Varianza

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	8137.11	1	8137.11	11161.90	0.0000
Residuo	14.5802	20	0.729008		
Total (Corr.)	8151.69	21			

Coefficiente de Correlación = 0.999105

R-cuadrada = 99.8211 por ciento

R-cuadrado (ajustado para g.l.) = 99.8122 por ciento

Error estándar del est. = 0.85382

Error absoluto medio = 0.687278

Estadístico Durbin-Watson = 1.62758 (P=0.1561)

Autocorrelación de residuos en retraso 1 = 0.0975562

La ecuación de modelo ajustado que presenta el ESIS fabricado a pH 9 No. 3, de E (mV) vs pS queda expresada como:

$$E(mV) = 32.5616pS - 859.697$$

Con una R² de 99.8211% de variabilidad entre los parámetros E (mV) y pS y un coeficiente de correlación de 0.9991, lo cual da indicios de la variabilidad de pS con respecto al potencial eléctrico (EmV). En la figura 20-b, se observa que los residuales están al azar por lo que se les consideran homocedásticos y no existen datos anómalos (con residuales mayores a 3), por lo que el modelo lineal propuesto se analizó de forma correcta con mínimos cuadrados. Adicionalmente en la **Tabla 18** confirmamos que si hay ajuste al modelo lineal con una 95% de confianza.

Tabla 18. Análisis de Varianza con Carencia de Ajuste

<i>Fuente</i>	<i>Suma de Cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado Medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
Modelo	8137.11	1	8137.11	11161.90	0.0000
Residuo	14.5802	20	0.729008		
Carencia de Ajuste	8.7485	6	1.45808	3.50	0.0250
Error Puro	5.83167	14	0.416548		
Total (Corr.)	8151.69	21			

ANEXO C. Base de datos de Acantita y Argentita para Difracción de Rayos X de los Electrodo Selectivos de Iones Sulfuro Fabricados

Pattern: PDF 00-001-1151 Radiation: 1,54060 Quality: Low precision

Formula		Ag ₂ S		d	2θ	I	h	k	l
Name		Silver Sulfide		3,94000	22,549	2			
Name (mineral)		Argentite		3,42000	26,033	12	1	1	0
Name (common)				3,07000	29,063	20			
				2,80000	31,937	30			
				2,59000	34,605	80			
				2,43000	36,963	100	2	0	0
				2,37000	37,934	20			
				2,19000	41,187	30			
				2,07000	43,694	40			
Lattice		Cubic		1,98000	45,790	8	2	1	1
S.G.		Im-3m (229)		1,96000	46,284	8			
		Mol. weight = 247,8		1,90000	47,835	8			
		Volume (CC) = 116,21		1,86000	48,930	6			
		D _x =		1,81000	50,375	2			
		D _m = 7,27		1,77000	51,596	2			
		lattice =		1,71000	53,547	20	2	2	0
a = 4,88000		alpha =		1,58000	58,357	8			
b =		beta =		1,54000	60,026	6	3	1	0
c =		gamma =		1,51000	61,345	6			
a/b = 1,00000		Z = 2		1,47000	63,204	4			
c/b = 1,00000				1,46000	63,687	10			
				1,41000	66,229	4	2	2	2
				1,34000	70,178	6			
Color: Lead gray Deleted Or Rejected By: Delete: see Post comments June 8, 1954 Melting Point: 1115 K									
Primary Reference Publication: Anal. Chem. Detail: volume 10, page 475 (1938) Authors: Hanawalt, J., et al.									
Radiation		MoKα1		Filter: F					
Wavelength		1,54060		d-spacing					
BSIFQM:		10 (0,101;6)							

Pattern: PDF 00-014-0072 Radiation: 1,54060 Quality: Star (*)

Formula		Ag ₂ S		d	2θ	l	h	k	i
Name		Silver Sulfide		3,96000	22,433	10	-1	0	1
Name (mineral)		Acanthite, syn		3,57100	24,914	6	1	1	0
Name (common)				3,43700	25,902	35	-1	1	1
				3,38300	26,323	20	0	1	2
				3,08000	28,967	60	1	1	1
				2,83600	31,521	70	-1	1	2
				2,66400	33,614	45	1	2	0
				2,60600	34,385	100	-1	2	1
				2,58300	34,701	70	0	2	2
				2,45600	36,557	70	1	1	2
				2,44000	36,806	80	1	2	1
				2,42100	37,105	60	0	1	3
				2,38300	37,719	75	-1	0	3
				2,21300	40,740	45	0	3	1
				2,09300	43,189	16	1	2	2
				2,08300	43,407	45	2	0	0
				2,07200	43,649	16	0	2	3
				2,04700	44,210	16	1	0	3
				1,99500	45,426	16	-1	3	1
				1,96300	46,209	20	-1	2	3
				1,93500	46,917	4	0	0	4
				1,91800	47,359	4	1	3	1
				1,90300	47,755	14	-2	1	2
				1,86600	48,763	16	0	1	4
				1,81600	50,197	4	-1	1	4
				1,79800	50,735	4	-2	2	1
				1,73300	52,781	12	0	4	0
				1,71800	53,278	20	-2	1	3
				1,69100	54,198	6	0	4	1
				1,61000	57,168	4	1	1	4
				1,58700	58,075	14	-1	4	1
				1,57900	58,397	10	-2	2	3
				1,55400	59,430	8	-2	0	4
				1,54000	60,026	8	-1	0	5
				1,51300	61,211	12	0	1	5
				1,48300	62,587	10	2	3	1
				1,47000	63,204	10	2	1	3
				1,45900	63,736	14	-1	3	4
				1,37900	67,917	6	2	3	2
Lattice		Monoclinic							
S.G.		P21/n (14)		Mol. weight = 247,8					
				Volume [CC] = 227,21					
				Dx =					
				Dm = 7,2					
				UICor =					
a =	4,22900	alpha =							
b =	6,93100	beta =	99,610						
c =	7,86200	gamma =							
ab =	0,61016	z =	4						
cb =	1,13432								
Additional Patterns: See PDF 01-075-1061									
Analysis: Spectroscopic analysis showed 0.001-0.01% Si and 0.0001-0.001% Cu									
Color: Black									
General Comments: Acanthite is the mineral name for this phase, most natural silver sulfide is pseudomorphous after argentite, the cubic high temperature phase. Validated by calculated pattern 00-024-0715									
Sample Preparation: Sample was precipitated from the reaction of "Ag N O3" and "H2 S"									
Reflectance: Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality: R3R%=30.3-31.3, Disp.=Std									
Temperature of Data Collection: Pattern taken at 298 K									
Vickers Hardness Number: VHN100=23-26									
Unit Cell Data Source: Powder Diffraction									
Primary Reference									
Publication: Natl. Bur. Stand. (U. S.), Circ. 539									
Detail: volume 10, page 51 (1960)									
Radiation		CuKα1		Filter: F					
Wavelength		1,54060		d-spacing					
SEUFORM:		36,5 (0,0147;56)							

Pattern: PDF 00-062-0249 Radiation: 1,54060 Quality: Rietveld

Formula		Ag ₂ S		d	2θ	l	h	k	l
Name		Silver Sulfide		3,62758	24,520	24	1	1	1
Name (mineral)				3,14158	28,387	490	2	0	0
Name (common)		γ-Ag ₂ S		2,22139	40,579	999	2	2	0
				1,89444	47,984	243	3	1	1
				1,81378	50,262	34	2	2	2
				1,57078	58,733	43	4	0	0
				1,44144	64,606	22	3	3	1
				1,40494	66,498	23	4	2	0
Lattice:		Cubic		1,28253	73,827	24	4	2	2
S.G.:		Fm-3m (225)		1,20918	79,143	28	3	3	3
		Mol. weight =		1,11071	87,819	41	4	4	0
		247,8		1,06204	92,988	16	5	3	1
		Volume [CC] =		1,04719	94,714	11	4	4	2
		248,04		0,99344	101,680	36	6	2	0
		Dx =		0,95816	107,015	31	5	3	3
		Dm =							
		Lattice =							
a =	6,28310	alpha =							
b =		beta =							
c =		gamma =							
a/b =	1,00000	z =	4						
c/b =	1,00000								
<p>Color: Black</p> <p>Polymorphism/Phase Transition: The sample, when heated from room temperature (β-phase) to 523 K, undergoes a phase transition from monoclinic to body-centered cubic (α-phase) and then another phase transition to face-centered cubic at 923 K (γ-phase)</p> <p>Sample Preparation: Prepared by mixing 100 mL of deionized water with 12.845 g "Ag N O3" and 100 mL of deionized water with 9.067 g "Na₂ S ·9 H₂ O" into separate glass vessels. The solutions were combined into another glass vessel with 50 mL of deionized water immediately forming a black precipitate. After stirring for 10 minutes, the dispersion was poured onto a vacuum filtration apparatus and the precipitate was washed with 1000 mL of deionized water before drying at 323 K for 3 hours</p> <p>Raw Data Comment: In situ high temperature XRD experiments were performed using a diffractometer equipped with a custom XRD furnace with measurements performed under pure nitrogen gas</p> <p>Structures: The diffuse scattering seen in the α and γ phases is attributed to Ag⁺ ions in a highly disordered state resembling a liquid-like distribution</p> <p>Temperature of Data Collection: Pattern taken at 923.15 K</p>									
<p>Primary Reference</p> <p>Publication: Powder Diffr.</p> <p>Detail: volume 26, page 1 (2011)</p> <p>Authors: Blanton, T., Misture, S., Dontula, N., Zdziszynski, S.</p>									
Radiation	CuKα1	Filter:	M						
Wavelength	1,54060	d-spacing							
SSFCOM:	999,9 (0,0001;15)								

ANEXO D. Fórmulas para pruebas de Validación**D1. Linealidad**

Pendiente

$$b_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

Ordenada al origen

$$b_0 = \frac{\sum y - b_1 \sum x}{n}$$

Coeficiente de determinación

$$r^2 = \frac{(n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y))^2}{(n(\sum x^2) - (\sum x)^2)(n(\sum y^2) - (\sum y)^2)}$$

Intervalo de confianza para la pendiente

$$IC(\beta_1) = b_1 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_1}$$

$$S_{b_1} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b_1 \sum xy - b_0 \sum y}{n-2}}$$

$t_{0.975, n-2}$ = Referirse al ANEXO E para determinar el valor de la t de Student

D2. Exactitud

Media aritmética

$$\bar{y} = \frac{\sum y}{n}$$

Desviación estándar

$$S = \sqrt{\frac{n(\sum y^2) - (\sum y)^2}{n(n-1)}}$$

Coeficiente de variación

$$CV = \frac{S}{\bar{y}} * 100$$

Intervalo de confianza para la media poblacional

$$IC(\mu) = \bar{y} \pm t_{0.975, n-1} \frac{S}{\sqrt{n}}$$

$t_{0.975, n-1}$ Referirse al ANEXO E para determinar el valor de t de Student
n = número de recobros.

CANTIDAD ADICIONADA VS CANTIDAD RECUPERADA

Pendiente

$$b_1 = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

Ordenada al origen

$$b_0 = \frac{\sum y - b_1 \sum x}{n}$$

Coeficiente de determinación

$$r^2 = \frac{(n(\sum xy) - (\sum x)(\sum y))^2}{(n(\sum x^2) - (\sum x)^2)(n(\sum y^2) - (\sum y)^2)}$$

Intervalo de confianza para la pendiente

$$IC(\beta_1) = b_1 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_1}$$

$$S_{b_1} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b_1 \sum xy - b_0 \sum y}{n-2}}$$

$t_{0.975, n-2}$ = Referirse al ANEXO E para determinar el valor de la t de Student.

Intervalo de confianza para la ordenada al origen

$$IC(\beta_0) = b_0 \pm t_{0.975, n-2} S_{b_0}$$

$$S_{b_0} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x)^2}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}}$$

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

D3. Precisión del método

Media aritmética

$$\bar{y} = \frac{\sum y}{n}$$

Desviación estándar

$$S = \sqrt{\frac{n(\sum y^2) - (\sum y)^2}{n(n-1)}}$$

Coefficiente de variación

$$CV = \frac{S}{\bar{y}} * 100$$

ANEXO E. Tabla Estadística de la Distribución t de Student.

GRADOS DE LIBERTAD	$t_{0.975}$	GRADOS DE LIBERTAD	$t_{0.975}$	GRADOS DE LIBERTAD	$t_{0.975}$
1	12.706	26	2.056	51	2.008
2	4.303	27	2.052	52	2.007
3	3.182	28	2.048	53	2.006
4	2.776	29	2.045	54	2.005
5	2.571	30	2.042	55	2.004
6	2.447	31	2.040	56	2.003
7	2.365	32	2.037	57	2.002
8	2.306	33	2.035	58	2.002
9	2.262	34	2.032	59	2.001
10	2.228	35	2.030	60	2.000
11	2.201	36	2.028	61	2.000
12	2.179	37	2.026	62	1.999
13	2.160	38	2.024	63	1.998
14	2.145	39	2.023	64	1.998
15	2.131	40	2.021	65	1.997
16	2.120	41	2.020	66	1.997
17	2.110	42	2.018	67	1.996
18	2.101	43	2.017	68	1.995
19	2.093	44	2.015	69	1.995
20	2.086	45	2.014	70	1.994
21	2.080	46	2.013	71	1.994
22	2.074	47	2.012	72	1.993
23	2.069	48	2.011	73	1.993
24	2.064	49	2.010	74	1.993
25	2.060	50	2.009	75	1.992