



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

INFLUENCIA DE LA PREPARACIÓN DE SUPERFICIES DE
TUNGSTENO PARA LA FABRICACIÓN DE ELECTRODOS SELECTIVOS
A LA ACTIVIDAD DEL PROTÓN EN DISOLUCIÓN ACUOSA

TESIS
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

PRESENTA
MENDOZA HERNÁNDEZ ERICK EDUARDO



CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX

2019



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: JOSÉ ALEJANDRO BAEZA REYES
VOCAL: Profesor: ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA
SECRETARIO: Profesor: ALLAN NOÉ DOMÍNGUEZ ROMERO
1er. SUPLENTE: Profesor: ALBERTO COLÍN SEGUNDO
2° SUPLENTE: Profesor: VICENTE ESQUIVEL PEÑA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIOS 3-E/F ANEXO, 3ER PISO, EDIFICIO A, FACULTAD DE QUÍMICA.

ASESOR DEL TEMA:

DR. ARTURO DE JESÚS GARCÍA MENDOZA

SUSTENTANTE:

ERICK EDUARDO MENDOZA HERNÁNDEZ

Contenido

Índice de figuras	7
Índice de tablas	15
Abreviaturas	17
Introducción	18
Objetivos	19
Hipótesis	20
Capítulo 1. Antecedentes	21
1.1. Celdas galvánicas	21
1.1.1. Funcionamiento de una celda electroquímica	21
1.2. Mediciones potenciométricas	21
1.3. Sensores electroquímicos	22
1.3.1. Sensores potenciométricos	23
1.3.2. Electrodo y potencial de electrodo	23
1.4. Electrodo de referencia	23
1.4.1. Características de un electrodo de referencia	24
1.4.2. Electrodo $\text{Ag}^0(\text{s}) \text{AgCl}(\text{s})$	24
1.4.3. Potencial de unión líquida	24
1.5. Electrodo indicadores	25
1.5.1. Características principales de un electrodo indicador	25
1.5.2. Electrodo de membrana o electrodo selectivos de iones (ISE)	25
1.5.3. Electrodo de membrana	26
1.5.4. Electrodo indicadores para iones hidrógeno	26
1.6. Electrodo de vidrio	27
1.6.1. Error alcalino	29
1.7. Electrodo no membranales	31
1.7.1. El electrodo $\text{W}^0 \text{WO}_3^0(\text{s})$	31
1.7.2. Síntesis de la capa de óxidos $\text{WO}_3^0(\text{s})$ en electrodo de W^0	32
1.8. Principios electroquímicos	35
1.8.1. Voltamperometría	35
1.8.2. Voltamperometría cíclica	36

1.8.3. Voltamperometría lineal	36
1.8.4. Calibración de electrodo de referencia utilizando ferroceno metanol (FcMeOH) como estándar interno	37
1.8.5. Cronoamperometría	39
1.9. Potenciometría directa	39
1.10. Calibración de electrodos	40
1.10.1. Calibración de electrodos con estándar externo	41
1.10.2. Método de los mínimos cuadrados	41
Capítulo 2. Trabajo experimental	45
2.1. Disolventes y reactivos	45
2.2. Electrodos utilizados	46
2.2.1. Electrodo de referencia $Ag^0 AgCl_{(s)}$	46
2.2.2. Electrodo Auxiliar de platino	46
2.2.3. Electrodo de disco de platino CH Instruments	47
2.3. Equipo	47
2.3.1. Instrumentos de medición	47
2.3.2. Equipo electroquímico	48
2.3.3. Equipo adicional	48
2.3.3.1. Funcionamiento del Micro-Polarógrafo de Mínima Instrumentación (MIMP III)	49
2.4. Construcción de electrodo indicadores de wolframio	51
2.4.1. Electrodos de disco	51
2.4.2. Electrodos de botón	52
2.5. Preparación de disoluciones buffer	53
2.6. Oxidación por anodización en medio ácido y alcalino	56
2.6.1. Estudio del sistema para la determinación de las condiciones óptimas de oxidación mediante las técnicas de voltamperometría lineal y cronoamperometría.	56
2.6.2. Resultados	58
2.7. Evaluación de los electrodos anodizados en medio ácido y básico por potenciometría directa	61
2.7.1. Medio ácido	62

2.7.2. Análisis de las evaluaciones de los electrodos del grupo WE#A, anodizados en medio ácido.	71
2.7.3. Medio básico	73
2.7.4. Análisis de resultados obtenidos para la anodización en medio básico	83
2.7.5. Resultados finales para la determinación de las condiciones óptimas de oxidación de los electrodos con geometría de disco mediante anodización en medio ácido y básico	87
2.8. Crecimiento de los óxidos de wolframio mediante las metodologías seleccionadas	88
2.8.1. Monitoreo del electrodo de referencia ER Ag ⁰ AgCl _(s) Usando FcMeOH como referencia interna	88
2.8.2. Resultados obtenidos del monitoreo de la referencia	89
2.9. Crecimiento de óxidos de wolframio en electrodos de botón	92
2.9.1. Oxidación de electrodos de botón en medio ácido y básico	93
2.9.1.1. Monitoreo de los medios de anodización en el equipo MIMP	93
2.9.1.2. Resultados monitoreo de disoluciones	96
2.9.2. Anodización de electrodos de botón en medio ácido	96
2.9.3. Anodización de electrodos de botón en medio básico	97
2.9.4. Oxidación de electrodos de botón por exposición a la flama	97
2.9.5. Caracterización de electrodos de botón	99
2.9.5.1. Resultados de las calibraciones realizadas a electrodos B8A y B9A con geometría de botón anodizados en medio ácido (H ₂ SO ₄ , C ₀ =2M)	99
2.9.5.2. Resultados de las calibraciones realizadas a electrodos B4B y B6B con geometría de botón anodizados en medio básico (NaOH 0.1mol/L + Na ₂ SO ₄ 0.025mol/L)	101
2.9.5.3. Resultados obtenidos para el método de oxidación por flama	102
2.9.5.4. Resultados obtenidos de los electrodos sin tratamiento o grupo control	104
2.9.6. Comparación de métodos	105
2.9.7. Recubrimientos con Nafion [®]	112

2.9.7.1. Resultados obtenidos para las calibraciones de los electrodos de wolframio con forma de botón, B6B, B9A, B5B y B7B, con recubrimiento de Nafion®	113
2.10. Análisis y discusión final de resultados	118
Conclusiones	125
Referencias	126
Anexo 1	128

Índice de figuras

Figura 1. Componentes básicos de una celda potenciométrica. ⁶	22
Figura 2. Sistema de electrodos típicos para medir pH. ¹²	29
Figura 3. Errores ácido y alcalino para ciertos electrodos de vidrio a 25°C. ¹⁰	30
Figura 4. Diagrama de Pourbaix, ΔE vs. pH, correspondiente al sistema W0/W(IV)/W(V)/W(VI). La construcción de este gráfico se llevó a cabo con los datos concentrados en la Tabla 1 y considerando una referencia de Ag0 AgCl(s) con E=-0.280V.	33
Figura 5. (a) Pulsos de potencial en función del tiempo para una voltamperometría de barrido lineal. (b) Pulsos de potencial en función del tiempo para una voltamperometría cíclica. La pendiente de cada línea indica la velocidad de barrido de potencial. ²²	36
Figura 6. Perfil típico de un voltamperograma cíclico mostrado para especies que presentan una reducción reversible a $E^{\circ'}=0.00V$. ²²	37
Figura 7. Representación de una transducción potenciométrica Curva ΔE vs. log C. ⁴²	42
Figura 8. Curva de calibración determinada mediante el método de mínimos cuadrados. En la figura se señalan las bandas de confianza, el intervalo lineal y la pendiente de la recta obtenida. ⁴⁴	44
Figura 9. Esquema del electrodo de referencia Ag0 AgCl(s) utilizada en este trabajo experimental. Tomado de Tesis de Gutiérrez N. Deborah V. ²⁴	46
Figura 10. Esquema del electrodo auxiliar de platino utilizado durante el trabajo experimental. Tomado de Tesis de Gutiérrez N. Deborah V. ²⁴	47
Figura 11. Electrodo de trabajo de Pt0 (CH Instruments [®] , d = 2mm). ⁴⁷	47
Figura 12. Diagrama de los componentes del MIMP III. ⁵⁰	50
Figura 13. Equipo MIMP utilizado en este trabajo experimental. ⁵⁰	50
Figura 14. (a) Esquema de los electrodos de disco fabricados para este trabajo experimental. (b) Ejemplo del electrodo de disco construido. ⁵²	52
Figura 15. (a) Esquema de los componentes principales del electrodo de W0 de botón fabricado para el trabajo experimental. (b) Ejemplo del electrodo de botón construido. ⁵³	53
Figura 16. Voltamperogramas obtenidos para la oxidación de los electrodos de W0 en medio ácido, realizados en una disolución de H2SO4 2M en un intervalo de ⁵⁸	58

potencial de 0.158V a 3.000 V y $v = 0.05$ V/s. Cada una de las series mostradas corresponden a cada una de las tres repeticiones realizadas de este experimento en las fechas 14/01/19 (roja), 21/01/19 (café) y 28/01/19 (azul). Se empleó ER: Ag0|AgCl(s); ET: W0 (superficie de disco); EA: Pt0.

Figura 17. Voltamperogramas obtenidos para la oxidación de los electrodos de W0 en medio básico, realizados en una disolución de NaOH 0.1M + Na2SO4 0.025M en un intervalo de potencial de -0.52V-1.37V y a una velocidad de barrido de 0.05V/s. Cada una de las series mostradas corresponden a cada una de las tres repeticiones realizadas de este experimento en las fechas 14/01/19 (café), 21/01/19 (azul) y 28/01/19 (rojo). para este experimento, se utilizó el siguiente arreglo de electrodos: ER: Ag0|AgCl(s); EW: W0 (superficie de disco); EA: Pt0. 60

Figura 18. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE1A por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, sm y sb corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de N=15 procesos de calibrado con n=7 puntos cada uno. 63

Figura 19. (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo WE1A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 15/01/19. Se utilizo ER: Ag0|AgCl(s); ET: WE1A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 64

Figura 20. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE1A, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE1A. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE1A. 65

Figura 21. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE2A por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, sm y sb corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de N=15 procesos de calibrado con n=7 puntos cada uno. 66

Figura 22. (a) Curva de calibración para el electrodo de disco etiquetado WE2A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 17/01/19. Se utilizo ER: Ag0|AgCl(s); ET: WE2A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 67

Figura 23. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE2A, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - 68

Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE2A. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE2A.

Figura 24. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE3A por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, sm y sb corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de $N=15$ procesos de calibrado con $n=7$ puntos cada uno. 69

Figura 25. (a) Curva de calibración para el electrodo de disco etiquetado WE3A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 21/01/19. Se utilizo ER: $Ag_0|AgCl_{(s)}$; ET: WE3A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 70

Figura 26. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE3A, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE3A. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE3A. 71

Figura 27. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE1A, realizada el 15/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con $n=7$ y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con $n=6$. Se utilizo ER: $Ag_0|AgCl_{(s)}$; ET: WE1A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 73

Figura 28. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE2A, realizada el 17/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con $n=7$ y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con $n=6$. Se utilizo ER: $Ag_0|AgCl_{(s)}$; ET: WE2A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 74

Figura 29. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE3A, realizada el 21/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con $n=7$ y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con $n=6$. Se utilizo ER: $Ag_0|AgCl_{(s)}$; ET: WE3A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 74

Figura 30. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE1B por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, sm y sb corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de $N=15$ procesos de calibrado con $n=7$ puntos cada uno 75

- Figura 31. (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo WE1B con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 17/01/19. Se utilizo ER: Ag0|AgCl_(s); ET: WE1B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 76
- Figura 32. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE1B, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE1B. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE1B. 77
- Figura 33. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE2B por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, sm y sb corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de N=14 procesos de calibrado con n=7 puntos cada uno 78
- Figura 34. (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo WE2B con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 21/01/19. Se utilizo ER: Ag0|AgCl_(s); ET: WE2B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 79
- Figura 35. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE2B, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE2B. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE2B. 80
- Figura 36. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE3B por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, sm y sb corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de N=14 procesos de calibrado con n=7 puntos cada uno. 81
- Figura 37. (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo WE1A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 21/01/19. Se utilizo ER: Ag0|AgCl_(s); ET: WE3B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 82
- Figura 38. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE3B, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - 83

Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE3B. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE3B.

Figura 39. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE1B, realizada el 17/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con $n=7$ y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con $n=6$. Se utilizo ER: $\text{Ag}0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE1B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 85

Figura 40. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE2B, realizada el 21/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con $n=7$, y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con $n=6$. Se utilizo ER: $\text{Ag}0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE2B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 86

Figura 41. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE3B, realizada el 21/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con $n=7$ y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con $n=6$. Se utilizo ER: $\text{Ag}0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE3B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 86

Figura 42. Voltamperogramas obtenidos para el electrodo ER $\text{Ag}0|\text{AgCl}_{(s)}$ a distintas velocidades de barrido en una disolución de FcMeOH $C=5 \times 10^{-4}$ mol/L + LiClO_4 $C=5 \times 10^{-2}$ mol/L. Para este experimento, se utilizó el siguiente arreglo de electrodos: ER: $\text{Ag}0|\text{AgCl}_{(s)}$ ET: Pt0 disco; EA: Pt0. Realizado el 13/03/19. 90

Figura 43. Gráficos de i_{pa} (A) vs. $v^{1/2}$ (V/s) $^{1/2}$ e i_{pc} (A) vs. $v^{1/2}$ (V/s) $^{1/2}$ obtenidas con los datos experimentales, utilizando la ecuación de Randles-Ševčík, ecuación (9). 91

Figura 44. (a) Sistema empleado en los monitoreos de las disoluciones de H_2SO_4 $C_0=2$ mol/L (medio ácido) y NaOH $C_0=0.1$ mol/L + Na_2SO_4 $C_0=0.025$ mol/L (medio básico), así como las posteriores anodizaciones de los electrodos de botón en estos medios. (b) Esquematización de la celda potenciométrica con los electrodos utilizados. 94

Figura 45. Cronoamperograma de monitoreo potenciométrico realizado para la disolución H_2SO_4 2M con el MIMP. Se utilizó el arreglo de electrodos siguiente: ER: $\text{Ag}0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: W0 (con geometría de disco, $d=1$ mm); EA: Pt0. 95

Figura 46. Cronoamperograma de monitoreo potenciométrico realizado para la disolución NaOH 0.1M + Na_2SO_4 0.025M con el MIMP. Se utilizó el arreglo de electrodos siguiente: ER: $\text{Ag}0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: W0 (con geometría de disco, $d=1$ mm); EA: Pt0. 96

Figura 47. (a) mechero Meker-Fisher utilizado para realizar la oxidación por exposición a la flama, (b) esquemas de los principales componentes de un mechero de gas, así como de las distintas zonas presentes en una flama (tomado de: 98

<http://erickhernandez-analisiscualitativob.blogspot.com/p/practica-2-ensayo-la-perla-de-borax.html>, el día 08/08/19).

- Figura 48. Alambres de wolframio después de la oxidación por flama. Se observa en el extremo derecho el cambio sobre la superficie del metal. 98
- Figura 49. (a) Pendientes, azul, y ordenada al origen, verde, obtenidas de las curvas de calibración realizadas con el electrodo con geometría de botón B8A, (b) Resultados de las calibraciones realizadas correspondientes al electrodo de botón B9A. 100
- Figura 50. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente de las curvas de calibración, $sm\%$, realizadas para los electrodos (a) B8A y (b) B9A. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración. 100
- Figura 51. (a) Pendientes, azul, y ordenada al origen, verde, obtenidas de las curvas de calibración realizadas del electrodo con geometría de botón B4B, (b) Resultados de las calibraciones realizadas correspondientes con el electrodo de botón B6B. 101
- Figura 52. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente de las curvas de calibración, $sm\%$, realizadas para los electrodos (a) B4B y (b) B6B. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración. 102
- Figura 53. (a) Pendientes, azul, y ordenada al origen, verde, obtenidas de las curvas de calibración realizadas con el electrodo con geometría de botón B1F, (b) Resultados de las calibraciones realizadas correspondientes al electrodo de botón B2F. 103
- Figura 54. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente de las curvas de calibración, $sm\%$, realizadas para los electrodos (a) B1F y (b) B2F. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración. 103
- Figura 55. (a) Pendientes, azul, y ordenada al origen, verde, obtenidas de las curvas de calibración realizadas con el electrodo con geometría de botón C1, (b) Resultados de las calibraciones realizadas correspondientes al electrodo de botón C2. 104
- Figura 56. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente de las curvas de calibración, $sm\%$, realizadas para los electrodos (a) C1 y (b) C2. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración. 105

- Figura 57. Ejemplos de curvas de calibración obtenidas para los electrodos B8A y B9A, realizadas el 24/04/19 y 25/04/19, respectivamente. Utilizando ER: $\text{Ag}0|\text{AgCl}_{(s)}$. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 107
- Figura 58. Ejemplos de curvas de calibración obtenidas para los electrodos B4B y B6B, realizadas el 30/04/19 y 02/05/19, respectivamente. Utilizando ER: $\text{Ag}0|\text{AgCl}_{(s)}$. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 108
- Figura 59. (a) resultados de las curvas de calibración realizadas, considerando un intervalo de pH entre 1 y 10 para el electrodo de botón B8A, (b) resultados de las calibraciones realizadas para el electrodo de botón B9A. 109
- Figura 60. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos a partir de las curvas de calibración realizadas para los electrodos (a) B8A y (b) B9A considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración. 109
- Figura 61. (a) resultados de las curvas de calibración realizadas, considerando un intervalo de pH entre 1 y 10 para el electrodo de botón B4B, (b) resultados de las calibraciones realizadas para el electrodo de botón B6B. 110
- Figura 62. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos a partir de las curvas de calibración realizadas para los electrodos (a) B4B y (b) B6B considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración. 110
- Figura 63, (a) Resultados de m , pendiente – azul, y b , ordenada al origen – verde, obtenidos de las curvas de calibración realizadas, considerando un intervalo de pH entre 1 y 10, para el electrodo de botón B6B (b) Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos a partir de las curvas de calibración realizadas para el electrodo B6B considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración. 114
- Figura 64. (a) resultados de m , pendiente – azul, y b , ordenada al origen – verde, obtenidos de las curvas de calibración realizadas, considerando un intervalo de pH entre 1 y 10, para el electrodo de botón B5B (b) Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos a partir de las curvas de calibración realizadas para el electrodo B5B considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración. 115

- Figura 65. (a) resultados de m , pendiente – azul, y b , ordenada al origen – verde, obtenidos de las curvas de calibración realizadas, considerando un intervalo de pH entre 1 y 10, para el electrodo de botón B7B (b) Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos a partir de las curvas de calibración realizadas para el electrodo B7B considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración. 116
- Figura 66. (a) Pendientes obtenidos de las curvas de calibración realizadas para el electrodo WB9A (b) Azul - coeficientes de determinación obtenidos de las curvas de calibración del electrodo B9A, naranja - porcentaje de la desviación estándar con respecto a la pendiente obtenida para cada curva de calibración. 117
- Figura 67. (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo B8A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 10 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 26/04/19. Se utilizo ER: $\text{Ag}0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: B8A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 121
- Figura 68 (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo B9A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 10 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 26/04/19. Se utilizo ER: $\text{Ag}0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: B9A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%. 121

Índice de tablas

Tabla 1. Equilibrios utilizados para la creación del diagrama de Pourbaix teórico para el W0 y sus distintos óxidos.	32
Tabla 2. Disoluciones buffer preparadas para las pruebas con electrodos de disco.	54
Tabla 3. Disoluciones buffer preparadas para las pruebas con electrodos de botón.	55
Tabla 4. Resultados de las anodizaciones realizadas en medio ácido ($C_0 = 2M$, compuesto mayoritariamente por H_2SO_4 , $pH=-0.6$) para los electrodos WE#A. En la tabla se indica, el OCP medido al inicio del experimento (OCPi), el potencial inicial y final utilizados en el barrido de LSV, el potencial de pulso cronoamperométrico aplicado y el OCP medido al final del experimento (OCPf), para cada electrodo WE#A respectivamente, realizados en las fechas señaladas.	58
Tabla 5. Resultados de las anodizaciones realizadas en medio básico ($C_0 = 0.1 mol/L NaOH + 0.025 mol/L Na_2SO_4$, $pH=13$) para los electrodos WE#B. En la tabla se indica, el OCP medido al inicio del experimento (OCPi), el potencial inicial y final utilizados en el barrido de LSV, el potencial de pulso cronoamperométrico aplicado y el OCP medido al final del experimento (OCPf), para cada electrodo WE#B respectivamente, realizados en las fechas señaladas.	61
Tabla 6. Resultados generales obtenidos para los 3 electrodos anodizados en medio ácido en distintas condiciones, detalladas en la Tabla 3, para calibraciones con buffers de pH comprendido entre 1 a 13.	72
Tabla 7. Resultados obtenidos para los 3 electrodos anodizados en medio ácido en distintas condiciones, detalladas en la tabla 3, para calibraciones con buffers de pH comprendido entre 1 a 10.	72
Tabla 8. Resultados generales obtenidos para los 3 electrodos anodizados en medio básico en distintas condiciones, detalladas en la tabla 4, para calibraciones con buffers de pH comprendido entre 1 a 13.	84
Tabla 9. Resultados generales obtenidos para los 3 electrodos anodizados en medio básico en distintas condiciones, detalladas en la tabla 4, para calibraciones con buffers de pH comprendido entre 1 a 10.	84
Tabla 10. Resumen de técnicas seleccionadas para la oxidación de los electrodos de wolframio con forma de botón utilizados en este trabajo experimental.	93
Tabla 11. Resumen de los resultados obtenidos de los electrodos de botón oxidados mediante las técnicas de anodización en medio ácido y básico, oxidación por flama y el grupo de control.	106
Tabla 12. Resultados promedio de los electrodos anodizados en medio ácido y básico, considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10 para las curvas de calibración.	111

Tabla 13. Resultados promedio obtenidos de las calibraciones realizadas al electrodo B6B anodizado en medio básico y recubierto con Nafion®.

Tabla 14. Resultados promedio obtenidos de las calibraciones realizadas al electrodo B9A, anodizado en medio ácido y recubierto con Nafion®. 118

Tabla 15. Recopilación de los mejores resultados obtenidos de los electrodos de wolframio con geometría de botón. Se detalla la etiqueta, técnica de oxidación, si presenta recubrimiento de Nafion®, así como los parámetros promedio de interés obtenidos de las curvas de calibración realizadas para cada uno. 118

Tabla 16. Resultados reportados en la literatura sobre el uso de electrodos de wolframio a base de la interfase $W|WO_{3(s)}$ oxidados mediante anodización electroquímica en medio ácido o básico. 122

Abreviaturas

fem	Fuerza electromotriz
OCP	Potencial de circuito abierto [V]
ΔE	Diferencia de potencial/potencial de electrodo [V]
ISE	Electrodos selectivos de iones
SCE	Electrodo de calomel saturado
R	Constante de los gases ideales
T	Temperatura (K)
a_i^α	Coefficiente de actividad del ion i
k_{H^+,Na^+}^{pot}	Coefficiente de selectividad potenciométrico de H^+ , con Na^+ como interferente
ET	Electrodo de trabajo
EA	Electrodo auxiliar
ER	Electrodo de referencia
v	Velocidad de barrido de potencial [V/s]
$E^{\circ'}$	Potencial formal estándar [V]
i_p	Corriente de pico anódico o catódico [A]

D	Coefficiente de difusión [cm^2/s]
C	Concentración de analito [mol/L]
E_p	Potencial de pico anódico o catódico [V]
$E_{1/2}$	Potencial de media onda [V]
F	Constante de Faraday
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
MIMP	Micro-Polarógrafo de Mínima Instrumentación
FcMeOH	Ferroceno metanol
m	Pendiente de las curvas de calibración
b	Ordenada al origen
S_m	Desviación estándar de la pendiente
S_b	Desviación estándar de la ordenada al origen
r^2	Coefficiente de determinación
LOD	Límite de detección
LOQ	Límite de cuantificación

Introducción

La determinación de los niveles de acidez en disolución se ha presentado como una tarea recurrente en las prácticas de laboratorio en el contexto del análisis y la síntesis, así como en la industrial, en la agricultura, y en el ambiente. En disolución acuosa, los niveles de acidez típicamente quedan descritos por el parámetro adimensional pH que se extiende desde 0 a 14 cuando la $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$.¹ A lo largo del tiempo se han desarrollado distintos métodos para la determinación del pH, entre los que se encuentran los métodos amperométricos y potenciométricos.

El uso de electrodos a base de la interfase $\text{W}^0|\text{WO}_{3(s)}$ como sensores para la determinación del pH puede tener ventajas con respecto a otros sensores membranales clásicos; ya que los primeros pueden presentar bajos efectos de histéresis, aunque pueden presentar un tiempo de estabilidad en la respuesta de 1 minuto o menos. Se ha confirmado que estos electrodos sólidos ($\text{W}^0|\text{WO}_{3(s)}$) son aplicables para determinaciones directas de los niveles de acidez en todo el intervalo de pH en agua y presentan una sensibilidad aceptable. Pašti y colaboradores reportan sensibilidades del orden de -49.5 mV por unidad de pH^2 ; mientras que Yamamoto y colaboradores reportan sensibilidades del orden de -53.5 mV por unidad de pH para ultra microsensores de tungsteno aplicados al estudio de muestras de células endoteliales³. Estas muestras fueron preparadas de la separación de células de la aorta bovina y cultivadas en placas de cultivo recubiertas de gelatina a $37\text{ }^{\circ}\text{C}$; las muestras fueron divididas en dos partes, un grupo normal y un grupo dañado por tratamiento isquémico (privación del oxígeno a las células). Antes la determinación de pH en las células endoteliales, se llevó a cabo un tratamiento a la muestra descrito en la referencia, la lectura asociada al ultramicrosensor demostró ser aplicable en el estudio de células individuales³.

En este trabajo se busca construir y caracterizar electrodos de tungsteno, también conocido como wolframio, a base de la interfase $\text{W}^0|\text{WO}_{3(s)}$, mediante un proceso controlado de anodización por voltamperometría cíclica, y técnicas impulsionales como cronoamperometría o cronopotenciometría, utilizando medios de reacción definidos y caracterizados que permitan garantizar la especiación química adecuada. La evaluación del desempeño de la interfase elaborada se llevará a cabo mediante procesos de calibrado.

Objetivos

a) Objetivo general

Construir y preparar electrodos de trabajo selectivos a la actividad del protón solvatado en agua a base de la interfase $W^0|WO_{3(s)}$, mediante tres distintos métodos reportados en la literatura para producir la capa de óxidos, (1) método de oxidación por flama, (2) método de anodización en medio básico y (3) método de anodización en medio ácido; con el fin de evaluar la sensibilidad, la eficiencia y la selectividad de los sensores mediante operaciones de calibrado y establecer experimentalmente cuál de estos protocolos resulta óptimo para obtener esta interfase.

b) Objetivos particulares

- Diseñar y construir electrodos de wolframio que resulten de fácil construcción y reproducción para usarse como posibles remplazos al electrodo combinado de vidrio para determinar el pH.
- Preparar disoluciones amortiguadoras (buffer) de HNO_3 , acetatos, fosfatos, boratos, así como de NaOH y estandarizarlas mediante el método de Gran (ver anexo I) para utilizarlas en el proceso de calibrado de los electrodos fabricados.
- Producir interfases modificadas del tipo $W^0|WO_{3(s)}$ en los electrodos mediante método de flama y anodización en medio ácido y básico para su posterior verificación en una operación de lectura potenciométrica.
- Analizar la respuesta de los electrodos mediante el calibrado y comparar las metodologías realizadas para definir criterios de reproducción futuros.

Hipótesis

Toda vez que se ha demostrado la selectividad de los óxidos de tungsteno a los iones H^+ solvatados en disolventes moleculares, será posible diseñar sondas portátiles y de bajo costo a base de la interfase $W^0|WO_{3(s)}$ para usarse como sensores de pH en medios acuosos, empleando técnicas que favorezcan la producción de dichos óxidos sobre el metal prístino.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Celdas galvánicas

En ingeniería eléctrica y electrónica, los circuitos consisten únicamente en conductores eléctricos. Los circuitos que además incluyen al menos un conductor iónico se denominan circuitos galvánicos. El montaje técnico de un circuito galvánico se denomina celda galvánica. En un circuito galvánico, los conductores eléctricos están en contacto con conductores iónicos en al menos dos lugares, en los que se presentan fenómenos interfaciales que no se observan en las fases puras. Así, un conductor eléctrico en contacto con un conductor iónico se denomina electrodo y es en este lugar en donde se forma la interfase en la que ocurre la reacción electroquímica. Cuando una corriente eléctrica se hace pasar a través de la celda galvánica, la corriente pasara de un electrodo al electrolito hacia el otro electrodo. ⁴

1.1.1. Funcionamiento de una celda electroquímica

Una celda electroquímica utiliza energía eléctrica para producir reacciones químicas que pueden tener un carácter no espontáneo. Los principales componentes de una celda electroquímica son el ánodo, electrodo donde ocurre la electrooxidación; y el cátodo, electrodo donde ocurre la electrorreducción.

1.2. Mediciones potenciométricas

Consisten en la medida de la fem (fuerza electromotriz) de una celda galvánica o electroquímica. A través de ellas se hace pasar una corriente que es cercana a cero, por lo que no tienen lugar cambios importantes en la concentración de las especies electroactivas por efecto directo de la medición. En este caso, la variable de interés es la modificación del potencial de un electrodo inerte en la semicelda en que tienen lugar variaciones de la concentración de uno o de varios componentes. Como el potencial de un electrodo inerte no puede determinarse directamente, se ejecuta una medición de diferencias de potencial entre un par de electrodos. Uno de éstos es un electrodo de referencia (que mantiene un potencial constante, conocido y reproducible) y el otro es el electrodo indicador inerte (cuyo potencial depende de la composición de la disolución electrolítica).⁵ En la Figura 1 se muestra un esquema sencillo de una celda potenciométrica utilizada para realizar este tipo de mediciones.

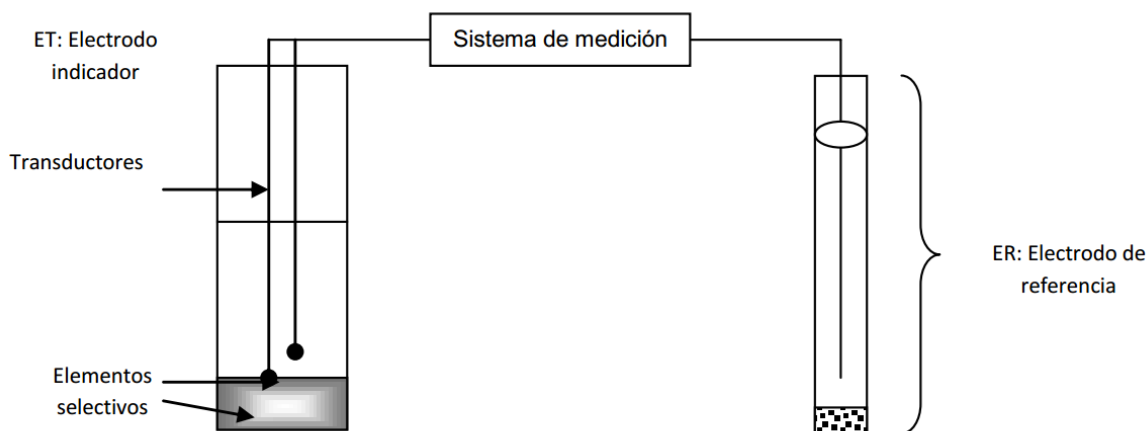


Figura 1. Componentes básicos de una celda potenciométrica.⁶

1.3. Sensores electroquímicos

Los sensores son dispositivos que reciben y responden a una señal o estímulo, de los cuales los sensores electroquímicos son dispositivos químicos que responden a cambios específicos en el potencial o en la corriente eléctrica como consecuencia de la presencia de una especie química que interactúa con él y el cambio de su concentración en función del tiempo.⁶

Un sensor electroquímico es esencialmente un conductor eléctrico que se incorpora en el seno de un medio de interés y donde se establece una transferencia de cargas entre las sustancias presentes en la solución y la interfase formada, de tal forma que la variación de energía libre en la interfase queda recogida por el sensor y transmitida mediante la cadena de medida como una señal eléctrica de corriente o tensión hasta un dispositivo de medición, conocido como transductor.

Las interacciones entre el sensor y el analito pueden generar cambios electroquímicos (aunque también se reportan cambios en la cantidad de radiación absorbida o reflejada, temperatura, o sonido) los cuales pueden medirse e interpretarse para su estudio. Los sensores químicos más utilizados son aquellos con transducción electroquímica, particularmente, potenciométrica.

1.3.1. Sensores potenciométricos

Se apoyan en la determinación de los potenciales eléctricos que se establecen entre los electrodos de medida y los de referencia, estos últimos constituidos por materiales de potencial constante y reproductivo independiente del medio en el cual estén sumergidos. Este potencial depende de la actividad iónica existente en el electrolito, donde se halla el sensor.

Las condiciones de operación se establecen a “potenciometría a corriente nula”, es decir, sin circulación de corriente eléctrica apreciable a través del circuito de medida.⁷

1.3.2. Electrodos y potencial de electrodos

Un electrodo consiste en dos o más fases electroconductoras conectadas en serie, entre las que se intercambian portadores de carga que pueden ser iones o electrones. Una interfase de interés resulta aquella conformada cuando una de las fases es un conductor de electrones y la otra un electrolito. En este contexto potenciométrico, se tienen diversos tipos de electrodos entre los que se pueden encontrar los electrodos de referencia y los electrodos indicadores.⁸

El potencial de circuito abierto (open circuit potential, por sus siglas en inglés en lo sucesivo, OCP) de una celda electroquímica es la suma de al menos tres potenciales de Galvani, dos en las interfases entre los electrodos y el electrolito, y uno en la interfase entre los dos electrodos. El término potencial de electrodo, ΔE , es utilizado para denotar el potencial de circuito abierto (OCP) de una celda electroquímica que consiste en el electrodo indicador y un electrodo de referencia seleccionado arbitrariamente. Así, el potencial de este electrodo indicador se presenta en comparación con el potencial del electrodo de referencia. Cualquier sistema de electrodo para el cual el equilibrio del potencial de Galvani se establece suficientemente rápido y reproduciblemente puede ser usado como un electrodo de referencia.⁴

1.4. Electrodos de referencia

Se denominan así al electrodo que mantiene su potencial fijo, así como su composición, lo cual exige que, virtualmente, no pase corriente por él. Esto se consigue mediante el circuito y el método operativo del potenciómetro utilizado para medir la fem de la celda y mediante la composición del electrodo de referencia, que se garantiza que será invariable y, en algunos casos, se reajusta a su composición original ante el paso de una pequeña cantidad de corriente eléctrica. Los electrodos de referencia se aproximan a una despolarizabilidad ideal.⁵

1.4.1. Características de un electrodo de referencia

Fija 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. Su composición es constante y conocida. El potencial del electrodo de referencia es constante, por lo que cualquier cambio en la celda es atribuible al electrodo de trabajo. El electrodo de referencia debe ser no polarizable, es decir, que su potencial no se vea alterado como consecuencia de los cambios en la interfase, debido al paso de una corriente apreciable, su construcción debe ser reproducible, así como los valores de potencial obtenidos, y su composición debe ser fija e invariable con el tiempo.⁶

1.4.2. Electrodo $\text{Ag}^0(\text{s})|\text{AgCl}(\text{s})$

El electrodo de referencia a base de la interfase $\text{Ag}^0|\text{AgCl}(\text{s})$, consiste en un alambre de plata pura cubierto con una capa fina de cloruro de plata que se puede depositar por polarización anódica de la plata en una solución que contenga cloruros a un valor de pH conveniente para evitar las producciones de $\text{AgOH}(\text{s})$. El electrodo modificado se sumerge después en una disolución de KCl saturada y tras su separación con una membrana semipermeable, se tiene un potencial normal para el par $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}^0$ de $\Delta E = 0.2224\text{V}$ a 25°C .⁴

Este potencial estándar del electrodo de referencia de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}(\text{s})$ es válido cuando la actividad del cloruro es uno, lo cual no sucede en disoluciones saturadas de KCl a 25°C , por lo que el potencial de un electrodo de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}(\text{s})$ sumergido en una disolución saturada de KCl es de $+0.197\text{V}$ respecto al electrodo estándar de hidrógeno a 25°C .

1.4.3. Potencial de unión líquida.

Siempre que se ponen en contacto dos disoluciones de electrolitos distintas, se origina en su interfase una diferencia de potencial llamada potencial de unión líquida, este pequeño potencial aparece en cada extremo del puente salino que conecta las dos semiceldas. El potencial de unión pone una limitación fundamental a la exactitud de las medidas potenciométricas, porque de ordinario es complicado y poco controlable conocer la contribución de la unión al voltaje medido.⁹

1.5. Electrodo indicadores

El electrodo indicador, que se sumerge en la disolución del analito, adquiere un valor de potencial, E , que depende de la actividad del propio analito en la disolución. Un electrodo indicador ideal responde de manera rápida y reproducible a los cambios de concentración de un ion analito (o grupo de iones analitos).¹⁰

Una aplicación común de la potenciometría es el uso de datos potenciométricos para la detección del punto final en las valoraciones ácido - base. El electrodo indicador utilizado para tales medidas debe tener un potencial que varía de una forma definida con los cambios de pH que se presentan a lo largo de la operación analítica.⁵

1.5.1. Características principales de un electrodo indicador

Debe ceder, recibir o intercambiar iones con su medio, y su potencial depende de este proceso. Se dice que es un electrodo de medida porque informa al circuito exterior de las características de la solución. Un electrodo de trabajo nos brinda información del medio en el cual se encuentra (actividad, concentración, potencial, pH, etc.), y puede ser desde un sistema simple metal-ion metálico en solución, hasta sistemas complejos, incluyendo electrodos selectivos para iones.

1.5.2. Electrodo de membrana o electrodos selectivos de iones (ISE)

Los electrodos indicadores de membrana se pueden adquirir de fuentes comerciales y cubren una amplia variedad de dispositivos que permiten determinaciones rápidas y selectivas de numerosos cationes y aniones mediante medidas potenciométricas directas. Con frecuencia, los electrodos de membrana se llaman ISE (por sus siglas en inglés, Ion Selective Electrodes) debido a la alta selectividad de la mayoría de estos dispositivos a especies iónicas particulares en disolución. Estos electrodos varían en la composición física y química de la membrana, en ellos, el potencial observado es una especie de potencial de unión que se forma en la membrana que separa la solución de analito y la solución de referencia.

Los ISE se seleccionan de acuerdo con la especie química que se desea analizar de manera exclusiva o selectiva.

Los ISE que sólo miden un cambio de potencial en la interfase sensor/analito con respecto a un electrodo de referencia son conocidos como sensores potenciométricos y necesitan de un potenciómetro a corriente nula como sistema de medida. Aquellos en los cuales se impone un potencial externo para transformar algún producto de la interacción sensor/analito, requieren un transductor extra para cerrar el circuito de corriente de electrólisis, estos se conocen como sensores amperométricos y requieren un amperímetro como sistema de medición.

1.5.3. Electrodo de membrana

Durante muchos años, el método más apropiado para determinar el pH ha sido la medida del potencial que se genera a través de una fina membrana de vidrio, la cual separa dos disoluciones con concentraciones distintas de iones hidrogeno.

A veces se denomina electrodos de p-ion a los de membrana, ya que los datos obtenidos de ellos se presentan habitualmente como funciones de p, entre ellas el pH, pCa o pNO₃.

Los electrodos de membrana difieren fundamentalmente de los metálicos en su diseño y principio.¹⁰

Los ISE responden selectivamente a un ion, la característica clave de un electrodo selectivo de iones ideal es una membrana delgada que capaz de unirse sólo a los iones que se pretende determinar.⁹

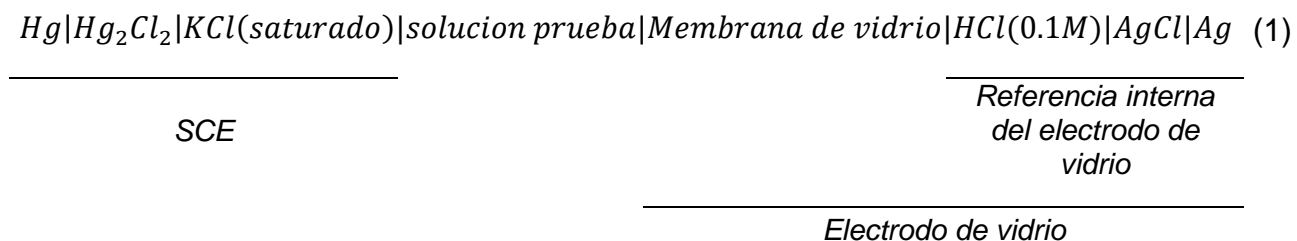
1.5.4. Electrodo indicadores para iones hidrógeno

Una aplicación común de la potenciometría es el uso de datos potenciométricos para la detección del punto final en las valoraciones ácido-base. El electrodo indicador utilizado para tales medidas debe tener un potencial que varíe de una forma definida con los cambios de pH en el medio.⁵

1.6. Electrodo de vidrio

Este electrodo consiste en una membrana delgada de vidrio en forma de pequeño bulbo, en el extremo de un tubo lleno con una disolución buffer de pH conocido (o al menos constante), como se muestra en la Figura 2, en donde se presenta un esquema con sus componentes básicos. En los electrodos comerciales, la conexión externa de la disolución se efectúa mediante un pequeño electrodo de referencia de calomel o de cloruro de plata, colocado dentro del electrodo de vidrio. Cuando el electrodo se coloca en una disolución que contiene iones hidrógeno a diferente concentración de la existente en el interior de la membrana, se origina una diferencia de potencial apreciable a través de la membrana de vidrio. El electrodo es en realidad una celda de concentración, cuyo potencial depende de la diferencia entre las concentraciones de iones hidrógeno a ambos lados de la membrana.⁵

Para realizar mediciones, la membrana delgada de vidrio se sumerge completamente en la disolución a medir, disolución de prueba, y el potencial del electrodo se registra con respecto a un electrodo de referencia, como el electrodo de calomel saturado (SCE). La celda entonces se compone de acuerdo a como se describe en la ecuación (1).¹¹



Las propiedades de la disolución de prueba influyen en la diferencia de potencial de la celda en dos puntos, ecuación (1). El primer punto es la unión líquida entre el SCE y la disolución de prueba (donde la diferencia de potencial es pequeña y constante). La segunda es la diferencia de potencial entre la disolución de prueba y la membrana de vidrio. Debido a que el resto de las interfaces en la composición de la celda permanecen en composición constante, los cambios en el potencial de celda pueden atribuirse principalmente a la unión entre la membrana de vidrio y la disolución de prueba.

El potencial de celda medido por un electrodo de vidrio responde a las actividades de iones como el Na^+ y H^+ en una disolución. El grado de selectividad de la membrana de vidrio entre estas especies se ve afectada de acuerdo con la ecuación (2)¹¹

$$\Delta E = \text{constante} + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+}^\alpha + k_{\text{H}^+, \text{Na}^+}^{\text{pot}} a_{\text{Na}^+}^\alpha) \quad (2)$$

Donde R es la constante de los gases, T la temperatura, F la constante de Faraday, $a_{\text{H}^+}^\alpha$ es el coeficiente de actividad del ion H^+ , $a_{\text{Na}^+}^\alpha$ es el coeficiente de actividad del ion Na^+ y $k_{\text{H}^+, \text{Na}^+}^{\text{pot}}$ es el coeficiente de selectividad potenciométrico que define el orden de preferencia de la membrana a los iones presentes en la interfase, que son Na^+ y H^+ en este caso. Si el producto $k_{\text{H}^+, \text{Na}^+}^{\text{pot}} a_{\text{Na}^+}^\alpha$ es mucho menor a $a_{\text{H}^+}^\alpha$ entonces la membrana responderá principalmente al ion H^+ .

El término constante es la suma de las diferencias de potencial de todas las demás interfaces y se evalúa estandarizando el electrodo midiendo la diferencia de potencial de la celda reemplazando la solución de prueba por una disolución estándar de actividad y composición conocida.¹¹

Los electrodos de vidrio no pueden utilizarse con potenciómetros convencionales, porque la resistividad de la membrana de vidrio es tan grande (del orden de megaohmio) que solo puede atravesarla una corriente muy débil al bajo potencial del electrodo. Esta corriente es demasiado pequeña para que pueda medirse con el galvanómetro de un potenciómetro ordinario, pero puede hacerse pasar a través de un amplificador y equilibrarse con un potencial de trabajo.⁵

El electrodo de vidrio es muy versátil, ya que no se ve afectado por los gases disueltos, agentes oxidantes o reductores, materia orgánica, etc., puede ser de tamaño pequeño y combinarse con electrodos de referencia también pequeños, para la medida de sustancias biológicas, y construirse también resistentes para el control continuo de flujos de corriente en procesos industriales; incluso en sistemas de concentración de ion hidrógeno constante el electrodo de vidrio puede utilizarse como electrodo de referencia.

La celda consiste en un electrodo indicador de vidrio y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata o de calomel saturado sumergidos en una solución cuyo pH se quiere

determinar. El electrodo indicador consiste en una membrana de vidrio delgada sensible al pH dispuesta al final de un tubo de vidrio de paredes gruesas o de plástico. El tubo contiene un pequeño volumen de ácido clorhídrico diluido saturado de cloruro de plata (o en algunos la solución es un buffer que contiene iones cloruro), como se muestra en la Figura 2. En esta solución, un hilo de plata forma un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata, que se conecta a una de las terminales de un dispositivo para medir el potencial. El electrodo de referencia, finalmente, se conecta a la otra terminal.

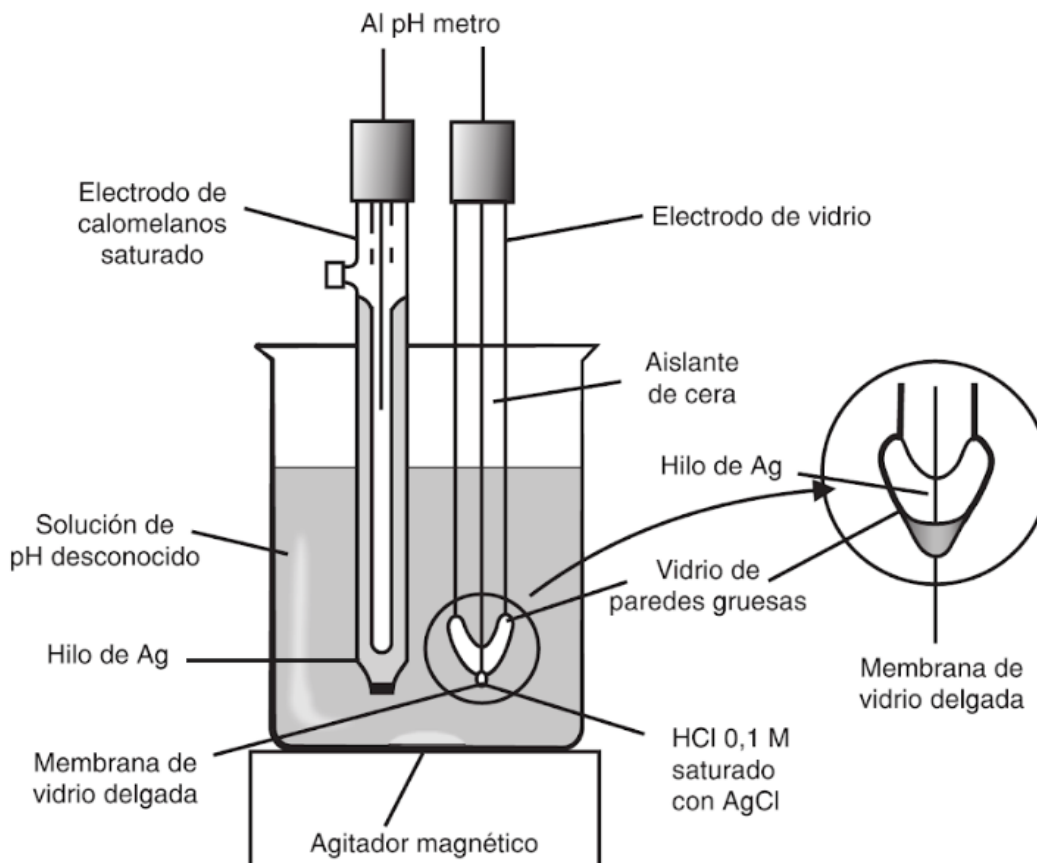


Figura 2. Sistema de electrodos típicos para medir pH. ¹²

Actualmente existe una amplia variedad de tamaños y formas de acuerdo con las aplicaciones y condiciones de trabajo; sin embargo, la determinación de este parámetro no se restringe al electrodo de vidrio.

1.6.1. Error alcalino

En disoluciones básicas, los electrodos de vidrio responden tanto a la concentración de iones hidrógeno como a la concentración de iones metálicos alcalinos. La magnitud del error alcalino

para cuatro membranas de vidrio diferentes se muestra en la Figura 3 (curvas C-F).¹⁰ Estas curvas se refieren a disoluciones en las que se mantiene constante en 1M la concentración de iones sodio, mientras que se varía el pH. Se advierte que el error es negativo (es decir, los valores de pH medidos son menores que los verdaderos), lo que sugiere que el electrodo responde por igual a los iones sodio que a los protones. Esta observación se confirma con datos obtenidos en disoluciones que tienen concentraciones distintas de tales iones. Todos los cationes monovalentes inducen un error alcalino cuya magnitud depende del catión en cuestión y la composición de la membrana de vidrio.¹⁰

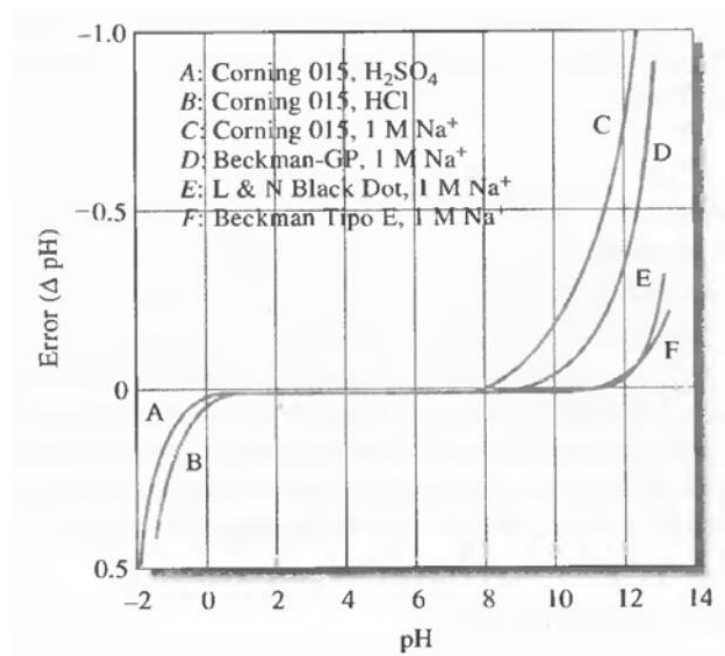
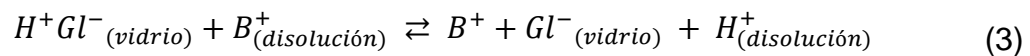


Figura 3. Errores ácido y alcalino para ciertos electrodos de vidrio a 25°C.¹⁰

El error alcalino puede explicarse satisfactoriamente al suponer un equilibrio de intercambio entre los iones hidrógeno de la superficie del vidrio y los cationes en disolución, como se muestra en la ecuación (3).



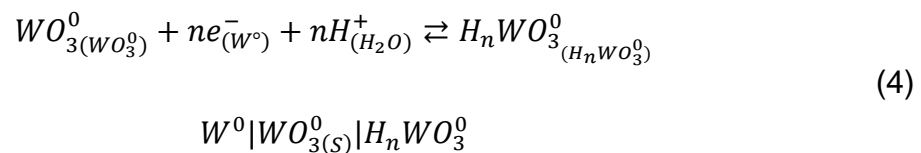
Donde B⁺ es un catión monovalente, como el ion sodio.

La ecuación (2) nos muestra el caso de la lectura de diferencia de potencial de un electrodo de vidrio sumergido en una disolución de prueba donde existen los iones H⁺ y Na⁺, y el

electrodo será preferentemente selectivo al ion H^+ cuando el producto $k_{H^+,Na^+}^{pot} a_{Na^+}^\alpha$ es mucho menor que $a_{H^+}^\alpha$. Esto no sucede a concentraciones del interferente Na^+ altas donde comienza a existir competitividad de los iones por la selectividad de la membrana de vidrio. Aunque la ecuación (2) solo considera Na^+ y H^+ como las especies activas, las membranas de vidrio también responden a otros iones, como Li^+ , K^+ , Ag^+ y NH_4^+ . La respuesta relativa puede expresarse mediante los correspondientes coeficientes de selectividad potenciométricos, los cuales dependen en gran medida de la composición del vidrio. Un electrodo de pH tiene un orden de selectividad $H^+ \gg Na^+ > K^+, Rb^+, Cs^+ \gg Ca^{2+}$.¹¹

1.7. Electrodo no membranales

Un electrodo de trabajo (ET) que no entra dentro de ninguno de los tipos anteriormente mencionados consiste en un electrodo con compuestos que tienen una interacción selectiva con iones de interés. Tal es el caso de los electrodos de tungsteno para determinar el pH. El par redox que actúa en este sistema es el $WO_{3(s)}/H_nWO_{3(s)}$ mediante el siguiente equilibrio presentado en la Ecuación (4).



1.7.1. El electrodo $W^0|WO_3^0(s)$

Comúnmente se utiliza el electrodo combinado de vidrio para las determinaciones de pH en medios acuosos ya que presenta una alta selectividad, estabilidad y un amplio intervalo de valores de pH de trabajo; sin embargo, este puede presentar dificultades durante su manejo, como pueden ser su fragilidad o errores significativos en medios alcalinos (debido al elevado valor del coeficiente potenciométrico de interferencia del sodio, $k_{Na,H}^{pot}$), además de tener dificultad en su fabricación y el prolongado tiempo que necesita para reformar una capa de hidratos antes de usarlo.^{13 14 3}

Para resolver estos problemas, se han propuesto varias alternativas, en las que se han desarrollado sensores sólidos a base de óxidos metálicos como RuO_2 , PtO_2 , TiO_2 , OsO_2 , IrO_2 , RhO_2 , Ta_2O_5 , y SnO_2 ;¹⁵ polímeros conductores y materiales metálicos como el bismuto (Bi) o

el antimonio (Sb).² Este tipo de electrodos pueden fabricarse por diversos métodos, como pueden ser la descomposición térmica o por la cristalización electroquímica asistida y controlada.³

1.7.2. Síntesis de la capa de óxidos $WO_{3(s)}$ en electrodos de W^0

En la Figura 4 se muestra el diagrama de Pourbaix teórico para el W^0 y sus distintos óxidos en donde salta a nuestro interés la formación de la especie WO_3 que se presenta en medios ácidos y en potenciales a partir de $-0.4V$, aproximadamente, en la zona de pH cercano a 7. Además, se muestra que la formación de la especie WO_4^{2-} se presenta a valores de pH alcalinos y potenciales mayores a $-1V$, aproximadamente, en la zona cercana a $pH=14$. Para la creación de este diagrama se consideraron los equilibrios mostrados en la Tabla 1.^{16 17}

Tabla 1. Equilibrios utilizados para la creación del diagrama de Pourbaix teórico para el W^0 y sus distintos óxidos.

Equilibrio	E^0 (V) vs. ENH
$WO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons W^0 \downarrow + H_2O$	-0.12
$W_2O_5 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2WO_2 \downarrow + H_2O$	-0.04
$2WO_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons W_2O_5 \downarrow + H_2O$	-0.03
$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \rightleftharpoons W^0 \downarrow + 4H_2O$	0.05
$WO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons WO_2 \downarrow + 2H_2O$	0.386
$2WO_4^{2-} + 6H^+ + 2e^- \rightleftharpoons W_2O_5 \downarrow + 3H_2O$	0.82
$WO_4^{2-} + 2H^+ \rightleftharpoons WO_3 \downarrow + H_2O$	pKr=14

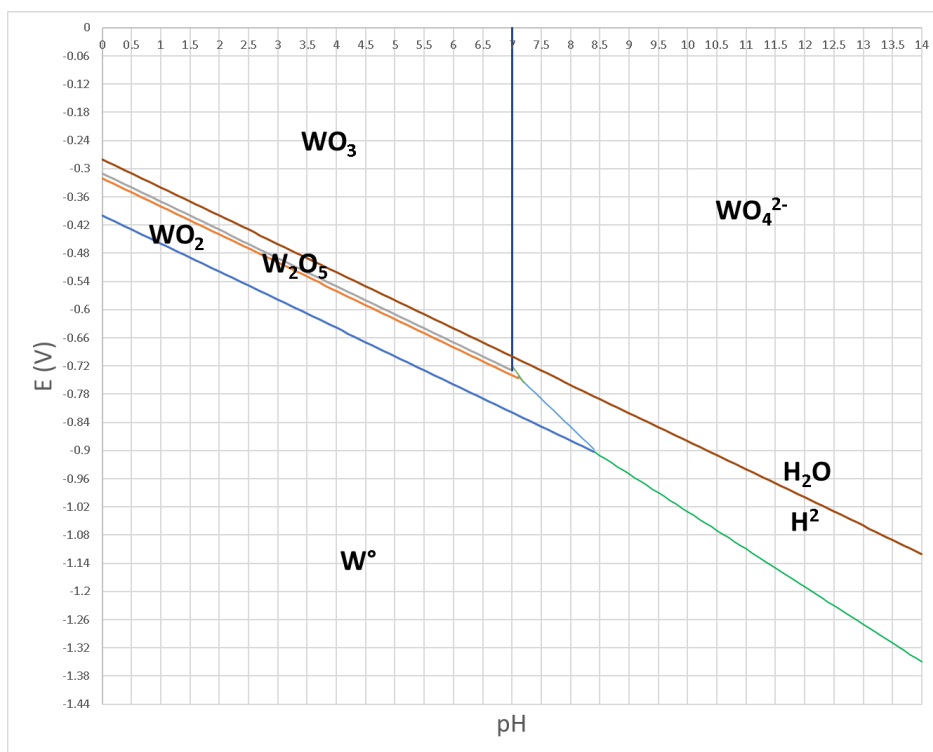


Figura 4. Diagrama de Pourbaix, ΔE vs. pH, correspondiente al sistema $W^0/W(IV)/W(V)/W(VI)$. La construcción de este gráfico se llevó a cabo con los datos concentrados en la Tabla 1 y considerando una referencia de $Ag^0|AgCl_{(s)}$ con $E=-0.280V$. se considera $[W]=1M$.

En trabajos previos, se ha reportado el comportamiento potenciodinámico de electrodos de tungsteno (W^0) con su trióxido ($WO_{3(s)}$);¹⁴ sin embargo, éste presenta una química en su superficie compleja, involucrando los óxidos de varios estados de oxidación, los cuales son solubles en medio ácido y básico en concentraciones relativamente bajas. Las aplicaciones comúnmente reportadas de este tipo de electrodos involucran técnicas potenciométricas para la detección del pH.²

Existen diferentes rutas reportadas para la transformación del tungsteno prístino a un electrodo $W^0|WO_{3(s)}$, entre las que se encuentran:

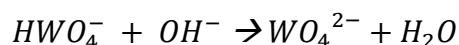
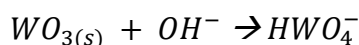
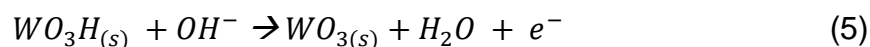
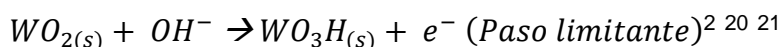
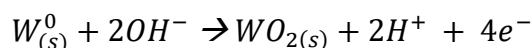
- Oxidación electroquímica: Este método consiste en utilizar barras de tungsteno de pureza ~99.99%, de diámetros variables, los cuales se montan en cilindros de teflón, o bien, se recubren con vidrio u otros materiales que no reaccionen con el medio, dejando expuesta una zona a la cual se le realizará el tratamiento electroquímico. Generalmente se recurre a una voltamperometría cíclica en medio ácido o básico.²
- Envejecimiento en solución alcalina: Consiste en sumergir el área del electrodo deseada en una disolución de carácter básico, como puede ser KOH, a una concentración

específica y durante un tiempo (a razón de horas) se procede a lavar con agua destilada la superficie en contacto.^{2 18}

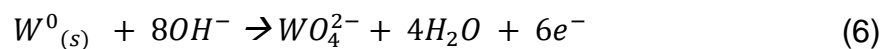
- Oxidación por flama: El electrodo se somete a una oxidación por flama de butano-aire por 5 minutos. Después de la oxidación, se forma una capa gruesa, débilmente adherida y amarilla de $WO_{3(s)}$ en la superficie del metal. Después de montar el electrodo en el teflón, la capa amarilla se remueve frotando con papel filtro húmedo y agua destilada, dejando una capa compacta de color azul oscuro en la superficie del electrodo de tungsteno.²
- Recocido en atmosfera de oxígeno: Los alambres de tungsteno, lavados con agua y etanol, se someten a un tratamiento térmico en un horno a 800 °C por 30 minutos bajo una corriente de oxígeno. El color del tungsteno cambia a verde amarillento, lo que indica la oxidación de la capa superficial. Después de la preparación, los electrodos se conectan a un cable coaxial y se adhieren con una resina epóxica a un portaelectrodos de acero inoxidable.¹⁹

Todos estos reportes coinciden en que, independientemente del procedimiento de preparación, el electrodo puede aplicarse en determinaciones de pH en el intervalo entre 2 y 12.²

Durante la anodización del electrodo de tungsteno para formar el trióxido deseado, pueden suceder diversas reacciones en el electrodo, las cuales pueden pasivar su sensibilidad, debido a una disolución anódica del óxido. La serie de reacciones que siguen a la anodización son descritas a continuación de acuerdo con Kelsey, y presentadas en el conjunto de ecuaciones (5).^{20 21}



Así, la reacción global queda descrita como lo indica la ecuación (6).^{2 21}



La formación del $WO_{3(s)}$ se precede de la formación de una serie de óxidos de tungsteno no estequiométricos, nombrados $WO_{2.72}$, $WO_{2.90}$ y $WO_{2.96}$. En disolución acida, después de la formación de $WO_{3(s)}$, su disolución se encuentra asistida por el ion H^+ como se anuncia en la ecuación (7).²



Por lo que la formación de la capa de óxidos $WO_{3(s)}$ en el wolframio debe realizarse de manera adecuada para evitar estos problemas.

En el transcurso de los años ha sido necesaria a determinación del pH en medios donde el electrodo de vidrio no es recomendable debido a su costo, a su poca selectividad y la imposibilidad de miniaturizarlo. Desde entonces existen múltiples trabajos donde se constata el uso de sensores en estado sólido capaces de obtener una respuesta del tipo nikolskyana, es decir, que genera un potencial que depende de la especie de interés, en este caso, a la actividad del protón solvatado en agua o incluso en disolventes no acuosos.

1.8. Principios electroquímicos

1.8.1. Voltamperometría

Es posible obtener una vista general del comportamiento redox de una especie variando el potencial en función del tiempo aplicado a un electrodo sumergido en una disolución que contenga a las especies en estudio y registrando las curvas de corriente-potencial obtenidas. Estas curvas revelan información sobre el sistema, por ejemplo, el potencial al cual ocurren los procesos redox. Además, el tamaño de la corriente generada por los procesos faradaicos es comúnmente directamente proporcional a la concentración de las especies activas. Finalmente, la forma de la respuesta como función del barrido de potencial permite determinar si existen complicaciones químicas que acompañen el proceso de transferencia de electrones.

Las técnicas voltamperométricas involucran la perturbación de las condiciones corriente cero de una celda electroquímica por imposición de un cambio en el potencial a un electrodo de trabajo y observando el comportamiento de la corriente generada como función del tiempo (o, en algunos casos, por imposición de una corriente y observando el potencial).²²

1.8.2. Voltamperometría cíclica

La voltamperometría cíclica pertenece a la categoría de técnicas voltamperométricas basadas en una técnica cronoamperométricas de barrido lineal de potencial. Constituye la técnica más útil para la determinación preliminar de las propiedades redox de una especie dada.

El experimento se lleva a cabo bajo condiciones estacionarias (solución en reposo, sin agitación) con el fin de asegurar que el transporte de masa está únicamente regido por difusión.²²

1.8.3. Voltamperometría lineal

En la técnica de voltamperometría de barrido lineal el potencial aplicado al electrodo se hace variar desde un potencial de valor inicial, llamado E_i , a un potencial de valor final, E_f , a una velocidad de barrido constante denominada como v , Figura 5(a). Una vez alcanzado el valor E_f , la dirección de barrido puede revertirse, manteniendo la misma velocidad, y el potencial regresara al valor inicial (voltamperometría cíclica, Figura 5(b)).²² En la Figura 5 se muestra la evolución del potencial en función del tiempo para ambos casos:

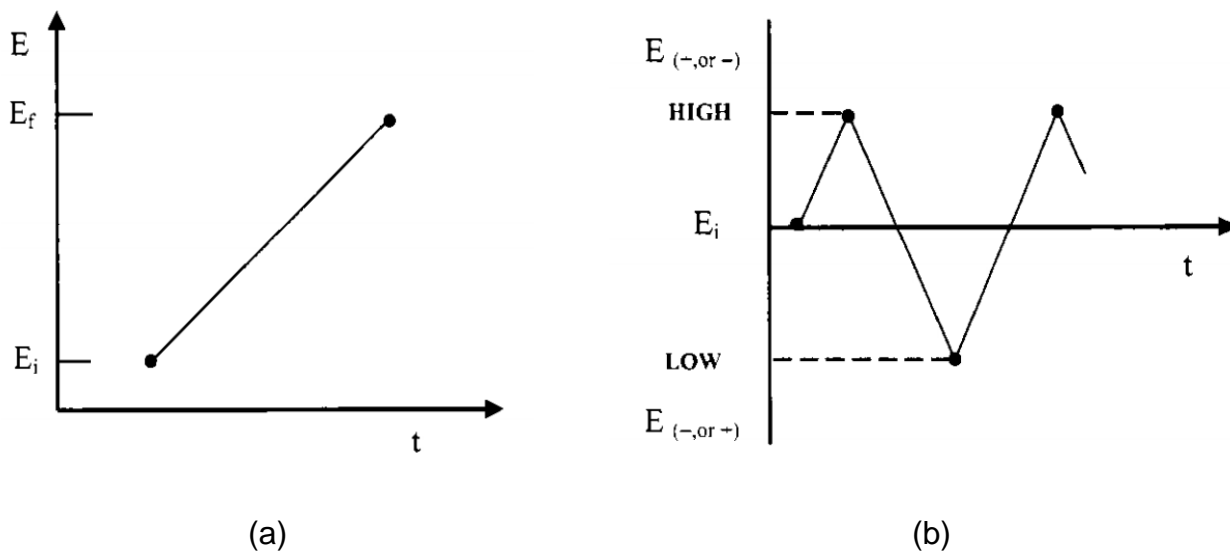


Figura 5. (a) Pulsos de potencial en función del tiempo para una voltamperometría de barrido lineal. (b) Pulsos de potencial en función del tiempo para una voltamperometría cíclica. La pendiente de cada línea indica la velocidad de barrido de potencial.²²

1.8.4. Calibración del electrodo de referencia utilizando ferroceno metanol (FcMeOH) como estándar interno

Para procesos electroquímicamente reversibles en los que se intercambia un electrón, suponemos la reacción entre oxidante (Ox) y reductor (Red) como muestra la ecuación (8).



En un proceso reversible, la velocidad de transferencia de electrones es mayor que la velocidad del transporte de masa, de esta manera el sistema queda regido únicamente por difusión. Además, es suficientemente rápida para mantener concentraciones en equilibrio de reactivo y producto en la superficie del electrodo.⁹

Se puede considerar un caso en el que sólo haya especies Ox inicialmente en la disolución, y su movimiento de y desde el electrodo es principalmente por difusión lineal. En este ejemplo se imagina un experimento en el que se empieza a polarizar el electrodo de trabajo desde un potencial más positivo que el potencial formal $E^{\circ'}$ del par redox Ox/Red y se disminuye el potencial de electrodo hacia valores menores que el $E^{\circ'}$ a una velocidad de barrido dada. Se obtendrá una curva del tipo corriente - potencial como la mostrada en la trayectoria A -B-C de la Figura 6.²²

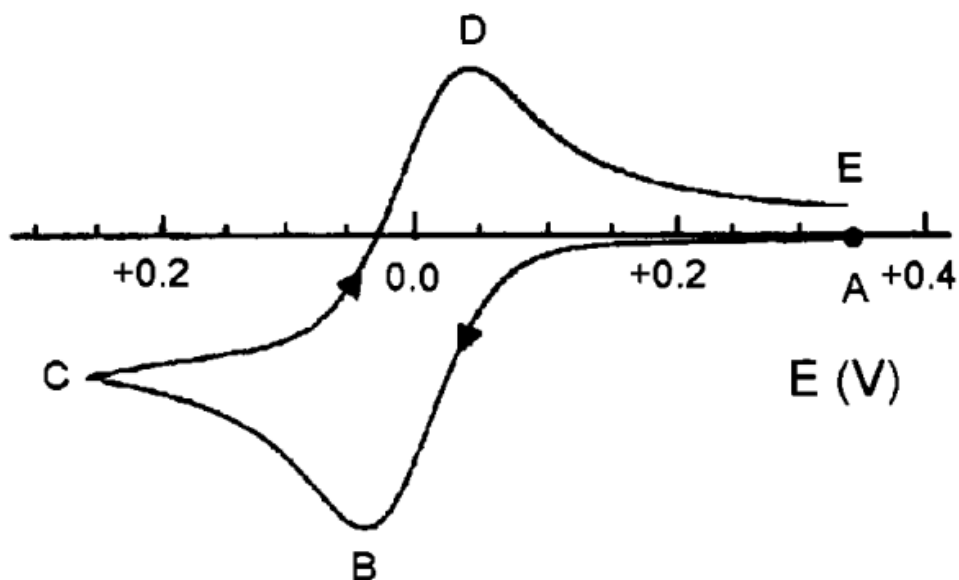


Figura 6. Perfil típico de un voltamperograma cíclico mostrado para especies que presentan una reducción reversible a $E^{\circ'}=0.00V$.²²

Para una especie con reducción reversible, la corriente obtenida en los picos del voltamperograma (señalados como los puntos B y D) a 25 °C se describen de acuerdo con la ecuación de Randles- Ševčík, presentada en la ecuación (9).

$$i_p = 2.69 \times 10^5 (n)^{3/2} A (D_o)^{1/2} C_{ox}^* (v)^{1/2} \quad (9)$$

Donde i_p , es la corriente en el pico anódico o catódico (A), n el número de electrones intercambiados por la molécula de Ox, A el área del electrodo (cm^2), D_{Ox} el coeficiente de difusión del oxidante que difunde (cm^2s^{-1}), C_{Ox}^* la concentración de Ox (mol cm^{-3}) y v la velocidad del barrido de potencial (V s^{-1})

A partir de la ecuación (9) es posible obtener los coeficientes de difusión para la especie oxidante y de la especie reductora con ayuda de la representación gráfica de i_p vs. $v^{1/2}$ a través de una serie de voltamperogramas cíclicos a distintas velocidades de barrido ²².

Para un proceso reversible, el potencial medido en los voltamperogramas cíclicos tiene algunas propiedades importantes de señalar:

El potencial de pico anódico, E_{pa} , es independiente de la velocidad de barrido.

La separación entre los potenciales de pico anódico y catódico, ΔE_p , a 25°C es igual a $59/n$ mV (donde n es el número de electrones intercambiados por la especie Ox), y este valor se mantiene constante con la velocidad de barrido.

Es importante señalar que para mediciones de ΔE_p , una diferencia de 10-20 mV del valor teórico no compromete el criterio de reversibilidad. ²²

Para un proceso redox reversible, el potencial formal del par Ox/Red, señalado como $E^{o'}_{Ox/Red}$, se puede obtener mediante voltamperometría cíclica realizada en un medio en reposo. Este se calcula a partir del potencial $E_{1/2} = (E_{p,a} + E_{p,c})/2$ y a partir de la ecuación (10).¹¹

$$E_{1/2} = E^{o'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} \right) \quad (10)$$

Donde D_{Red} y D_{Ox} son los coeficientes de difusión para las especies reductora y oxidante; R la constante de los gases, T la temperatura, en Kelvin, y F la constante de Faraday,

respectivamente. Si las constantes D_{Red} y D_{Ox} son iguales, la ecuación anterior se puede simplificar como, ecuación (11).

$$E_{1/2} = E^{0'} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (11)$$

Lo anterior es útil para analizar la estabilidad del electrodo de referencia de $Ag^0|AgCl_{(s)}$ utilizando un estándar interno cuyos D_{Red} y D_{Ox} sean iguales, lo cual se consigue utilizando un compuesto cuya geometría en estado Ox y Red sean iguales. Tal es el caso del ferroceno metanol cuyos pares redox intercambian un solo electrón sin modificar su geometría, con lo que es posible determinar el potencial formal del par redox del ferroceno/ferrocinio, mediante voltamperometría cíclica. En el caso que el electrodo de referencia presente inestabilidad en su potencial, se verá reflejado en los potenciales determinados para el ferroceno metanol (FcMeOH) obtenidos por voltamperometría cíclica.

1.8.5. Cronoamperometría

La cronoamperometría más sencilla consiste en la aplicación de un potencial apropiado a un electrodo (bajo condiciones estacionarias, similar a la voltamperometría cíclica), el cual permita que el proceso de transferencia de electrones bajo estudio (por ejemplo: $Ox + e^- \rightarrow Red$) ocurra inmediatamente hasta su finalización, al mismo tiempo que se monitorea el decaimiento de la corriente generada a lo largo del tiempo.

1.9. Potenciometría directa

Las medidas potenciométricas directas constituyen un método rápido y cómodo para conocer la concentración y, eventualmente, determinar la actividad de diversos cationes. Es una técnica que requiere únicamente la comparación del potencial que se presenta en una celda que contiene el electrodo indicador y al electrodo de referencia sumergidos en la disolución de analito frente al potencial que se presentará cuando dicho par de electrodos se sumergen en una o más disoluciones patrón con concentración conocida de analito. Si la respuesta del electrodo es específica del analito, como ocurre con frecuencia, no es necesario ningún paso de separación preliminar. Las medidas potenciométricas directas se adaptan también fácilmente a aplicaciones que precisan el registro continuo y automático de datos analíticos. ¹⁰

En las medidas potenciométricas directas es posible expresar el potencial de una celda a partir de los potenciales que se desarrollan en los electrodos indicador y de referencia, y un potencial de unión, como se describe en la ecuación (12).

$$\Delta E_{celda} = E_{ind} - E_{ref} + E_j \quad (12)$$

Por lo que el potencial de respuesta, ΔE_{celda} , que se obtiene al funcionalizar variables sobre el arreglo mostrado en la Figura 1, colocando un electrodo indicador selectivo a la actividad de la especie i , que en este caso sería el ion H^+ , en presencia de otras especies que no son de nuestro interés, recibe el nombre de potencial de celda. Este potencial esta dado de acuerdo a la ecuación de Nernst modificada por Nikolsky, la cual toma en cuenta a la especie de interés, H^+ , y a las demás especies iónicas (X, Y, Z...) que contribuyen al potencial, debido a la competencia que existe en la selectividad del electrodo entre los distintos iones presentes en el medio, ecuación (13).⁶

$$\Delta E_{celda} = constante + \frac{RT}{n_{H^+}F} \ln \left(a_{H^+}^\alpha + k_{H^+,X}^{pot} (a_X^\alpha)^{\frac{n_{H^+}}{n_X}} + k_{H^+,Y}^{pot} (a_Y^\alpha)^{\frac{n_{H^+}}{n_Y}} + \dots \right) \quad (13)$$

Donde $k_{H^+,X}^{pot}$ y $k_{H^+,Y}^{pot}$ son los coeficientes de selectividad potenciométricos de las especies X y Y, $a_{H^+}^\alpha$, a_X^α y a_Y^α los coeficientes de actividad y n_{H^+} , n_X , n_Y , las cargas de las especies. La ecuación (13) es el caso general de la ecuación (2).

1.10. Calibración de electrodos

Un método sencillo y rápido para la determinación del valor constante en las ecuaciones (2) y (13), es mediante la calibración del electrodo utilizando buffers patrón de pH y composición conocida. El método permite conocer el valor constante al medir el ΔE_{celda} con una o más disoluciones patrón de pH conocido. Después partiendo de la hipótesis que el valor constante no se modifica al sustituir el patrón por la disolución de prueba o problema.

El método de calibrado del electrodo también se denomina método de calibración con estándar externo. Una vez realizado, permite realizar mediciones directas de pH mediante la lectura de la diferencia de potencial de la celda generada cuando el electrodo indicador y el electrodo de referencia se sumergen en una disolución problema que contenga el ion H^+ . Sin embargo, posee la desventaja de tener una exactitud limitada debido a las incertidumbres presentes en los potencial es de unión.¹⁰

1.10.1. Calibración de electrodos con estándar externo

Un estándar externo se prepara por separado de la muestra. Los estándares externos se usan para calibrar instrumentos y procedimientos cuando no hay efectos de interferencia de los componentes matriz en la disolución del analito. Se prepara una serie de estándares externos que contienen concentraciones conocidas del analito.

La calibración se lleva a cabo al obtener la señal de respuesta como función de la concentración conocida del analito. La curva de calibración se obtiene al representar gráficamente los datos y ajustarlos a una ecuación matemática adecuada, como la relación lineal que se utiliza en el método de mínimos cuadrados. El siguiente paso es el de predicción, en el que la señal de respuesta obtenida para la muestra se utiliza para predecir la concentración desconocida del analito ($[H^+]$ en este caso), a partir de la curva de calibrado o de la ecuación de ajuste.¹⁰

La respuesta obtenida de un electrodo se relaciona con la actividad del analito al cual el electrodo es selectivo, no con su concentración. Dado que lo habitual es que interese la concentración del analito, determinarla a partir de una medida potenciométrica requiere datos del coeficiente de actividad. Pero en el caso de las especies monovalentes (como el H^+) se ven menos afectados por los cambios en la fuerza iónica. Por lo que efecto de la actividad es menor con los electrodos que responden selectivamente a H^+ . Es posible, sin embargo, reducir aún más este error ajustando las disoluciones buffer patrón a una misma fuerza iónica.^{9 10}

1.10.2. Método de los mínimos cuadrados

El análisis de regresión proporciona los medios para obtener objetivamente la recta y también para especificar las incertidumbres asociadas de su uso posterior.

Cuando se emplea el método de mínimos cuadrados se hacen dos suposiciones. La primera es que existe una relación lineal entre la respuesta medida (denominada como y) y la concentración del analito estándar (denominada como x). La relación matemática que describe esta suposición se denomina modelo de regresión, representado como una ecuación de la recta, $y = mx + b$, donde b es la ordenada en el origen y m es la pendiente de la recta. También se supone que cualquier desviación de cada uno de los puntos respecto de la recta es

consecuencia del error en la medida; es decir, se supone que no hay error en los valores de x de los puntos (concentraciones).¹⁰

Para efectos prácticos, a un electrodo se le hace coincidir el valor del potencial de la interfase que se conoce con ayuda del electrodo indicador y del electrodo de referencia, con el valor del pH de una serie de disoluciones amortiguadoras de composición conocida y controlada (denominadas en los sucesivos como buffers estándar). Después, se puede conocer el pH de cualquier muestra con ayuda de operaciones analíticas posteriores. A este paso se le conoce como transducción potenciométrica, esquematizada en la Figura 7.

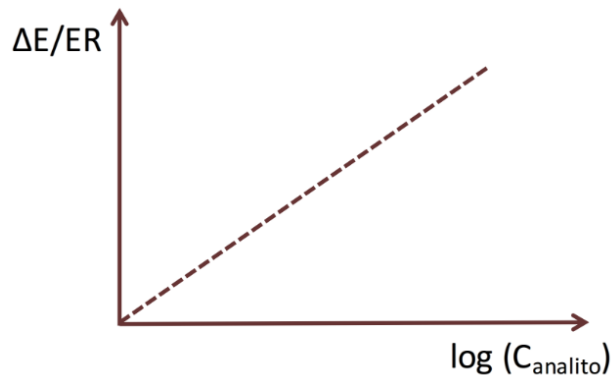


Figura 7. Representación de una transducción potenciométrica Curva ΔE vs. $\log C$.

Uno de los métodos utilizados para determinar los parámetros de un modelo lineal, se denomina método de mínimos cuadrados. Este procedimiento nos permite ajustar una recta que pase por un conjunto de n puntos donde se pretende que las diferencias entre los valores observados y los puntos correspondientes en la recta sean mínimas en un sentido general mediante minimizar la suma de cuadrados de las desviaciones verticales a partir de la recta ajustada.²³

Para un conjunto de valores $[(x_i, y_i); i = 1, 2, \dots, n]$, los parámetros m y b se determinan mediante las ecuaciones (14) y (15), respectivamente²³

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - (\sum_{i=1}^n x_i)(\sum_{i=1}^n y_i)}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \frac{S_{xy}}{S_{xx}} \quad (14)$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i - m \sum_{i=1}^n x_i}{n} = \bar{y} - m\bar{x} \quad (15)$$

Las desviaciones estándar de los parámetros m y b , denotados como s_m y s_b , se determinan mediante las ecuaciones (16) y (17), donde s_e , denominado como desviación estándar de la regresión, se determina mediante la ecuación (18).²³

$$s_m = \sqrt{\frac{s_e^2}{S_{xx}}} \quad (16)$$

$$s_b = s_e \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n x_i^2}{(n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2)}} \quad (17)$$

$$s_e = \sqrt{\frac{S_{yy} - m^2 S_{xx}}{n - 2}} \text{ donde } S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (18)$$

Una vez determinados los parámetros, m y b , junto con sus correspondientes desviaciones estándar, s_m y s_b , que describen la respuesta de la curva de calibrado, se debe indicar que esta respuesta será válida dentro del intervalo lineal del método, el cual es el intervalo de concentraciones de analito en que su respuesta es proporcional a la concentración.⁹ Así mismo, debe de tenerse en cuenta que los valores calculados mediante el modelo lineal obtenido tienen un determinado límite de confianza el cual nos indica el posible error que puede presentar la curva de calibrado al utilizarse para estimar datos de concentración de analito. Normalmente se utiliza un intervalo de confianza del 95% y en este caso se consideran $n-2$ grados de libertad debido a que se determinan dos parámetros, m y b . Entonces se pueden determinar los cinturones de confianza superior e inferior para una función descrita por el modelo $y = mx + b$, considerando $n-2$ grados de libertad, $t_{\alpha/2}$, y una confiabilidad del 95%, mediante la ecuación (19).²³

$$b + mx_i \pm t_{\alpha/2} s_e \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{(x_i - \bar{x})^2}{S_{xx}}} \quad (19)$$

Finalmente es necesario indicar los límites de detección (LOD) y cuantificación (LOQ) asociados a la curva de calibración. El límite de detección se define como la mínima concentración del analito detectable por el método, aunque no necesariamente pueda cuantificarse, es posible estimar el LOD a partir de la curva de calibración mediante la ecuación (20) donde m es la pendiente determinada para la curva de calibración. El límite de

cuantificación se define como la mínima concentración del analito que puede determinarse mediante el método, con una precisión y exactitud aceptables, es posible estimar el LOQ a partir de la curva de calibración mediante la ecuación (21) donde s es la desviación estándar de la disolución patrón que contenga la mínima concentración del analito. En el caso del electrodo combinado de vidrio, el valor del LOQ está asociado a la mínima graduación del sensor.⁹

$$LOD = \frac{3S_y}{m} \text{ donde } S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - (mx_i + b))^2}{n - 2}} \quad (20)$$

$$LOQ = \frac{10s}{m} \quad (21)$$

La Figura 8 nos muestra un ejemplo de una curva de calibración determinada mediante el método de mínimos cuadrados para ajustar una serie de puntos obtenidos experimentalmente para un catión monovalente en disolución acuosa.

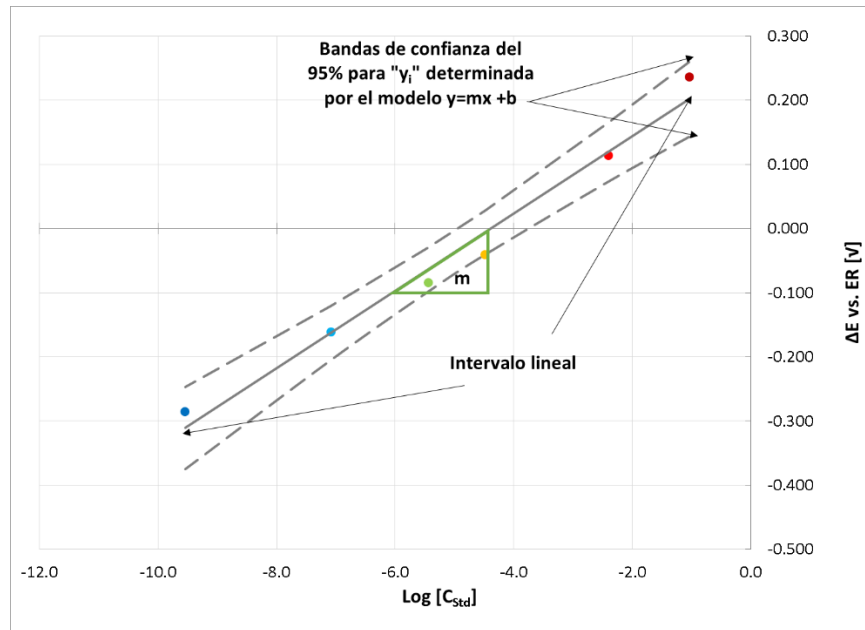


Figura 8. Curva de calibración determinada mediante el método de mínimos cuadrados. En la figura se señalan las bandas de confianza, el intervalo lineal y la pendiente de la recta obtenida.

Capítulo 2. Trabajo experimental

2.1. Disolventes y reactivos

Los disolventes y reactivos fueron proporcionados en totalidad por el laboratorio 3E/F anexo y 3C anexo de la facultad de química de la UNAM. Estos mismos se detallan a continuación.

- Agua destilada, $p > 99\%$, libre de sólidos en suspensión, materia orgánica y $\sigma \cong 3\mu S/cm$. Utilizada para preparar disoluciones.
- Agua TIPO 1, Q. P., $\sigma \cong 0.055\mu S/cm$ y $\rho = 18.2M\Omega cm$. Utilizada para realizar lavados. Proporcionada por el laboratorio 3C.
- Alambre de wolframio, $d = 1.0\text{ mm}$ y $p > 99.9\%$, Aldrich[®]. Utilizado para la construcción de los electrodos de disco y botón.
- Ácido nítrico (HNO_3), grado técnico, $C \geq 67\%m/m$. utilizado para preparar disolución buffer $pH=1$.
- Ácido cítrico ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$), $p > 99\%$, Merck[®]. Utilizado para preparar disolución buffer $pH=3$.
- Acetato de sodio ($NaCH_3COO$), $p > 99.98\%$, Aldrich[®]. Utilizado como base conjugada para preparar disolución buffer $pH=pK_a$ de acetatos.
- Ácido acético glacial (CH_3COOH), $p = 99.7\%$, Baker Analyzed[®]. Utilizado como ácido conjugado para preparar disolución buffer $pH=pK_a$ de acetatos.
- Fosfato de sodio di ácido ($NaH_2PO_4 \cdot H_2O$), $p > 99.9\%$, Baker Analyzed[®]. Utilizado para preparar disoluciones buffer $pH=6, 8$.
- Bórax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$), $p > 99\%$, Productos Químicos Monterrey S. A. Utilizado para preparar disolución buffer $pH=10$.
- Hidróxido de sodio ($NaOH$), Q. P. El cual se utilizó para preparar disolución buffer $pH=13$, para ajustar el pH de las disoluciones buffer de citratos, fosfatos y boratos, y para preparar la disolución de $NaOH\ 0.1M + Na_2SO_4\ 0.025M$ para anodizar los electrodos de wolframio en medio básico.
- Ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4)
- Ferrocenometanol ($FcMeOH$), $p > 99.5\%$, Aldrich[®]. Utilizado como estándar interno para la calibración de la referencia de $Ag^0|AgCl_{(s)}$.

- Nitrato de potasio (KNO_3), Q.P., REPROQUIFIN®. Utilizado para ajustar las disoluciones buffer a fuerza iónica $I=0.1\text{M}$, donde haya sido necesario.
- Sulfato de sodio (Na_2SO_4), $p > 99\%$, Baker Analyzed®. Utilizado para preparar disolución de $\text{NaOH } 0.1\text{mol/L} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0.025\text{mol/L}$ utilizada para la anodización de los electrodos de wolframio en medio básico.
- Ftalato de potasio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$), $p > 99.95\%$, Baker Analyzed®. Utilizado como patrón primario para las estandarizaciones de los buffers patrón.
- Nafion® para recubrir los Electrodo de Trabajo de wolframio (Fluka: Nafion = 5%).
- Resina PP-70x60, Poliformas®, y catalizador BUTANOX BM-50, Poliformas®. Utilizados para aislar el interior de los electros de W^0 construidos.

2.2. Electrodo utilizados

A continuación, se exponen y detallan los electrodos adicionales utilizados para este trabajo, los cuales fueron proporcionados por el laboratorio 3E/F anexo.

2.2.1. Electrodo de referencia $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$.

Este electrodo fue utilizado para las calibraciones potenciométricas en todas las celdas montadas para el trabajo experimental, así como durante las anodizaciones en medio ácido y básico. Un esquema de su diseño y composición se describe en la Figura 9.

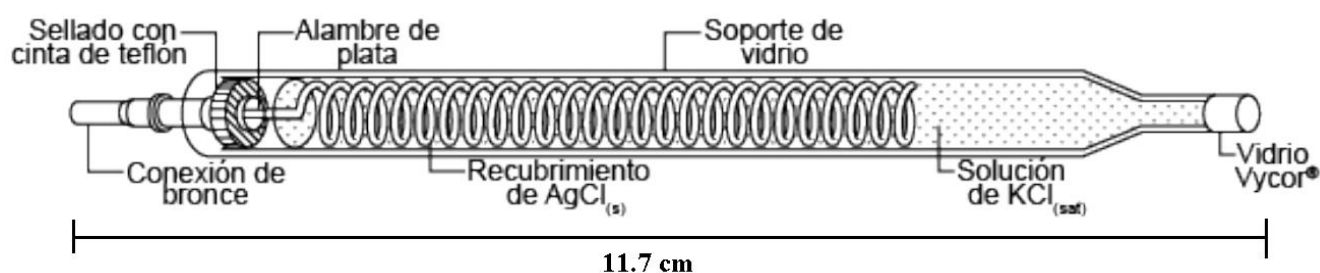


Figura 9. Esquema del electrodo de referencia $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ utilizada en este trabajo experimental. Tomado de Tesis de Gutiérrez N. Deborah V.²⁴

2.2.2. Electrodo Auxiliar de platino

Utilizado para las anodizaciones de los electrodos de wolframio, tanto los de disco como los de botón, consiste en un alambre de platino cubierto con un tubo termo retráctil para ayudar a

dar soporte y con un extremo en forma de espiral para tener una alta superficie de contacto (aproximadamente 1.19 cm^2), como se muestra en la

Figura 10.

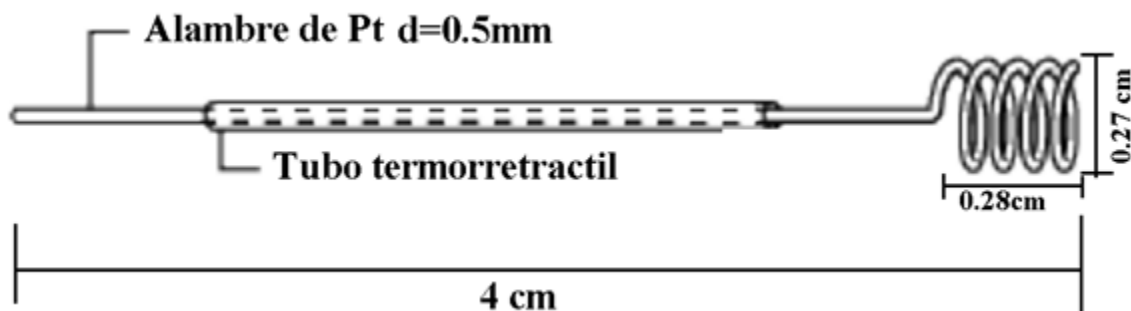


Figura 10. Esquema del electrodo auxiliar de platino utilizado durante el trabajo experimental. Tomado de Tesis de Gutiérrez N. Deborah V.²⁴

2.2.3. Electrodo de disco de platino CH Instruments

Este electrodo fue utilizado para el monitoreo del electrodo de referencia $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ con el equipo CH Instruments, usando ferroceno metanol como estándar interno de tipo redox. En la Figura 11 se presenta una esquemmatización.

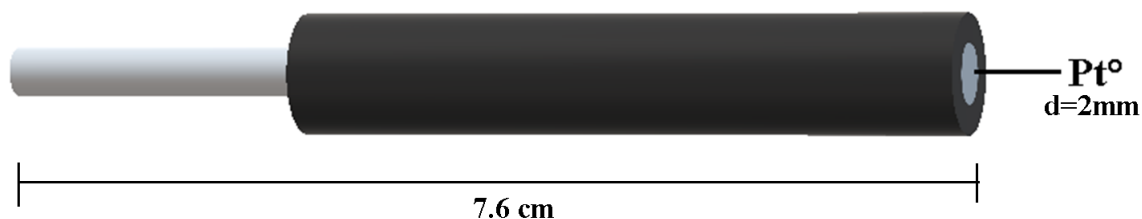


Figura 11. Electrodo de trabajo de Pt° (CH Instruments[®], $d = 2\text{mm}$).

2.3. Equipo

2.3.1. Instrumentos de medición

Para pesar las sustancias solidas se utilizó una balanza analítica Mettler H5 ($\pm 0.5 \text{ mg}$) y una balanza analítica Mettler XP105DR ($\pm 0.01 \text{ mg}$).

Micropipetas, Ependorf[®], de capacidad $100\mu\text{L} - 1000\mu\text{L}$, Accumax PRO, de capacidad $100\mu\text{L} - 1000\mu\text{L}$ y $0.5\mu\text{L} - 10\mu\text{L}$.

Pipetas volumétricas de 1 mL (Pyrex®), 2 mL (Pyrex®), 5 mL (KIMAX®) y 10 mL (Pyrex®), todas de clase A.

2.3.2. Equipo electroquímico

Potenciostato CH Instruments modelo 920C con el software CHI versión 13.11, para llevar a cabo las voltamperometrías de barrido lineal, cronoamperometrías y la calibración de la referencia de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$.

Multímetro Steren® MUL-630, con el software PCLink6000 versión 1.0.0.0, para realizar las mediciones de potencial de circuito abierto, necesarias para las calibraciones de los electrodos de wolframio fabricados.

Dos multímetros marca Steren® MUL-600, utilizados en conjunto con un Micro-Polarógrafo de Mínima Instrumentación (MIMP), para realizar las cronoamperometrías en los electrodos de wolframio con forma de botón, necesarias para llevar a cabo el crecimiento de óxidos en medio ácido y básico una vez halladas las condiciones óptimas.

2.3.3. Equipo adicional

Baño ultrasónico Elma® T310, cuya función fue retirar los posibles gases disueltos en las disoluciones buffer y las disoluciones de anodización previamente a su utilización.

Se empleó un pH-metro marca Scholar®, con número de serie 01982, utilizado junto con un electrodo combinado de vidrio marca Corning®, calibrado con disoluciones comerciales con un pH=4 y pH =10. Este equipo se utilizó para llevar a cabo las estandarizaciones de las disoluciones buffer empleadas para la calibración ulterior de los electrodos de wolframio modificados.

Equipo MIMP, utilizado para realizar las anodizaciones de los electrodos de botón en medios ácido y básico.

2.3.3.1. Funcionamiento del Micro-Polarógrafo de Mínima Instrumentación (MIMP III)

El uso del MIMP responde a la necesidad de este trabajo experimental de utilizar un potenciostato robusto pero de bajo costo, que permita el manejo de corrientes y diferencias de potencial elevadas durante periodos de tiempo prolongados, las cuales son necesarias para llevar a cabo la oxidación de los electrodos de W^0 de botón debido a que su superficie es muy grande en comparación con los electrodos de disco empleados, y de esta manera evitar comprometer los equipos especializados, como el potenciostato CH Instruments 920C.

El MIMP tiene la ventaja de componerse de materiales de bajo costo y que permite emular la señal de un potenciostato comercial, además de tener la capacidad de ser miniaturizable.

El equipo MIMP III es un generador de corriente directa, controlado por la imposición manual de potencial. El sistema es alimentado por una fuente de potencial constante (cargado de celular de 5V). El equipo se compone de un circuito principal en serie, que comunica la fuente de poder, el potenciostato (resistencia variable), el electrodo de trabajo, la celda, el electrodo auxiliar y un amperímetro. Un segundo circuito en paralelo permite medir el potencial aplicado a la solución con respecto a la una referencia dada. Para la medición del potencial aplicado y la corriente de difusión se utilizan dos multímetros comerciales conectados de acuerdo con el diagrama mostrado en la Figura 12.²⁵

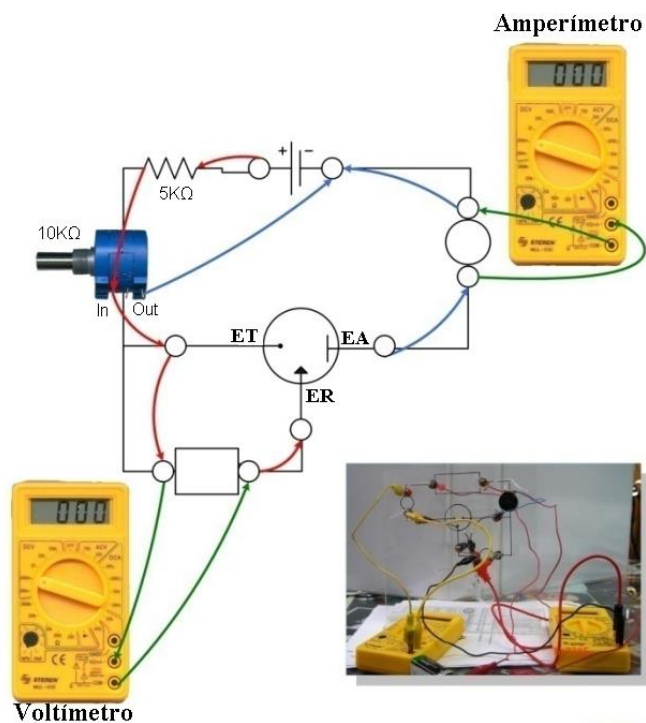


Figura 12. Diagrama de los componentes del MIMP III.

El equipo fue diseñado por el Dr. José Alejandro Baeza Reyes y fabricado en el laboratorio 3E/F de la facultad de Química, UNAM. La Figura 13 muestra el equipo MIMP utilizado para este trabajo experimental, el cual contiene adentro los mismos componentes mostrados en el diagrama de la Figura 12.



Figura 13. Equipo MIMP utilizado en este trabajo experimental.

2.4. Construcción de electrodos indicadores de wolframio

2.4.1. Electrodos de disco

Estos electrodos fueron construidos mediante la siguiente metodología: Se cortaron un total de 6 secciones de alambre de W^0 ($p > 99\%$, $d=1\text{mm}$, Aldrich®) de longitudes comprendidas entre 1.5 cm – 2.0 cm, vigilando que no presentaran grietas ni irregularidades en el corte. En caso de presentar tales defectos, la sección de alambre se pulió con lija de agua de grano 500 en la zona agrietada hasta eliminar las grietas y conseguir una forma cilíndrica, además de enderezar cada sección con ayuda de unas pinzas para permitir su correcto ensamblaje. Después, cada una de las secciones fue pulida con lija de agua de grano 1000 y 1200 para eliminar impurezas y suciedad que pudieran estar presentes en la superficie del metal.

Cada una de las secciones de alambre de W^0 se conectaron con un alambre de cobre ($d=1\text{mm}$, $l=12\text{cm}$ y previamente lijado), mediante un amarre en espiral, envolviendo aproximadamente 0.5cm de cada sección de alambre de W^0 con el alambre de cobre. Estos componentes constituyeron el núcleo del cuerpo de cada electrodo de disco fabricado. Este se montó dentro de un tubo de teflón y se fijó en su interior con cinta termo retráctil para lograr el máximo ajuste al interior. Finalmente, se aisló el interior del electrodo con resina (PP-70X60, Poliformas®), siguiendo las indicaciones del fabricante para su correcta aplicación. El montaje del cuerpo del electrodo dentro del tubo de teflón, se realizó a razón de dejar únicamente expuesta una sección de aproximadamente 0.0078cm^2 del alambre de W^0 (correspondiente a la sección transversal del alambre) en un extremo del tubo de teflón, y del otro extremo una sección de 3cm de alambre de cobre, como se muestra en la Figura 14. Se construyeron un total de 6 electrodos de disco.

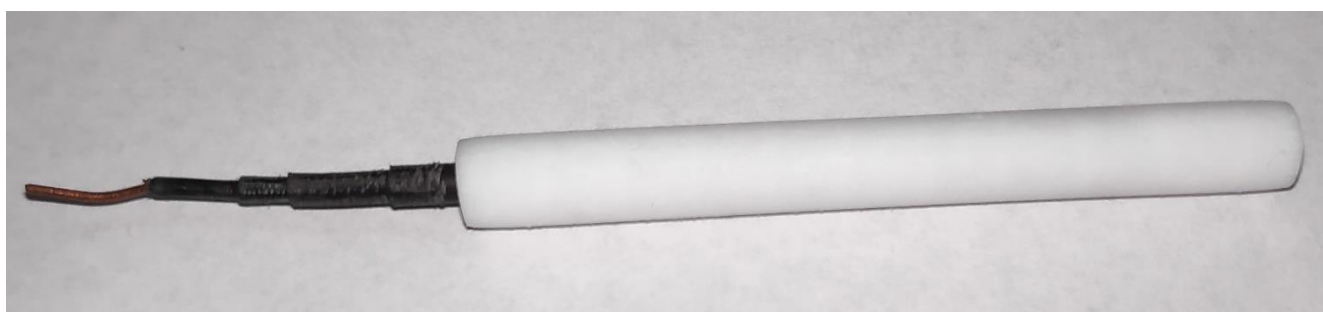
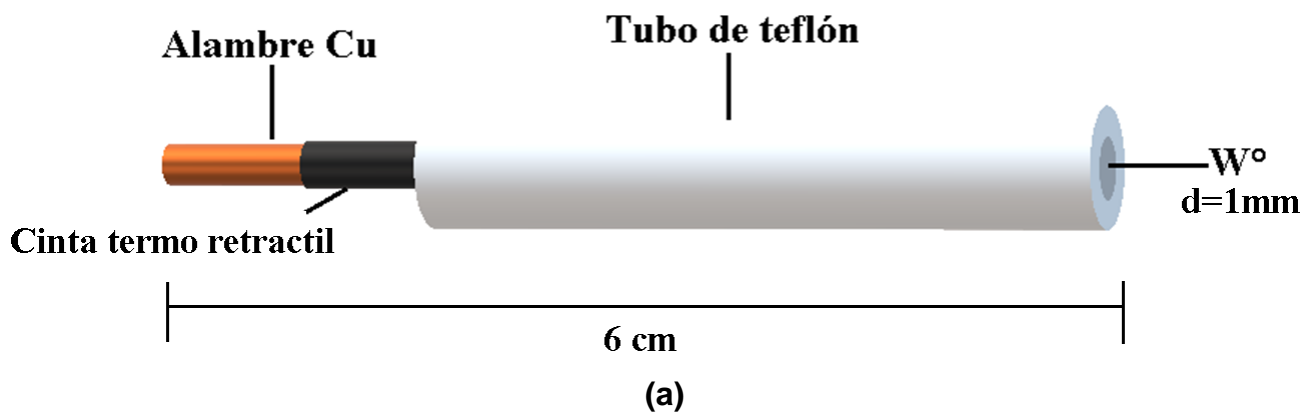


Figura 14. (a) Esquema de los electrodos de disco fabricados para este trabajo experimental. (b) Ejemplo del electrodo de disco construido.

Antes de utilizar los electrodos de disco, se pulieron con alúmina en polvo (Buehler) con tamaño de partícula de $0.3 \mu\text{m}$, y posteriormente con alúmina en polvo (Buehler) con tamaño de partícula de $0.05 \mu\text{m}$ sobre un microcloth limpio (Buehler), utilizando agua destilada para enjuagar los electrodos.

2.4.2. Electrodos de botón.

La construcción de los electrodos de botón se llevó a cabo mediante el siguiente método: Se cortaron un total de 12 secciones de alambre de W^0 ($p > 99\%$, Aldrich®), de longitudes comprendidas entre 2 cm – 3 cm, y se siguió del mismo procedimiento de lijado y enderezado descrito en la sección 2.4.2 (pag. 51).

Cada una de las secciones de alambre de W^0 se conectaron a un conjunto de 6 alambres de cobre ($d=0.2\text{mm}$, $l=15\text{cm}$, previamente lijados) trenzados mediante un amarre en espiral alrededor del alambre de W^0 , envolviendo 0.5cm del alambre de W^0 con alambre de cobre. Estos componentes constituyeron el núcleo del cuerpo de cada electrodo de botón fabricado. Este se cubrió con cinta termo retráctil, seguido de una envoltura con papel aluminio y

finalmente 3 alambres de cobre ($d=0.2\text{mm}$, $l=15\text{cm}$) trenzados. Todo este arreglo se montó dentro de un tubo de teflón y se fijó en su interior con cinta termo retráctil para lograr el máximo ajuste al interior. Finalmente, se aislaron los componentes del interior del tubo con resina (PP-70X60, Poliformas®) siguiendo las indicaciones del fabricante para su correcta aplicación. El montaje dentro del tubo de teflón se realizó a razón de dejar expuesta una sección de 0.5cm (0.165cm^2) aproximadamente del alambre de W^0 en un extremo del tubo de teflón, como se muestra en la Figura 15. Se construyeron un total de 12 electrodos de botón.

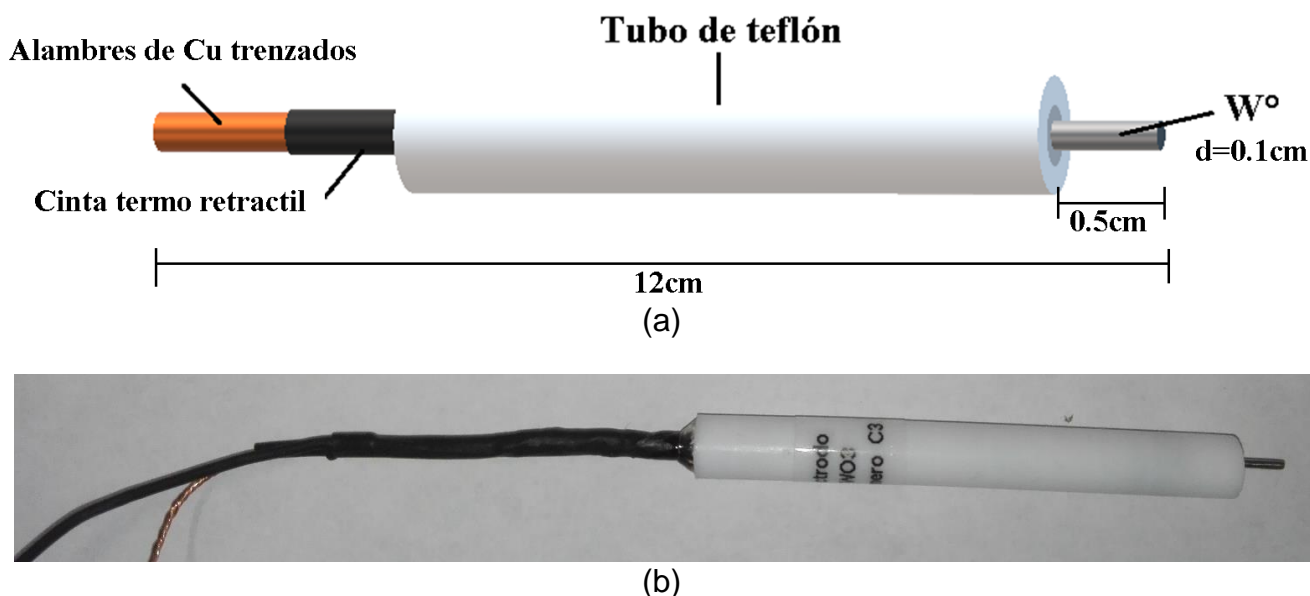


Figura 15. (a) Esquema de los componentes principales del electrodo de W^0 de botón fabricado para el trabajo experimental. (b) Ejemplo del electrodo de botón construido.

2.5. Preparación de disoluciones buffer.

Durante los experimentos se prepararon disoluciones buffer de pH dentro del intervalo de valores entre 1.0 y 13.0. Todas éstas fueron estandarizadas y ajustadas a una fuerza iónica $I=0.1\text{ M}$ agregando KNO_3 cuanto sea necesario para alcanzar ese valor. Las disoluciones fueron estandarizadas. Primero, se utilizó ftalato de potasio (BFK) como patrón primario para estandarizar la disolución de NaOH , $C=0.1\text{ mol/L}$ y a partir de ésta se controlaron las demás disoluciones buffer. Cada ejercicio de control se realizó por duplicado. En total, se prepararon dos juegos de disoluciones buffer durante el trabajo experimental, que se detallan en la Tabla 2, en donde se enlistan las disoluciones buffer preparadas para calibrar los electrodos de W de disco anodizados con el fin de determinar las mejores condiciones de anodización tanto en medio ácido como medio básico.

Tabla 2. Disoluciones buffer preparadas para las pruebas con electrodos de disco.

No.	Par conjugado principal	Concentración total (mol/L)	Composición	pH
1	H ₃ O ⁺ /H ₂ O	0.0921 ± 0.0007	Disolución de HNO ₃ C=0.1mol/L.	1.04
2	H ₃ Cit/H ₂ Cit ⁻	0.0855 ± 0.0005	Disolución de ácido cítrico y NaOH C _i =0.1mol/L. Ajustado a fuerza iónica I=0.1M con KNO ₃ .	2.86
3	HAc/Ac ⁻	0.192 ± 0.00006	Disolución de ácido acético y acetato de sodio C _i =0.2 mol/L	4.47
4	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	0.052 ± 0.002	Disolución de NaH ₂ PO ₄ y NaOH, C _i =0.05mol/L. Ajustado a fuerza iónica I=0.1M con KNO ₃ .	5.41
5	H ₂ PO ₄ ⁻ /HPO ₄ ²⁻	0.0358 ± 0.00001	Disolución de NaH ₂ PO ₄ y NaOH, C _t =0.035mol/L. Ajustado a fuerza iónica I=0.1M Con KNO ₃ .	7.12
6	H ₃ BO ₃ /B(OH) ₄ ⁻	0.112 ± 0.001	Disolución de Bórax y NaOH C _t =0.1 mol/L. Ajustado a fuerza iónica I=0.1M con KNO ₃ .	9.5
7	H ₂ O/OH ⁻	0.0957 ± 0.0008	Disolución de NaOH estandarizada C = 0.1mol/L.	12.98

*La concentración presentada se obtuvo del promedio de un total de 3 valoraciones realizadas, y la incertidumbre presentada corresponde a la desviación estándar de las 3 valoraciones realizadas.

En la Tabla 3 se enlistan las disoluciones buffer preparadas para las calibraciones de los electrodos de botón oxidados mediante los métodos de flama, anodización en medio básico y ácido y un grupo de control.

Tabla 3. Disoluciones buffer preparadas para las pruebas con electrodos de botón.

No.	Par conjugado principal	Concentración total (mol/L)	Composición	pH
1	$\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$	0.091 ± 0.003	Disolución de HNO_3 C=0.1mol/L.	1.04
2	$\text{H}_3\text{Cit}/\text{H}_2\text{Cit}^-$	0.0858 ± 0.0002	Disolución de ácido cítrico y NaOH C _t =0.1mol/L. Ajustado a fuerza iónica I=0.1M con KNO_3 .	2.41
3	HAc/Ac^-	0.191 ± 0.003	Disolución de ácido acético y acetato de sodio C _t =0.2 mol/L	4.48
4	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	0.054 ± 0.00005	Disolución de NaH_2PO_4 y NaOH, C _t =0.05mol/L. Ajustado a fuerza iónica I=0.1M con KNO_3 .	5.44
5	$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$	0.0379 ± 0.0002	Disolución de NaH_2PO_4 y NaOH, C _t =0.035mol/L. Ajustado a fuerza iónica I=0.1M Con KNO_3 .	7.08
6	$\text{H}_3\text{BO}_3/\text{B}(\text{OH})_4^-$	0.11 ± 0.002	Disolución de Bórax y NaOH C _t =0.1 mol/L. Ajustado a fuerza iónica I=0.1M con KNO_3 .	9.54
7	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	0.0104	Se preparo una dilución 1:10 a partir de la disolución NaOH C=0.1mol/L	12.02
8	$\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$	0.104 ± 0.001	Disolución de NaOH estandarizada C = 0.1mol/L.	13.02

*La concentración presentada se obtuvo del promedio de un total de 3 valoraciones realizadas, y la incertidumbre presentada corresponde a la desviación estándar de las 3 valoraciones realizadas.

Las disoluciones preparadas se estandarizaron en dos periodos de tiempo, es decir, antes y después de las calibraciones para las cuales se utilizaron, con el fin de verificar si mantenían el valor de pH durante el tiempo que tomó realizar el experimento.

2.6. Oxidación por anodización en medio ácido y alcalino.

2.6.1. Estudio del sistema para la determinación de las condiciones óptimas de oxidación mediante las técnicas de voltamperometría lineal y cronoamperometría.

Se realizó un estudio con el fin de encontrar las condiciones óptimas de potencial de polarización para la anodización de los electrodos de wolframio mediante cronoamperometría, empleando medios de reacción tanto con características ácidos como básicas. Se trabajó con dos grupos de tres electrodos de disco, los cuales, se etiquetaron como WE#A (donde # = 1, 2 ó 3) para el grupo que se trabajó en el medio ácido; y se empleó la etiqueta WE#B (donde # = 1, 2 ó 3) para el grupo que se trabajó en medio básico.

Se tomaron 20.0 mL de cada medio de reacción y se llevó al baño ultrasónico por 2 minutos antes de iniciar los experimentos electroquímicos, con el fin de desplazar el oxígeno que es electroactivo. Después, se colocó una alícuota de 4.0 mL de dichos medios en la celda electroquímica. Primero, se llevó a cabo un estudio exploratorio por voltamperometría de barrido lineal (LSV, por sus siglas en inglés) en régimen de difusión pura, con el fin de identificar los valores de potencial a los cuales se presentan los fenómenos de oxidación en el electrodo de wolframio, cuando se tiene una celda con determinado valor de pH, que bien puede ser ácido o básico. Una vez identificado este valor, se ejecutó un pulso cronoamperométrico (CA, por sus siglas en inglés) a dicho valor de potencial durante diez minutos en régimen de difusión pura. Con esta técnica se tiene como objetivo incrementar la cantidad de óxidos producidos a ese potencial. Al finalizar cada anodización, se agitó la disolución durante un minuto para homogeneizar su contenido. Como primera prueba del efecto de la técnica sobre el electrodo, se midió el potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) de cada electrodo en el mismo medio de reacción antes y después de realizar el experimento.

El sistema utilizado para llevar a cabo estos experimentos fue el siguiente:

Equipo: CH Instruments modelo 920C con el software CHI versión 13.11.

Electrodos:

ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$

ET: W^0 (superficie de disco, con un área geométrica de 0.0078cm^2 , aproximadamente)

EA: Pt^0

Medio básico: Disolución NaOH 0.1M + Na₂SO₄ 0.025M, pH=13

Medio ácido: Disolución H₂SO₄ 2M, pH=-0.6

Una vez llevada a cabo la anodización de los electrodos, estos se calibraron mediante potenciometría directa, midiendo durante 3 minutos el OCP de cada electrodo de disco vs ER $Ag^0|AgCl_{(s)}$ en los buffers patrón preparados y previamente estandarizados, descritos en la Tabla 2. Los datos de diferencia de potencial medido en cada buffer patrón, para cada uno de los electrodos de disco calibrados, se trataron con el método de los mínimos cuadrados con el fin de obtener curvas de calibrado que permitieran relacionar la diferencia de potencial de celda medida en cada buffer con su correspondiente valor de pH. Esto permitió evaluar la respuesta de cada electrodo anodizado en las distintas condiciones establecidas y de esta manera analizar las condiciones óptimas de potencial de anodización en los medios ácido y básico seleccionados.

Las calibraciones realizadas se llevaron a cabo un total de 5 veces para cada electrodo, en intervalos de 24 horas, comenzando el día en que se anodizaron, por lo que el experimento tuvo una duración total de una semana. El estudio del sistema descrito en esta sección se llevó a cabo un total de 3 veces consecutivas.

A continuación, se detallan los resultados obtenidos de las voltamperometrías de barrido lineal, lo que nos permitió elegir los potenciales a los cuales realizar las anodizaciones de los electrodos de disco en medio ácido y básico. Después se mostrarán los resultados de la evaluación de cada uno de los electrodos, mediante calibraciones con buffers de pH controlado, con el objetivo de analizarlos y concluir que condiciones de anodización son las óptimas para el tratamiento de los electrodos de W^0 .

2.6.2. Resultados

En la Figura 16 se observan los 3 voltamperogramas obtenidos para cada una de las repeticiones del experimento llevadas a cabo para la anodización de los electrodos de wolframio con superficie geométrica de disco en medio ácido. En estos registros se puede observar únicamente un proceso de oxidación que alcanza una corriente capacitiva, tras alcanzar el potencial de pico anódico, en un valor de $\Delta E = 2.2V$ vs. ER $Ag^0|AgCl_{(s)}$, el cual que se puede asociar a la síntesis de la especie WO_4^{2-} , conclusión a la que se llega al comparar el diagrama de Pourbaix de la Figura 4 con los procesos de oxidación observados mediante LSV, mostrados en la Figura 16. La razón de que la formación de que especie WO_4^{2-} se forme en un medio ácido y no en un medio alcalino, como se podría esperar de acuerdo con el diagrama de Pourbaix, puede deberse a cuestiones de cinética asociadas a los procesos de oxidación del W^0 .

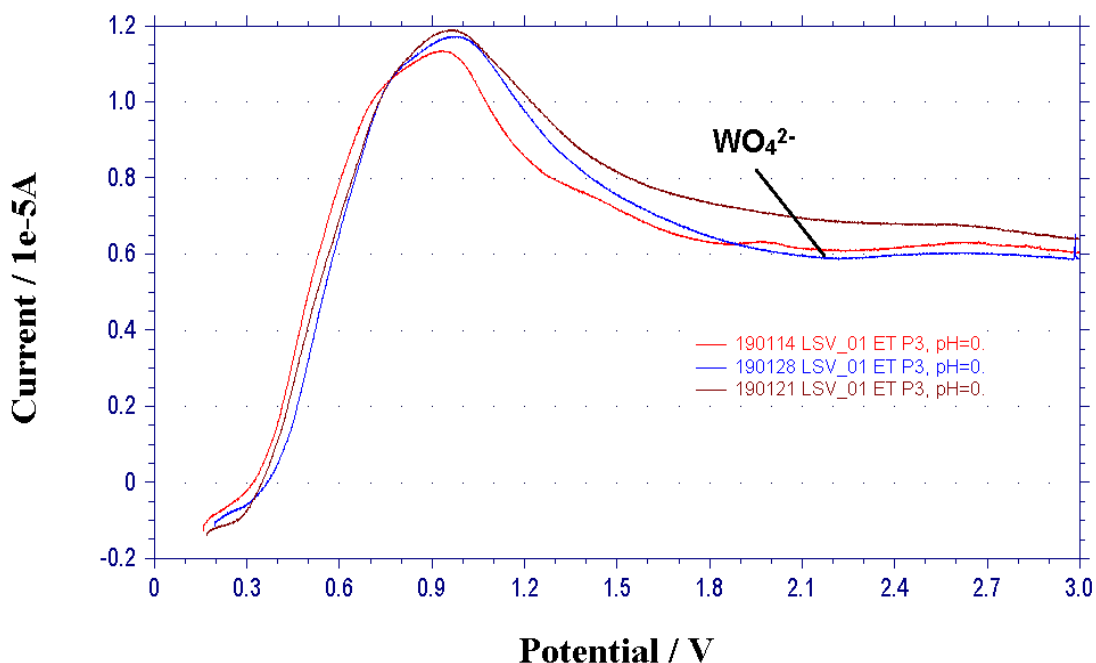


Figura 16. Voltamperogramas obtenidos para la oxidación de los electrodos de W^0 en medio ácido, realizados en una disolución de H_2SO_4 2M en un intervalo de potencial de 0.158V a 3.000 V y $v = 0.05$ V/s. Cada una de las series mostradas corresponden a cada una de las tres repeticiones realizadas de este experimento en las fechas 14/01/19 (roja), 21/01/19 (café) y 28/01/19 (azul). Se empleó ER: $Ag^0|AgCl_{(s)}$; ET: W^0 (superficie de disco); EA: Pt^0 .

Así, a partir de los voltamperogramas obtenidos, mostrados en la Figura 16, se seleccionaron tres potenciales a los cuales realizar una cronoamperometría en reposo durante 10 minutos en medio ácido a fin de maximizar la cantidad de óxidos que puedan producirse a ese valor de

potencial. Los resultados de estas anodizaciones se muestran en la Tabla 4, donde se procede a asignar un potencial a cada uno de los tres electrodos de disco de la serie WE#A.

Tabla 4. Resultados de las anodizaciones realizadas en medio ácido ($C_0 = 2M$, compuesto mayoritariamente por H_2SO_4 , $pH=-0.6$) para los electrodos WE#A. En la tabla se indica, el OCP medido al inicio del experimento (OCP_i), el potencial inicial y final utilizados en el barrido de LSV, el potencial de pulso cronoamperométrico aplicado y el OCP medido al final del experimento (OCP_f), para cada electrodo WE#A respectivamente, realizados en las fechas señaladas.

Fecha (aa/mm/dd)	Etiqueta	OCP _i (V vs. ER)	LSV E _i – E _f (V vs. ER)	CA (V vs. ER)	OCP _f (V vs. ER)
190114	WE1A	0.215	0.158 - 0.930	0.930	0.240
	WE2A	0.170	0.158 - 1.700	1.700	0.335
	WE3A	0.168	0.158 - 3.000	3.000	0.654
190121	WE1A	0.220	0.170 - 0.960	0.960	0.240
	WE2A	0.155	0.170 - 1.730	1.730	0.400
	WE3A	0.180	0.170 - 3.000	3.000	0.625
190128	WE1A	0.216	0.195 - 0.977	0.977	0.200
	WE2A	0.211	0.195 - 1.750	1.750	0.350
	WE3A	0.205	0.195 - 3.000	3.000	0.700

En la Figura 17 se muestran los 3 voltamperogramas obtenidos para la anodización de los electrodos de wolframio de disco realizados en medio básico. Aquí se observan tres posibles procesos de oxidación que podrían asociarse a la formación de distintos óxidos de wolframio, de acuerdo con la información presentada en el diagrama de Pourbaix de la Figura 4, los cuales serían WO_2 , W_2O_5 y WO_3 . Podemos asociar las diferencias en las condiciones de formación de los 3 óxidos propuestos en un medio básico y no en un medio ácido, como se muestra en el diagrama de Pourbaix, debido a cuestiones de cinética en las reacciones de oxidación asociadas.

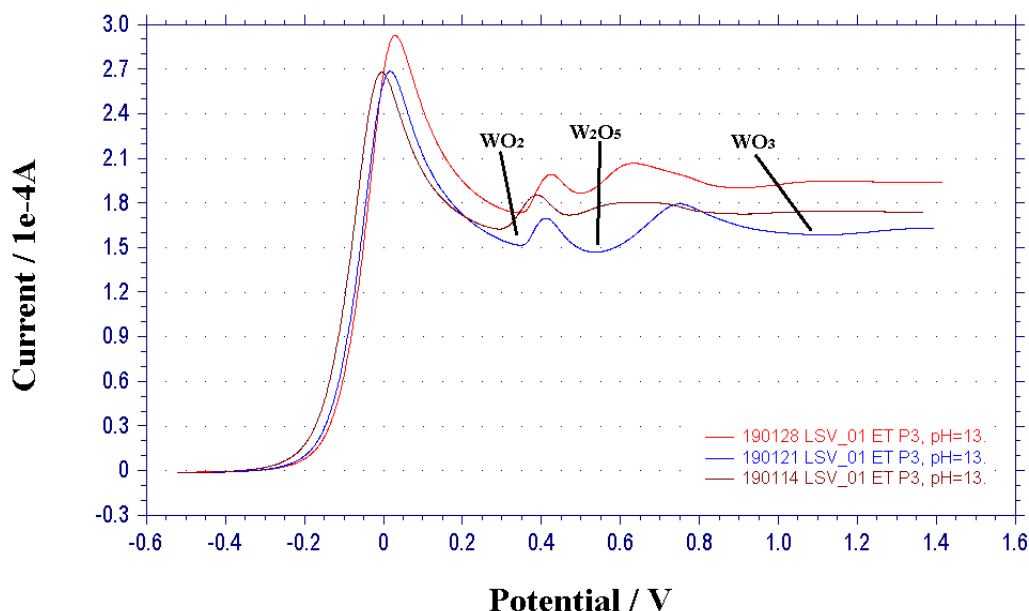


Figura 17. Voltamperogramas obtenidos para la oxidación de los electrodos de W^0 en medio básico, realizados en una disolución de $NaOH$ 0.1M + Na_2SO_4 0.025M en un intervalo de potencial de -0.52V-1.37V y a una velocidad de barrido de 0.05V/s. Cada una de las series mostradas corresponden a cada una de las tres repeticiones realizadas de este experimento en las fechas 14/01/19 (café), 21/01/19 (azul) y 28/01/19 (rojo). para este experimento, se utilizó el siguiente arreglo de electrodos: ER: $Ag^0|AgCl_{(s)}$; EW: W^0 (superficie de disco); EA: Pt^0 .

A partir de los voltamperogramas obtenidos, mostrados en la Figura 17, se seleccionaron tres valores de potencial, asociados a la formación de los óxidos señalados, para realizar un pulso cronoamperométrico a los electrodos de botón y así maximizar la cantidad de óxidos formados. Los potenciales seleccionados se detallan en la Tabla 4, donde también se detallan las condiciones de barrido de potencial para la técnica LSV, el potencial de pulso cronoamperométrico, y las medidas de OCP al inicio y al final del experimento, para cada electrodo de disco WE#B respectivamente.

Tabla 5. Resultados de las anodizaciones realizadas en medio básico ($C_0 = 0.1 \text{ mol/L NaOH} + 0.025 \text{ mol/L Na}_2\text{SO}_4$, $\text{pH}=13$) para los electrodos WE#B. En la tabla se indica, el OCP medido al inicio del experimento (OCP_i), el potencial inicial y final utilizados en el barrido de LSV, el potencial de pulso cronoamperométrico aplicado y el OCP medido al final del experimento (OCP_f), para cada electrodo WE#B respectivamente, realizados en las fechas señaladas.

Fecha (aa/mm/dd)	Etiqueta	OCP _i (V vs. ER)	LSV E _i – E _f (V vs. ER)	CA (V vs. ER)	OCP _f (V vs. ER)
190114	WE1B	-0.437	-0.520 - 0.295	0.295	-0.467
	WE2B	-0.437	-0.520 - 0.471	0.471	-0.453
	WE3B	-0.427	-0.520 - 1.370	1.370	-0.370
190121	WE1B	-0.404	-0.493 - 0.333	0.333	-0.450
	WE2B	-0.398	-0.493 - 0.535	0.535	-0.417
	WE3B	-0.398	-0.493 - 1.397	1.397	-0.351
190128	WE1B	-0.377	-0.472 - 0.345	0.345	-0.430
	WE2B	-0.386	-0.472 - 0.500	0.500	-0.422
	WE3B	-0.377	-0.472 - 1.418	1.418	-0.334

2.7. Evaluación de los electrodos anodizados en medio ácido y básico por potenciometría directa

Se realizaron una serie de calibraciones para cada uno de los electrodos de los grupos WE#A y WE#B con el fin de evaluar su sensibilidad a la actividad del protón solvatado en agua. Cada calibración se llevó a cabo con un intervalo de 24 horas entre cada repetición, comenzando desde el día en que fueron anodizados, para un total de 5 calibraciones por electrodo en cada uno de los 3 experimentos realizados. Estas calibraciones se realizaron por potenciometría directa, midiendo el OCP del electrodo durante 180 segundos con la disolución buffer en reposo utilizando el electrodo de referencia $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$, sumergidos en una alícuota de 5 ml de cada uno de los buffer de pH preparados y previamente estandarizados, descritos en la Tabla 2, y a los cuales se les dio un baño ultrasónico durante 1 min para eliminar gases disueltos. Para llevar a cabo las mediciones se utilizó un multímetro (Mul-630, Steren®) con el programa PCLink (versión 1.0.0.0) para recopilar los datos medidos por el multímetro. Se registro la temperatura al inicio y al final de las calibraciones.

Los datos obtenidos del OCP medido debido la respuesta de los electrodos, anodizados en medio ácido y básico, con respecto a la referencia $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ en los distintos buffers patrón de pH controlado con valores comprendidos entre 1 y 13, se utilizaron para construir curvas de calibración donde se asocia el pH conocido del buffer con el valor promedio de OCP medido, para cada electrodo. Esto con el fin de determinar la sensibilidad del electrodo indicador de W,

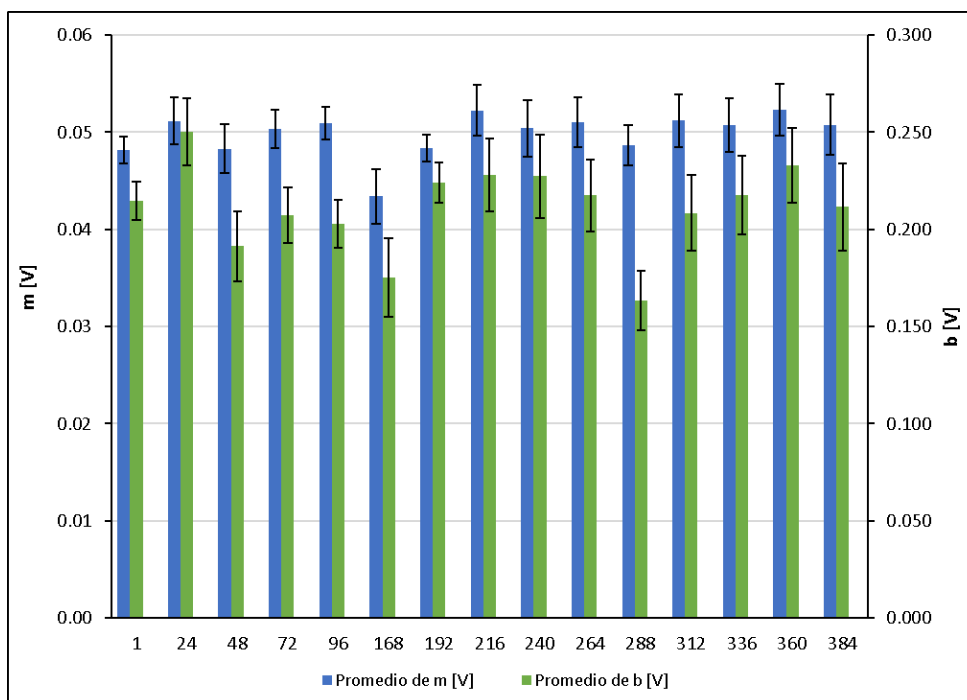
anodizado a distintos valores de potencial en medio ácido o básico, a la actividad del protón en disolución acuosa. Esta sensibilidad se expone como la pendiente de la curva de calibración realizada para un electrodo dado, la cual se obtuvo mediante el tratamiento de los datos por el método de los mínimos cuadrados, descrito en la página 41. Las pendientes obtenidas indican la sensibilidad del electrodo indicador de W oxidado a la actividad del protón solvatado en agua, teniendo así unidades de V por unidad de pH, estas pendientes indicarían un aumento o disminución a la sensibilidad del electrodo a cambios de pH. Además, se observó la evolución del OCP medido en cada buffer patrón durante todo el tiempo de registro de datos, con el fin de determinar si las lecturas obtenidas de cada electrodo de wolframio se mantienen estables con el paso del tiempo.

2.7.1. Medio ácido.

A continuación, se exponen los resultados obtenidos de las curvas de calibración realizadas para cada uno de los 3 electrodos correspondientes al grupo WE#A, los cuales fueron anodizados en medio ácido ($C_0 = 2M$, compuesto mayoritariamente por H_2SO_4 , $pH=-0.6$) en las condiciones descritas en la Tabla 4.

Electrodo WE1A

En la Figura 18 se muestran los resultados obtenidos de las curvas de calibración realizadas, correspondientes al electrodo W de disco etiquetado como WE1A, mediante un diagrama combinado de barras. Donde las barras azules indican la pendiente, m , que tiene unidades de V/pH y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la izquierda; mientras que las barras verdes indican el valor de la ordenada, b , al origen asociada a cada curva y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la derecha. Ambos parámetros se determinaron por el método de los mínimos cuadrados. Este electrodo fue anodizado en medio ácido con los potenciales seleccionados de acuerdo con la Tabla 4.



	Promedio de m [V/pH]	Promedio de s_m [V/pH]	Promedio de b [V]	Promedio de s_b [V]
Total general promedio WE1A	0.0499	0.0024	0.211	0.017

Figura 18. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE1A por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, s_m y s_b corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de $N=15$ procesos de calibrado con $n=7$ puntos cada uno.

Estas curvas de calibración se realizaron considerando el OCP promedio medido durante 3 minutos de cada uno de los buffers patrón descritos en la Tabla 2, en un intervalo de pH comprendido entre 1 y 13. Se observa que las pendientes obtenidas de las calibraciones del electrodo WE1A realizadas en intervalos de 24 horas, para un total de 5 calibraciones por experimento, presentan una reproducibilidad aceptable, hecho que se evidencia con el promedio de la desviación estándar de la pendiente, la cual tiene un valor del 4.8% con respecto al promedio de las pendientes obtenidas. Dichas pendientes presentan una respuesta promedio de 0.0499 V/pH. Un detalle observado en las curva de calibración obtenidas, es que tienden a perder linealidad a valores de pH muy alcalinos, $pH > 10$, un ejemplo representativo de las curvas de calibración obtenidas para el electrodo WE1A se expone en la Figura 19 (a), donde se puede apreciar que la lectura obtenida presenta un valor mayor al esperado de acuerdo con los valores registrados en los buffers de pH menores a 13, teniendo como consecuencia que la recta de la curva de calibración sea menos lineal. En la figura 19 (b) se

muestra la evolución del OCP medido durante 180 segundos de tiempo total de medida, se puede observar que el potencial se mantiene estable durante en que se recopilaron los datos. Esto evidencia que las lecturas de potencial realizadas con el electrodo WE1A son constantes y estables a tiempos cortos.

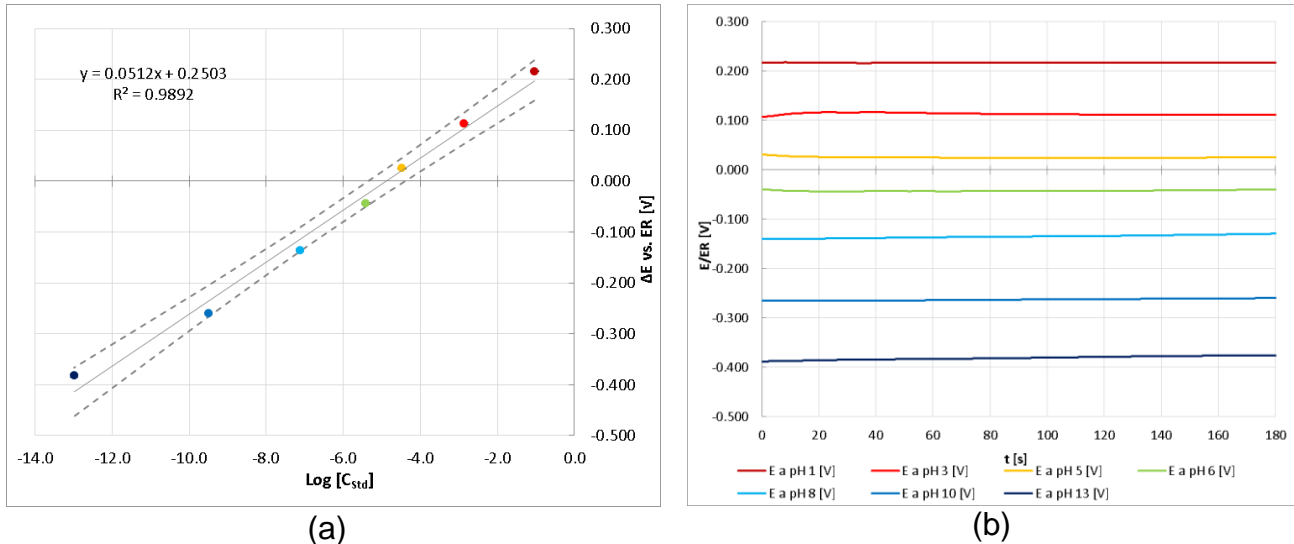
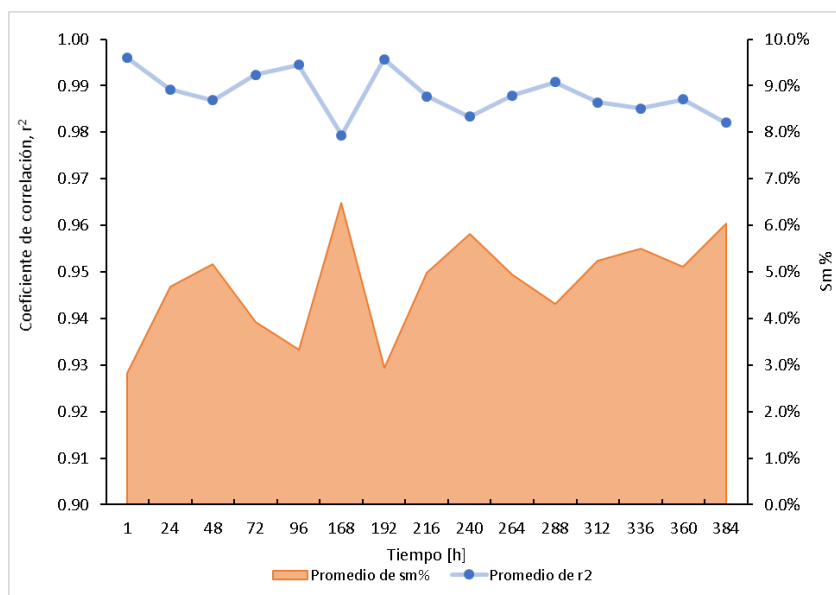


Figura 19. (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo WE1A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 15/01/19. Se utilizo ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE1A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

La Figura 20 nos presenta los coeficientes de determinación, r^2 , obtenidos para cada una de las curvas de calibración realizadas con el electrodo WE1A, así como el porcentaje de la desviación estándar de cada curva de calibración con respecto a su respectiva pendiente calculada por el método de los mínimos cuadrados. A pesar de tener respuestas en general reproducibles, llegan a presentar un error de hasta el 4.8% en la respuesta del electrodo, determinado por la desviación estándar de la pendiente, además de presentar un valor promedio de $r^2 < 0.99$. También se observa que, al incrementar el tiempo de vida de los electrodos indicadores, la correlación lineal del calibrado disminuye porque el valor del coeficiente r^2 tiende a disminuir y la incertidumbre relativa de la pendiente se incrementa. Para un electrodo bien comportado, las gráficas como la presentada en la Figura 20 deben presentar series bien separadas una de la otra, a razón de maximizar el coeficiente de determinación y minimizar el $s_m\%$.

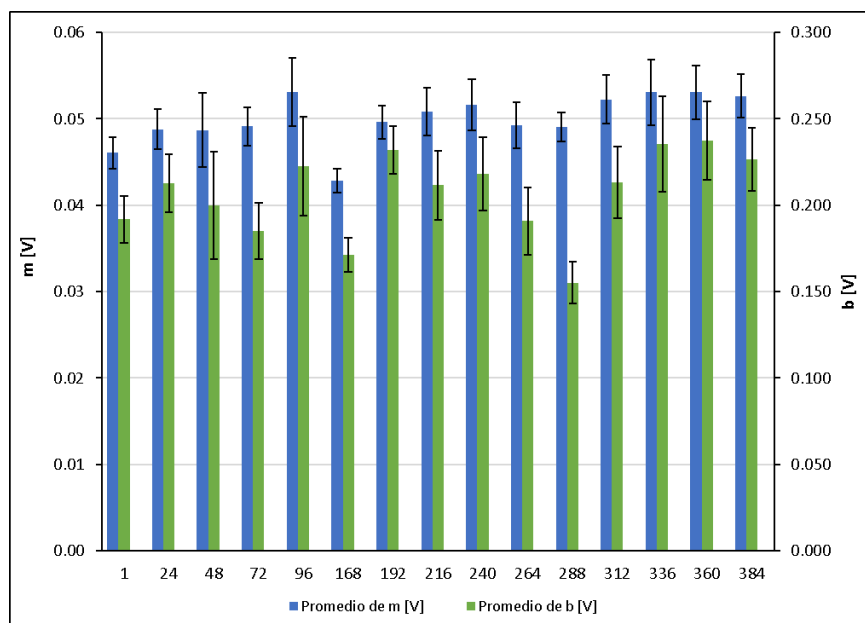


	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$
Total general promedio	0.9882	4.8%

Figura 20. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE1A, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE1A. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE1A.

Electrodo WE2A

En la Figura 21 se muestran los resultados de las curvas de calibración realizadas para el electrodo de disco etiquetado como WE2A, mediante un diagrama combinado de barras. Donde las barras azules indican el valor de la pendiente, m , la cual tiene unidades de V/pH y la amplitud de sus valores se indican en el eje vertical de la izquierda del diagrama; mientras que las barras verdes representan el valor de la ordenada al origen, b , asociada a cada curva realizada y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la derecha. Estos parámetros se obtuvieron mediante el tratamiento de datos por el método de los mínimos cuadrados. Este electrodo fue anodizado en medio ácido de acuerdo con las condiciones asignadas en la Tabla 4.



	Promedio de m [V]	Promedio de s_m [V]	Promedio de b [V]	Promedio de s_b [V]
Total general promedio WE2A	0.0500	0.0027	0.207	0.019

Figura 21. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE2A por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, s_m y s_b corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de $N=15$ procesos de calibrado con $n=7$ puntos cada uno.

Las curvas de calibración realizadas para este electrodo se llevaron a cabo en conjunto con el electrodo WE1A, realizando la misma metodología para la recopilación y tratamiento de datos, utilizando el valor promedio del OCP medido para construir las curvas. Este electrodo presenta curvas de calibración con una respuesta a la actividad del protón que tiene un porcentaje de error promedio del 5.3%, lo que compromete su confiabilidad para la determinación de pH en el intervalo de 1 – 13. Se observa una pendiente promedio de 0.05 V/pH. En la Figura 22 (a) se presenta un ejemplo representativo de las curvas de calibración obtenidas para el electrodo WE1A, donde se puede observar que los datos de OCP promedio tienden a seguir una tendencia lineal en el intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, y se puede observar cierta pasivación del electrodo en la lectura del OCP medido en el buffer de pH=13. La figura 22 (b) muestra la evolución del OCP medido con el electrodo WE1A en cada uno de los buffers utilizados, y evidencia la estabilidad del electrodo para medir el OCP en las disoluciones durante los 180 segundos de recopilación de datos.

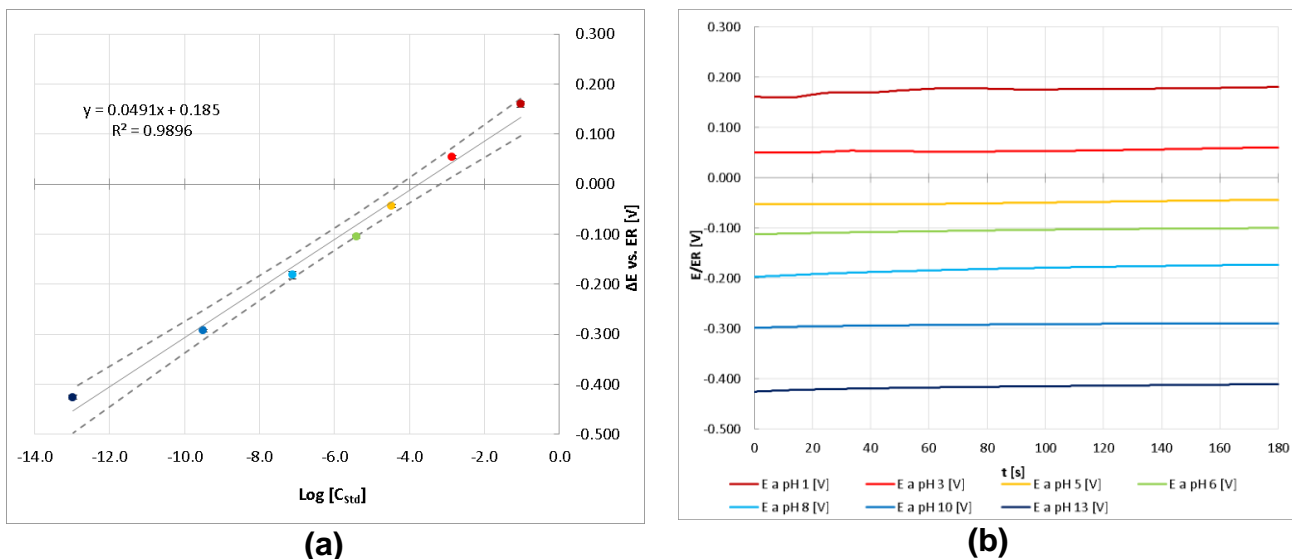
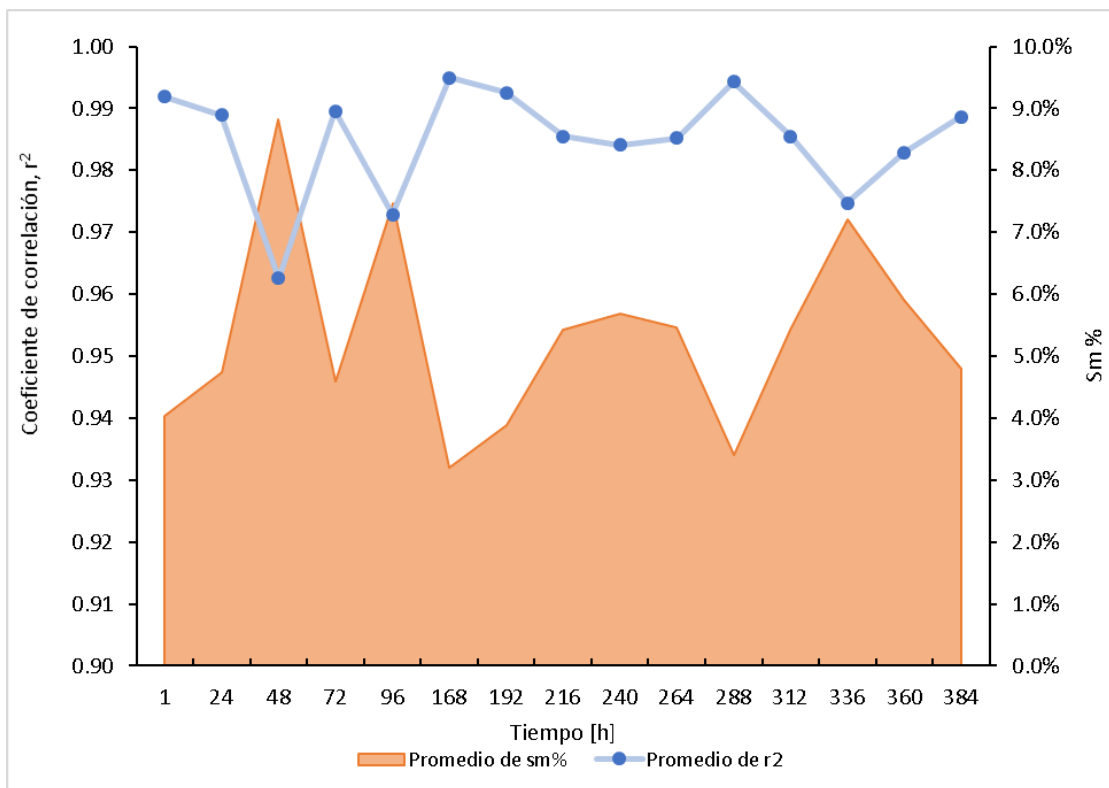


Figura 22. (a) Curva de calibración para el electrodo de disco etiquetado WE2A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 17/01/19. Se utilizo ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE2A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

Este electrodo presenta curvas de calibración cuyas respuestas tienden a ser poco reproducibles y confiables. Como se puede observar en la Figura 23, la cual muestra los coeficientes de determinación y el $s_m\%$ correspondientes a las pendientes de las curvas de calibración realizadas para el electrodo WE2A. Estas curvas presentan una linealidad baja ($r^2 < 0.99$), y un porcentaje de error que compromete su confiabilidad para realizar determinaciones de pH ($s_m\% > 5\%$). Algunos puntos de la reproducción del calibrado resultan críticos, como puede observarse a las 48, 96 y 336 horas de su anodización, debido a que se espera que las series presentadas en la gráfica de la Figura 23 tiendan a estar separadas una de la otra para un electrodo bien comportado.

La inconsistencia en la respuesta obtenida de las curvas de calibración para el electrodo WE2A, así como los bajos coeficientes de determinación calculados y las altas incertidumbres relativas a las pendientes obtenidas, determinadas por el s_m y $s_m\%$, denotan la ineficiencia de estas condiciones de anodización para obtener un electrodo capaz de realizar determinaciones de pH de manera confiable y reproducible a tiempos largos y cortos.

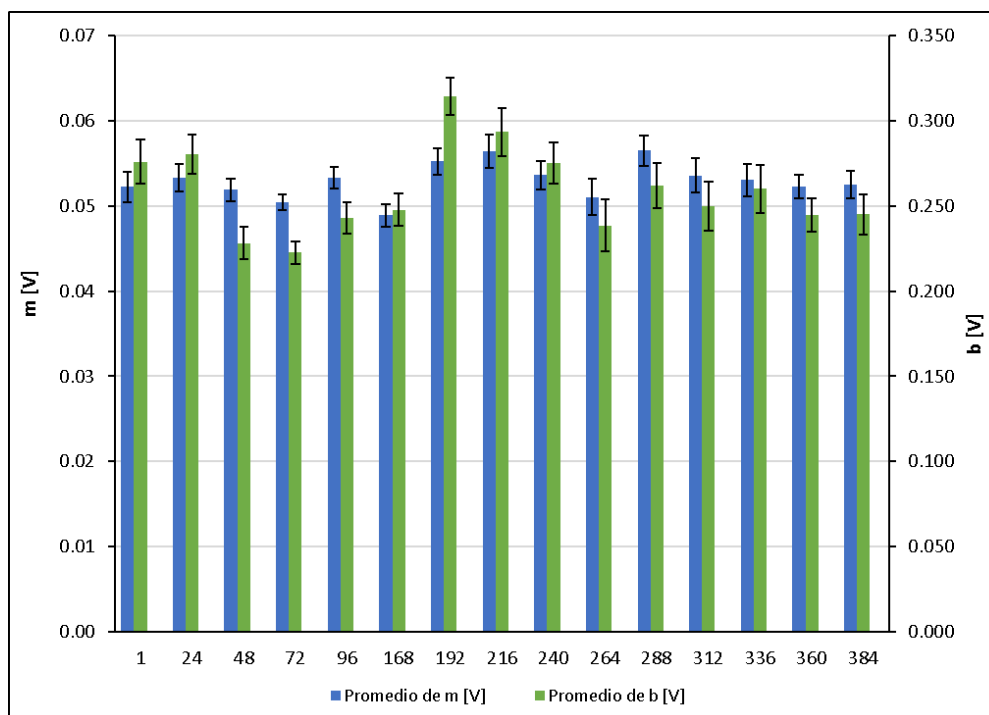


	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$
Total general promedio	0.9849	5.3%

Figura 23. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE2A, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE2A. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE2A.

Electrodo WE3A

Finalmente, en la Figura 24 se muestran los resultados de las curvas de calibración obtenidas para el electrodo de W con geometría de disco etiquetado como WE3A, mediante un diagrama combinado de barras. Donde las barras azules indican el valor de la pendiente, m , que tiene unidades de V/pH y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la izquierda; mientras las barras verdes indican el valor de la ordenada al origen, b , asociada a cada curva y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la derecha. Ambos parámetros se obtuvieron mediante el tratamiento de datos por el método de los mínimos cuadrados. Los detalles de las condiciones de anodización para este electrodo WE3A se detallan en la Tabla 4.



	Promedio de m [V]	Promedio de s_m [V]	Promedio de b [V]	Promedio de s_b [V]
Total general promedio WE3A	0.0530	0.0016	0.258	0.012

Figura 24. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE3A por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, s_m y s_b corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de $N=15$ procesos de calibrado con $n=7$ puntos cada uno.

Las curvas de calibración obtenidas para el electrodo WE3A, se llevaron a cabo en conjunto con los electrodos WE1A y WE2A, llevando a cabo el mismo procedimiento de recopilación y manejo de datos mediante el método de los mínimos cuadrados para obtener los parámetros de pendiente, m , y ordenada al origen, b , de las curvas de calibración correspondientes a este electrodo. La sensibilidad de estos electrodos presenta un porcentaje promedio de error del 3%, para un intervalo de calibración comprendido entre los valores de pH 1 y 13, el cual es el más bajo a comparación de los errores asociados a los electrodos WE1A y WE2A. Además, presentan una respuesta con un valor promedio de 0.052V por unidad de pH, que es el promedio más alto obtenido en comparación con los electrodos WE1A y WE2A ya presentados anteriormente. La Figura 25 (a) presenta un ejemplo representativo de las curvas de calibración realizadas para el electrodo WE3A, donde se puede observar que existe una tendencia lineal a valores de pH comprendidos entre 1 y 13, además de cierta pasivación del electrodo en la lectura del OCP medido en el buffer de pH=13. En la Figura 25 (b) se presenta la evolución del

OCP medido en cada buffer con el electrodo WE3A, las cuales se mantienen estables a partir de los 60 segundos de lectura en los buffers de pH con valores de 1, 3, 5 y 6; esta variación puede deberse a un lavado incorrecto del electrodo antes de llevar a cabo la lectura de datos.

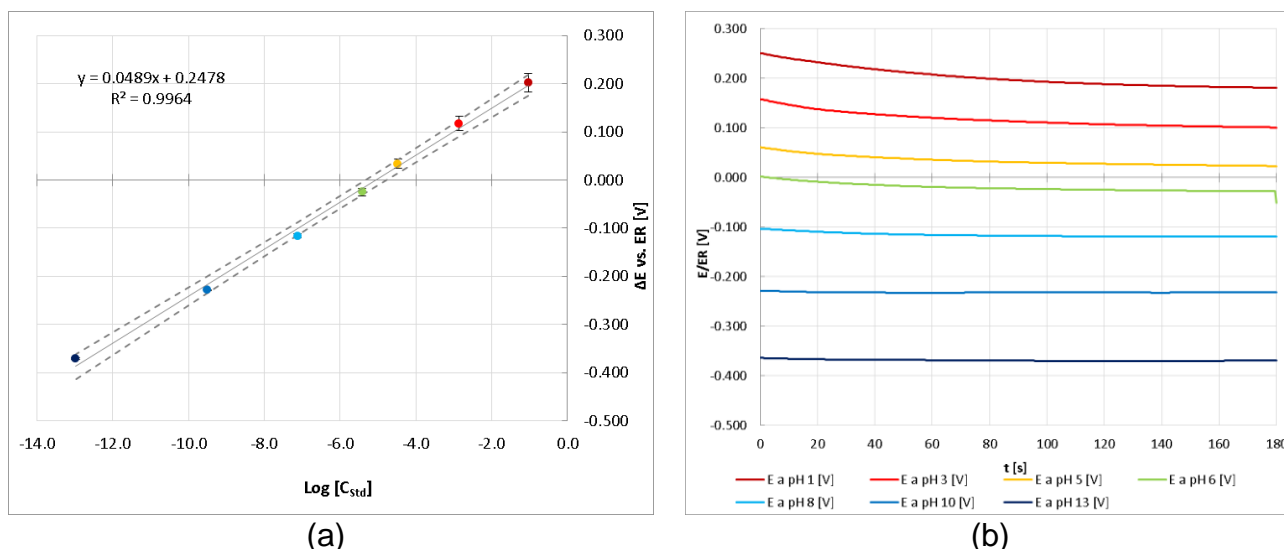
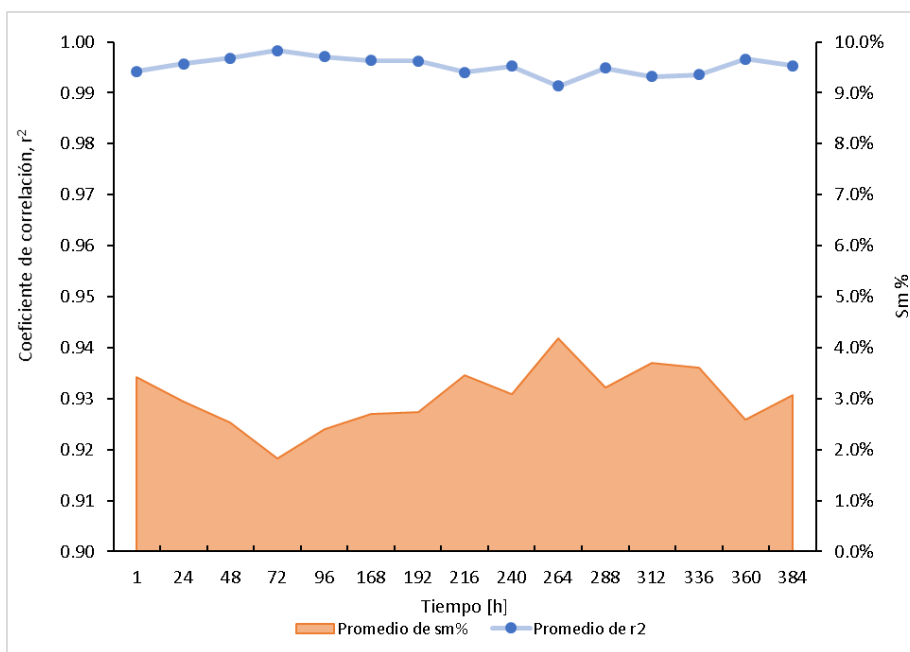


Figura 25. (a) Curva de calibración para el electrodo de disco etiquetado WE3A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 21/01/19. Se utilizó ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE3A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

El electrodo WE3A anodizado en medio ácido de acuerdo a los datos presentados en la Tabla 4, presenta curvas de calibración con respuestas confiables ($s_m < 5\%$) y linealidad aceptable ($r^2 > 99\%$), como se puede observar en la Figura 26. Se observa también que están tendencia se mantiene a tiempos cortos y largos, lo cual se observa en el grafico por la separación se las series presentadas, por lo que se evidencia que el electrodo WE3A se comporta bien.



	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$
Total general promedio	0.9952	3.0%

Figura 26. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE3A, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE3A. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE3A.

2.7.2. Análisis de las evaluaciones de los electrodos del grupo WE#A, anodizados en medio ácido.

Comparando los resultados obtenidos para los ensayos de anodización realizados a los 3 electrodos en un medio ácido, mostrados en la Tabla 6, se observa que las condiciones en las cuales se obtiene una capa de óxidos de wolframio óptima para realizar determinaciones de pH en medios acuosos son las utilizadas para el electrodo WE3A, es decir, mediante una cronoamperometría a un potencial de 3V vs. ER $Ag^0|AgCl_{(s)}$, de acuerdo con la Tabla 4. Esto se concluye debido a que, por medio de esas condiciones, se obtiene un electrodo a base de wolframio cubierto de una capa de óxidos de wolframio que presenta una mejor respuesta la actividad del protón solvatado en agua, presentando una pendiente de 0.053 V/pH en promedio, en comparación con las respuestas obtenidas de los electrodos etiquetados como WE1A y WE2A. Además de obtener una respuesta lineal que se mantiene reproducible ante tiempos cortos y largos manteniendo un error bajo, $s_m\% < 5\%$, y un coeficiente de determinación aceptable, $r^2 > 0.99$. Por lo tanto, estas condiciones son las elegidas para realizar la oxidación

de los electrodos de botón en medio ácido (H_2SO_4 , $C_0=2mol/L$), mediante una cronoamperometría utilizando el MIMP.

Tabla 6. Resultados generales obtenidos para los 3 electrodos anodizados en medio ácido en distintas condiciones, detalladas en la Tabla 3, para calibraciones con buffers de pH comprendido entre 1 a 13.

Electrodo	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$	Promedio de m [V/pH]	Promedio de s_m [V/pH]
WE1A	0.9882	4.7%	0.0499	0.0023
WE2A	0.9849	5.3%	0.0500	0.0026
WE3A	0.9952	3.0%	0.0530	0.0016

Como se mencionó en los resultados de las calibraciones de los electrodos anodizados en medio ácido, al realizar lecturas del OCP utilizando los electrodos de wolframio en medios alcalinos con valores de $pH > 10$ se puede observar una lectura pasivada de los electrodos de wolframio, que resulta independiente de las condiciones a las cuales se anodizó el electrodo, lo que resulta en una pérdida de la tendencia lineal en las curvas de calibración obtenidas cuando se consideran las lecturas del buffer de $pH=13$. La solución propuesta en este trabajo ante esa observación fue reducir el intervalo lineal de las curvas de calibración, dejando el intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, a razón de maximizar el coeficiente de determinación, r^2 , y disminuir la incertidumbre relativa de la pendiente de la curva de calibrado, s_m . Al realizar estas modificaciones, se obtienen los resultados de la Tabla 7. A partir de los resultados mostrados, se puede concluir que los electrodos de wolframio cubiertos con una capa de sus óxidos responden de manera óptima como electrodos indicadores de pH cuando se utilizan dentro de un Intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, de acuerdo con los resultados obtenidos para una anodización de los electrodos de wolframio con geometría de disco realizada en medio ácido.

Tabla 7. Resultados obtenidos para los 3 electrodos anodizados en medio ácido en distintas condiciones, detalladas en la tabla 3, para calibraciones con buffers de pH comprendido entre 1 a 10.

Electrodo	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$	Promedio de m [V/pH]	Promedio de s_m [V/pH]
WE1A	0.9949	2.9%	0.0556	0.002
WE2A	0.9913	3.9%	0.0560	0.002
WE3A	0.9986	1.7%	0.0579	0.001

En la Figura 27 se muestran las curvas obtenidas para una misma calibración realizada al electrodo WE1A, la Figura 27 (a) una curva de calibración que considera un intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con $n=7$; mientras que, la Figura 27 (b) nos presenta la misma curva de calibración, pero considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con $n=6$. Al comparar las pendientes obtenidas, las cuales se relacionan con la sensibilidad del electrodo, se observa un incremento de 0.0512V/pH a 0.0572V/pH al reducir el intervalo lineal de la curva de calibración a un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Asimismo, el coeficiente de determinación, r^2 , aumenta hasta 0.9991 y los cinturones de confianza se estrechan, lo que asimismo indica una disminución en la desviación estándar de la pendiente (s_m), lo que resulta en una mayor confiabilidad a las determinaciones de pH realizadas comprendidas entre 1 y 10, llevadas a cabo en el electrodo WE1A.

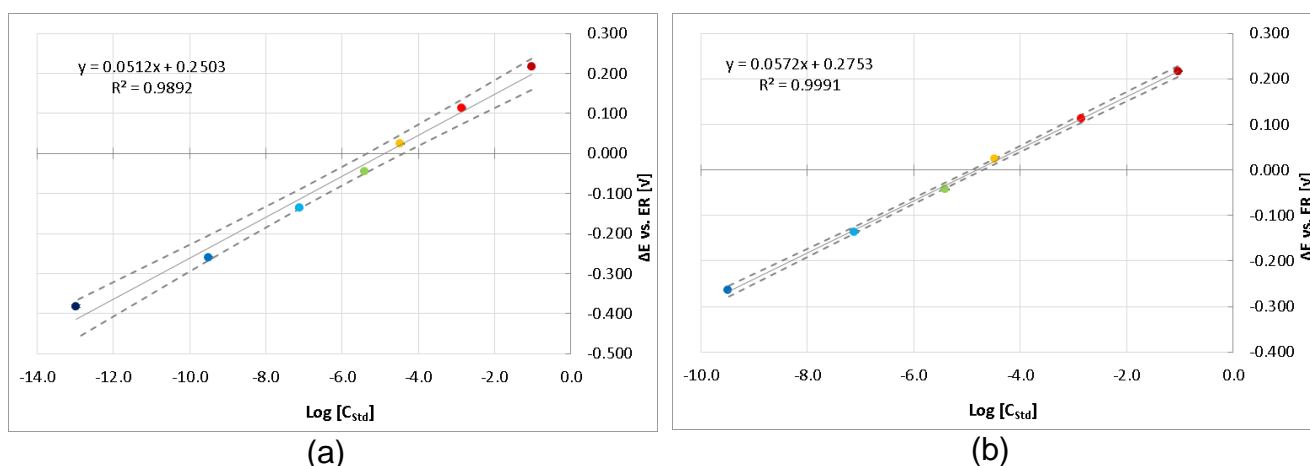


Figura 27. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE1A, realizada el 15/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con $n=7$ y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con $n=6$. Se utilizó ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE1A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

Se observa la misma tendencia en los resultados al reducir el intervalo lineal de las curvas de calibración realizadas a los electrodos WE2A, mostrando la comparativa en la Figura 28, y WE3A, mostrando la comparativa en la Figura 29. En ambas calibraciones se puede observar una tendencia a incrementar la sensibilidad de la respuesta, determinada por el valor de la pendiente de la curva de calibración, así como un incremento en los coeficientes de determinación, r^2 , y estrechamiento de los cinturones de confianza.

La pasivación de la respuesta de los electrodos de wolframio al realizar mediciones de OCP a valores de pH elevados, puede deberse a un cambio de especiación del WO_3 , como se observa en el diagrama de Pourbaix mostrado en la Figura 4, a la especie WO_4^{2-} , la formación de esta especie puede verse favorecida a valores de pH elevados, mayores a 10. Como consecuencia

de ello, la respuesta del electrodo puede resultar pasivada. Este efecto resulta independiente a las condiciones de anodización del electrodo del wolframio.

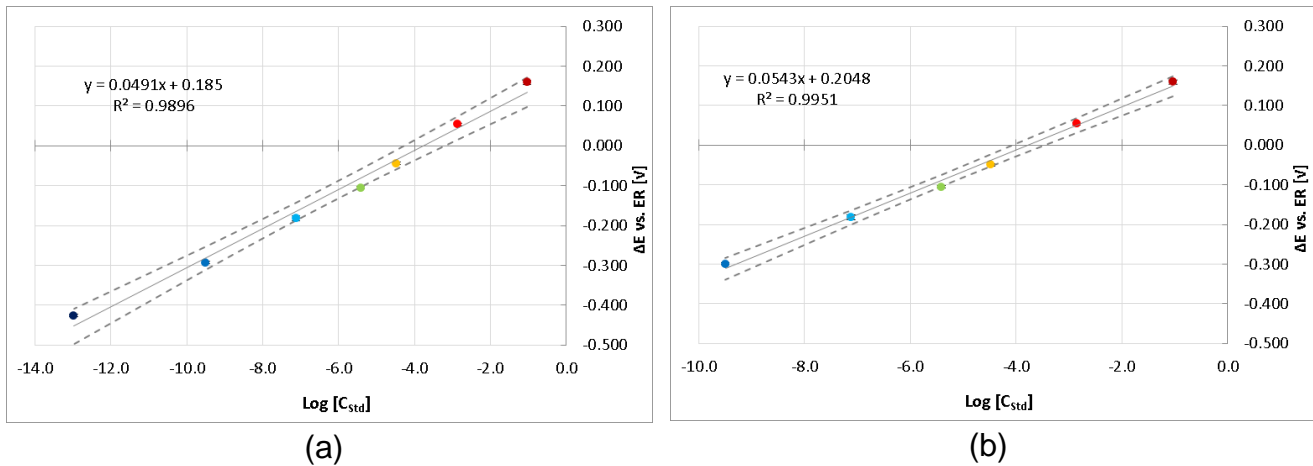


Figura 28. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE2A, realizada el 17/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con n=7 y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con n=6. Se utilizó ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE2A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

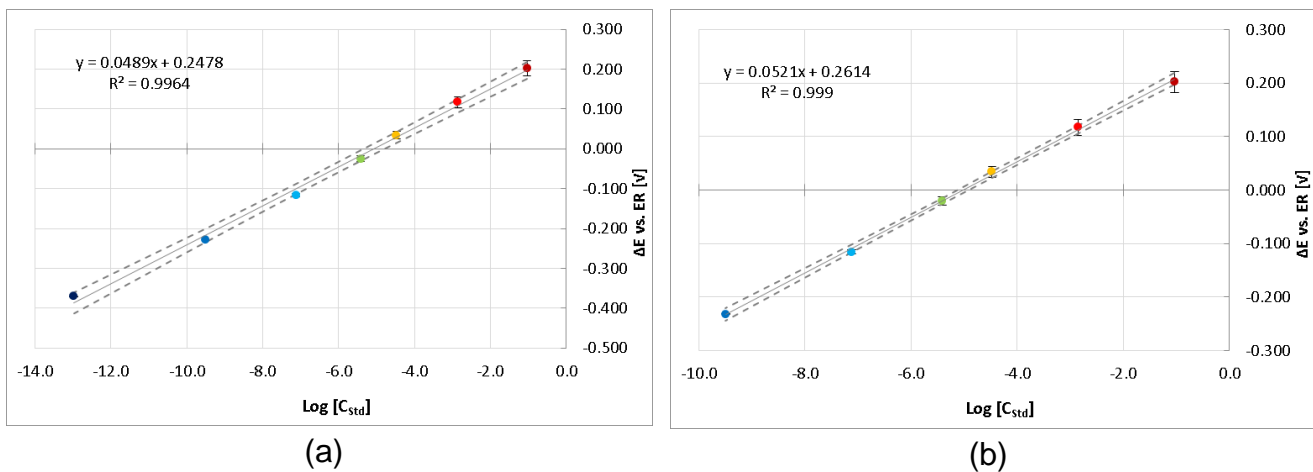


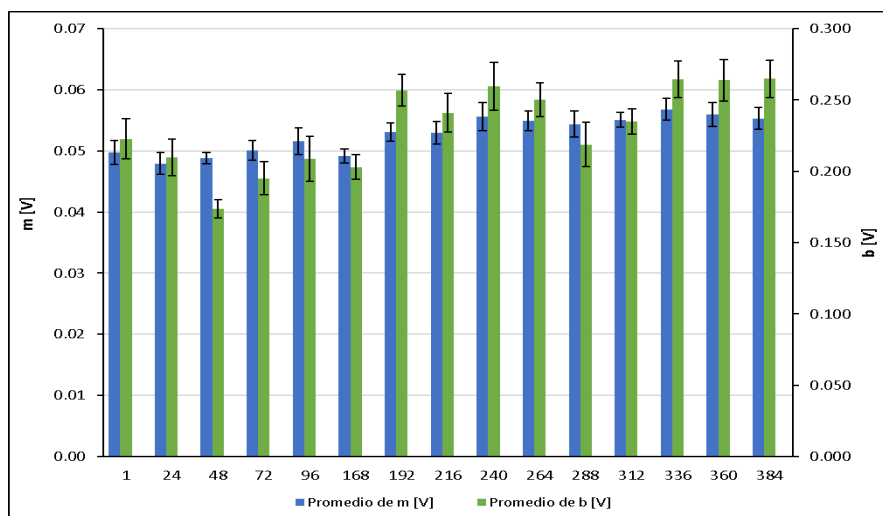
Figura 29. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE3A, realizada el 21/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con n=7 y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con n=6. Se utilizó ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE3A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

2.7.3. Medio Básico

A continuación, se exponen los resultados obtenidos de las calibraciones realizadas para cada uno de los 3 electrodos correspondientes al grupo WE#B, los cuales fueron anodizados en medio básico (Compuesto mayoritariamente por NaOH $C_0=0.1M$ y $Na_2SO_4 C_0=0.025M$ para ajustar la fuerza iónica, $pH=13$).

Electrodo WE1B

En la Figura 30 se muestran los resultados obtenidos para las curvas de calibración realizadas para la respuesta del electrodo WE1B, anodizado en medio básico de acuerdo con los datos de la Tabla 5, a la actividad del protón en disolución acuosa en un intervalo de pH comprendido entre 1 y 13. Donde las barras azules indican los valores de las pendientes, m , obtenidas de las curvas de calibración, las cuales tienen unidades de V/pH y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la izquierda; mientras que las barras verdes los valores de las ordenadas al origen, b , asociadas a cada curva y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la derecha. Ambos parámetros determinados por el método de los mínimos cuadrados.



	Promedio de m [V]	Promedio de s_m [V]	Promedio de b [V]	Promedio de s_b [V]
Total general promedio WE1B	0.0528	0.0017	0.231	0.012

Figura 30. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE1B por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, s_m y s_b corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de $N=15$ procesos de calibrado con $n=7$ puntos cada uno

Las curvas de calibración realizadas para el electrodo WE1B se realizaron considerando los buffers patrón descritos en la Tabla 2, en un intervalo de pH comprendido entre 1 y 13. El electrodo WE1B presenta una respuesta promedio a la actividad del protón de 0.0528 V/pH , así como presentar un error promedio del 3.3% con respecto a la pendiente, valor determinado con base en el promedio de las desviaciones estándar de las pendientes obtenidas de cada curva de calibración correspondiente al electrodo WE1B, determinado a partir de la desviación estándar de la pendiente, s_m . La Figura 31 (a) nos muestra un ensayo típico de las curvas de calibración realizadas para este electrodo, en la misma es posible observar una ligera pasivación en la respuesta del electrodo en la lectura del buffer de pH=13, aunque no es tan pronunciado como en las curvas obtenidas de los electrodos anodizados en medio ácido. La Figura 31 (b) muestra la evolución del OCP medido con el electrodo WE1B en cada uno de los buffers utilizados para construir la curva de calibración, la mayoría de estos se mantienen estables durante los 180 segundos de tiempo de medida, observándose deriva en el caso del buffer de pH=3 que se presenta a tiempos largos.

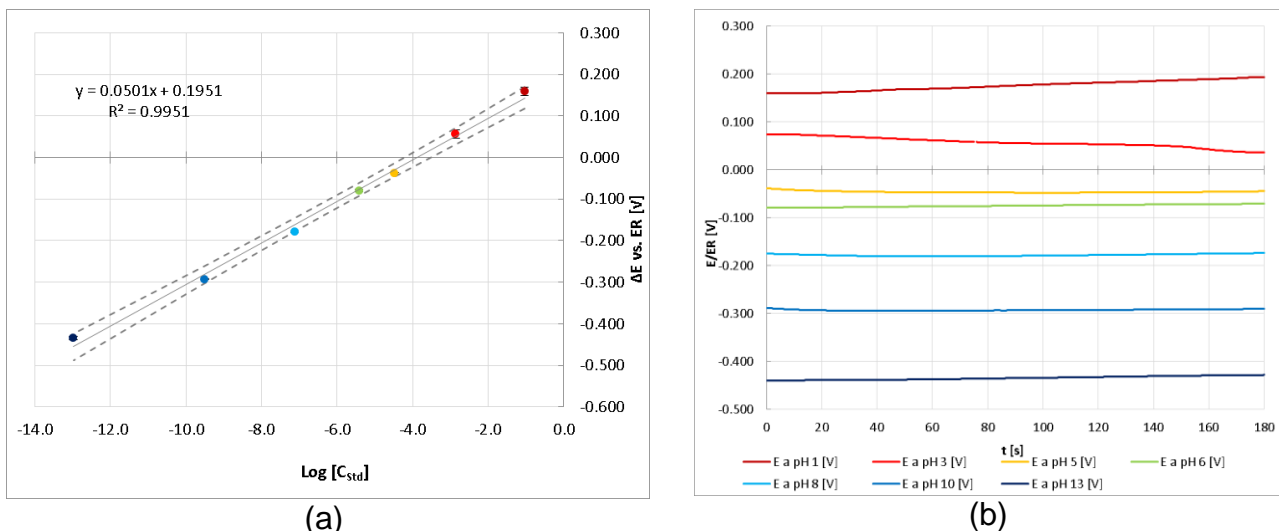
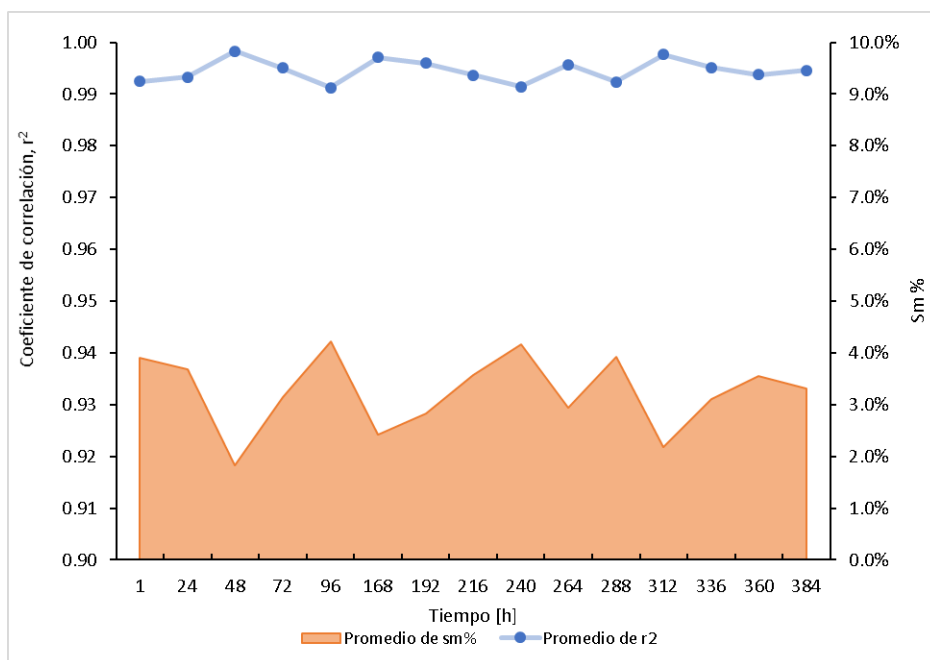


Figura 31. (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo WE1B con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 17/01/19. Se utilizó ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE1B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

Las curvas de calibración realizadas para el electrodo WE1B presentan linealidad aceptable ($r^2 > 99$) y unas respuestas con un error bajo ($s_m \% = 3.3\%$), estos resultados se mantienen reproducibles tras calibraciones sucesivas realizadas en intervalos de 24h, lo que evidencia la estabilidad del electrodo a tiempos cortos y largos mediante la separación en las series presentadas en la Figura 32, que corresponden a los valores de r^2 y $s_m\%$, obtenidos a partir de sus correspondientes curvas de calibración. Por lo tanto, el electrodo se comporta bien.



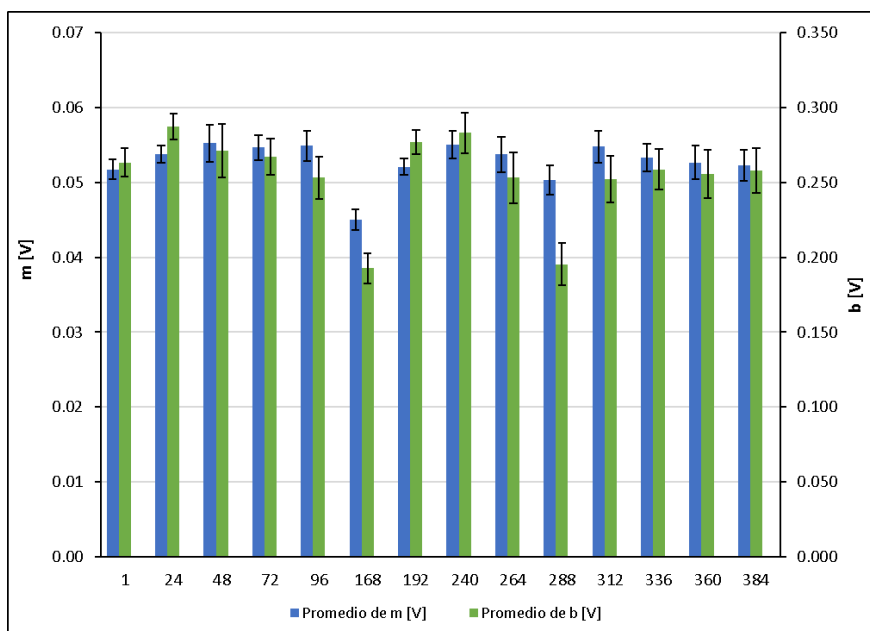
	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$
Total general promedio	0.9945	3.3%

Figura 32. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE1B, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE1B. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE1B.

Electrodo WE2B

En la Figura 33 se muestran los resultados obtenidos de las curvas de calibración realizadas para el electrodo de disco etiquetado como WE2B, anodizado en medio básico de acuerdo a los datos mostrados en la Tabla 5.

En los resultados presentados se omitió el ensayo realizado a las 216 horas debido a que presentaba un error demasiado alto, el cual podría asociarse al experimentador, por lo que se consideró un valor de $N=14$ procesos de calibrado. Donde las barras azules indican el valor de la pendiente obtenida, m , que tiene unidades de V/pH y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la izquierda; mientras que las barras verdes indican el valor de la ordenada al origen, b , asociada a cada curva realizada y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la derecha. Ambos parámetros determinados por el método de los mínimos cuadrados.



	Promedio de m [V]	Promedio de s_m [V]	Promedio de b [V]	Promedio de s_b [V]
Total general promedio WE2B	0.0528	0.0018	0.255	0.013

Figura 33. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE2B por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, s_m y s_b corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de $N=14$ procesos de calibrado con $n=7$ puntos cada uno

Las curvas de calibración realizadas para el electrodo WE2B se realizaron considerando todos los buffers patrón descritos en la Tabla 2, en un intervalo de pH comprendido entre 1 y 13. En los resultados obtenidos se presenta una respuesta promedio a la actividad del protón de 0.0528 V/pH , con un porcentaje de error promedio, $s_m\%$, de 3.4%, el cual es aceptable. La Figura 34 (a) muestra un ejemplo representativo de las curvas de calibración realizadas para el electrodo WE2B, donde se puede observar que en el OCP medido para el buffer patrón de $\text{pH}=13$ la respuesta pierde linealidad con respecto a los demás buffers utilizados, los cuales comprenden valores entre 1 y 10. En la Figura 34 (b) se presenta la evolución del potencial medido con el electrodo WE2B en los buffers patrón utilizados para construir la curva de calibración mostrada, donde se puede observar que el potencial se mantiene estable a partir de los 30 segundos de tiempo de medida. Esta deriva puede asociarse a un incorrecto lavado del electrodo, ya que se estabiliza con el tiempo y no presenta mayores cambios

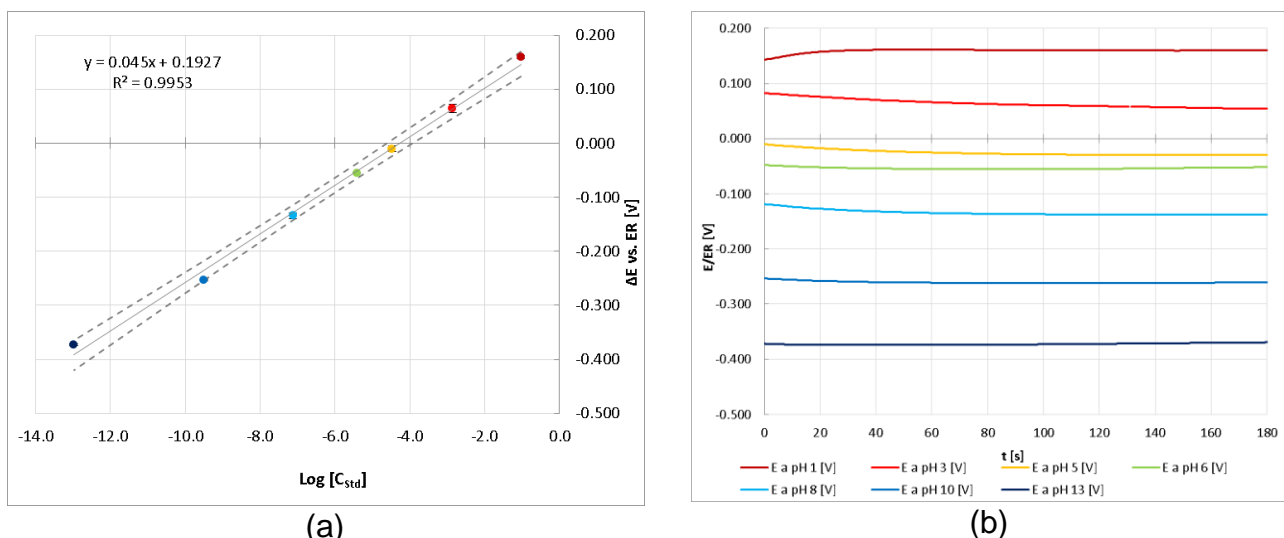


Figura 34. (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo WE2B con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 21/01/19. Se utilizó ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}(\text{s})$; ET: WE2B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

En la Figura 35 se presentan los coeficientes de determinación, r^2 , obtenidos para cada una de las curvas de calibraciones realizadas con el electrodo WE2B, anodizado en medio básico, así como el porcentaje de error asociado a cada pendiente, $s_m\%$, el cual se considera como la incertidumbre relativa de la pendiente. Las curvas de calibración realizadas para el electrodo WE2B presentan una linealidad aceptable ($r^2 > 0.99$) y un error promedio bajo ($s_m\% = 3.4\%$), para una serie de calibraciones sucesivas llevadas a cabo con intervalos de 24 horas. La respuesta del electrodo tiende a comportarse bien a tiempos cortos y largos, manteniendo una respuesta reproducible tras una serie de calibraciones sucesivas.

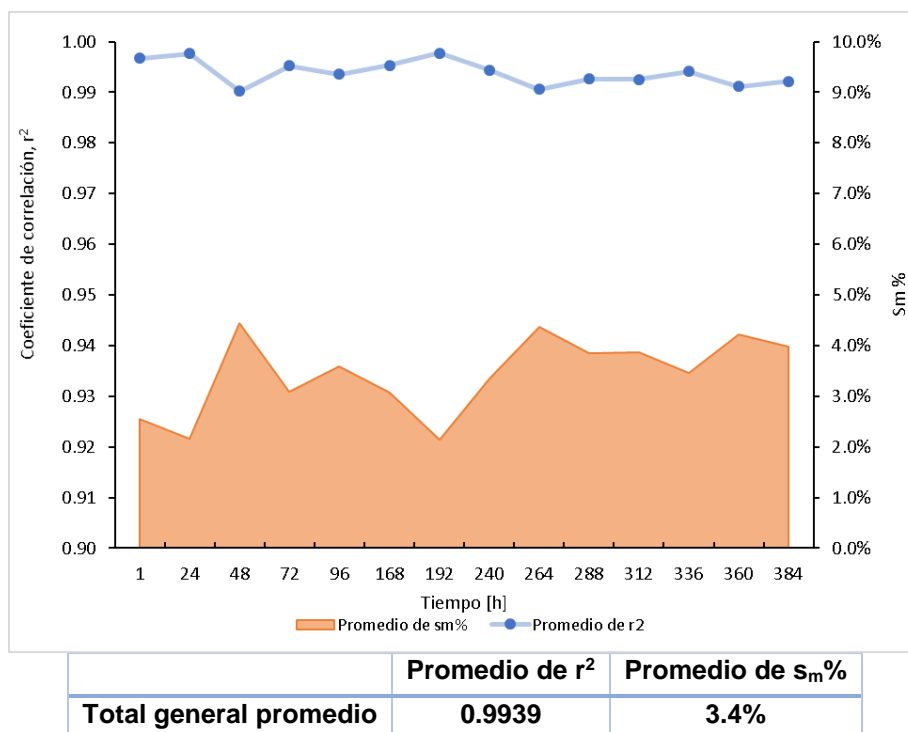
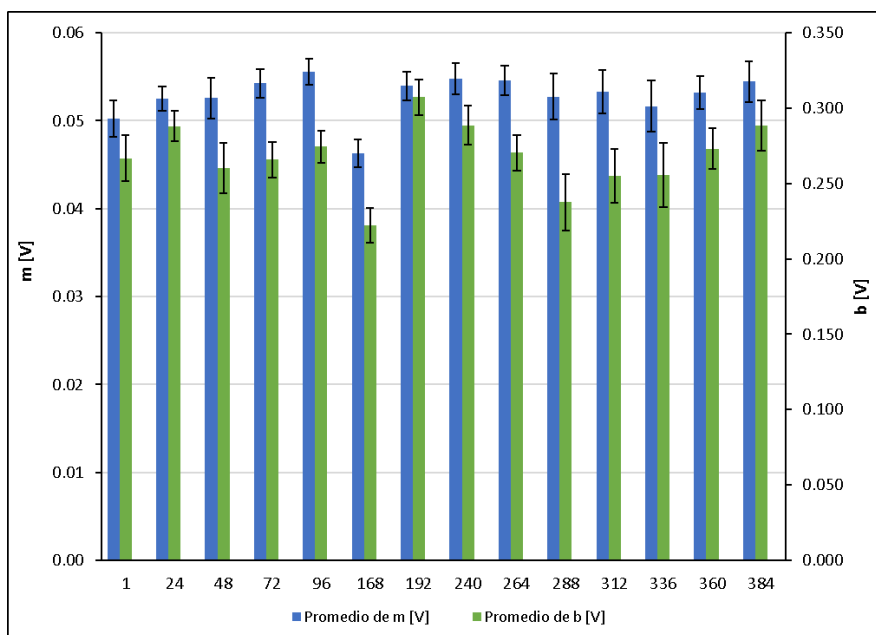


Figura 35. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE2B, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE2B. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE2B.

Electrodo WE3B

En la Figura 36 se muestran los resultados obtenidos de las curvas de calibración realizadas para el electrodo de disco etiquetado como WE3B, el cual fue anodizado de acuerdo a las condiciones descritas en la Tabla 4 mediante un diagrama combinado de barras para una serie de curvas de calibración realizadas en intervalos de 24 horas. Donde las barras azules indican el valor de la pendiente, m , que tiene unidades de V/pH y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la izquierda; mientras que las barras verdes el valor de la ordenada al origen, b , asociada a cada curva y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la derecha. Ambos parámetros fueron determinados mediante el método de los mínimos cuadrados. En los resultados presentados se omitió el ensayo realizado a las 216 horas debido a que presentaba un error demasiado alto, el cual podría asociarse al experimentador, por lo que se consideró un valor de $N=14$ procesos de calibrado.



	Promedio de m [V]	Promedio de s_m [V]	Promedio de b [V]	Promedio de s_b [V]
Total general promedio WE3B	0.0529	0.0020	0.268	0.014

Figura 36. Parámetros m y b obtenidos de las curvas de calibración realizadas al electrodo WE3B por el método de los mínimos cuadrados, donde m y b corresponden a la pendiente y la ordenada al origen de las curvas de calibración obtenidas, s_m y s_b corresponden a los valores de las desviaciones estándar de estos parámetros, respectivamente. Se presentan los estadísticos de un total de $N=14$ procesos de calibrado con $n=7$ puntos cada uno.

Las curvas de calibración realizadas para el electrodo WE3B, anodizado en medio básico, se llevaron a cabo considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 13 utilizando los buffers patrón descritos en la Tabla 2. En las curvas de calibración obtenidas se presenta una respuesta promedio de 0.0529 V/pH , y presenta una incertidumbre relativa promedio, determinada por $s_m\%$, de 3.8%. En la Figura 37 (a) se muestra un ejemplo representativo de las curvas de calibración obtenidas para este electrodo, en este ejemplo, se puede observar pérdida de la tendencia lineal en la medida del buffer de pH=13 con respecto al resto de buffers con valores de pH comprendidos entre 1 y 10. La Figura 37 (b) presenta la evolución del OCP medido en cada uno de los buffers patrón utilizados durante un tiempo total de 180 segundos. Se puede observar que los potenciales medidos se mantienen estables durante el tiempo de medida, lo que evidencia la estabilidad del electrodo utilizado como sensor de pH en disolución acuosa.

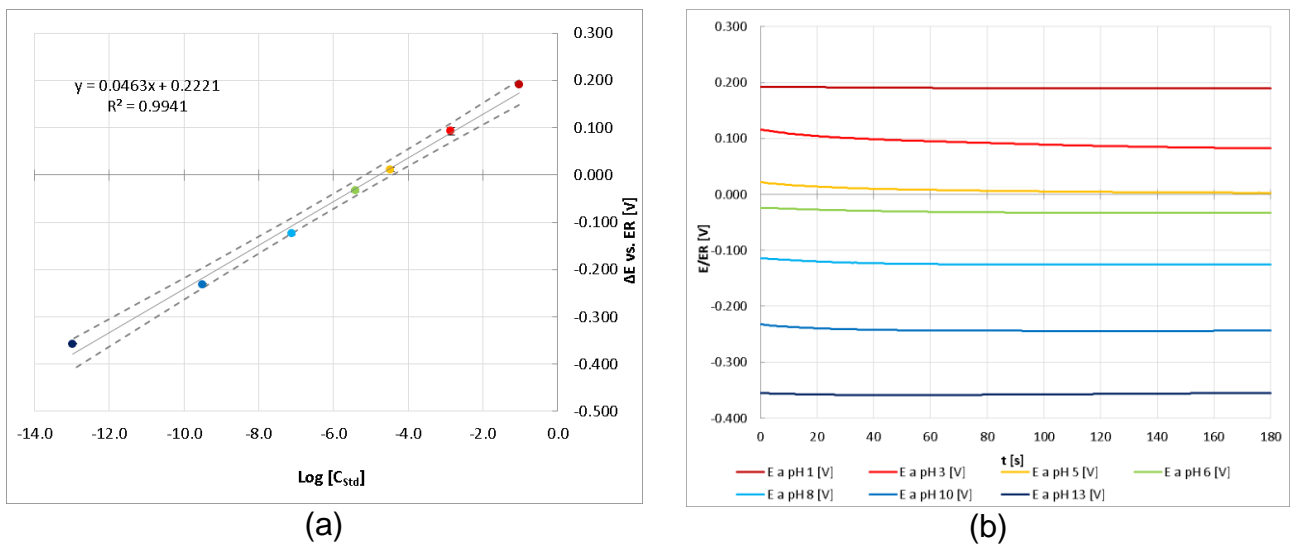


Figura 37. (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo WE1A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 13 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 21/01/19. Se utilizo ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl(s)}$; ET: WE3B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

En la Figura 38 se presentan los coeficientes de determinación calculados para cada una de las curvas del electrodo WE3B los cuales presentan un valor promedio de $r^2=0.9926$, así como mostrar las incertidumbres relativas asociadas a las pendientes obtenidas de las curvas de calibración, las cuales tienen un valor promedio de $s_m\%=3.8\%$ el cual se considera aceptable para el uso del electrodo como sensor de pH en disoluciones acuosas. Como las series presentadas en la Figura 38 tienden a separarse una de la otra, se puede decir que el electrodo se comporta bien.

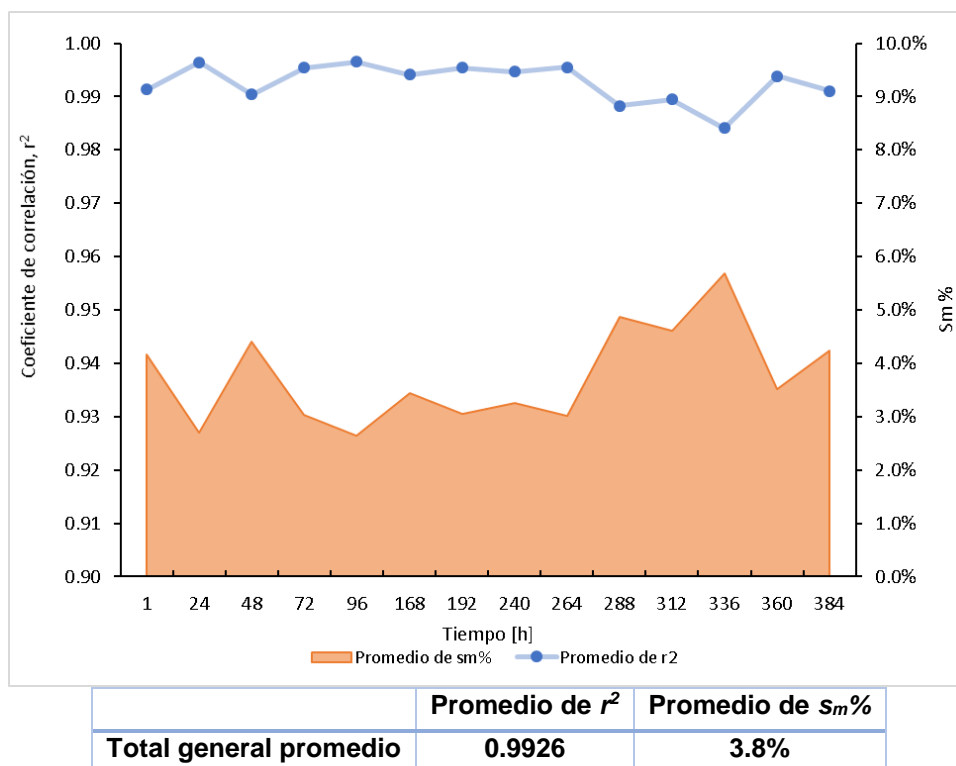


Figura 38. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentajes de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos de las curvas de calibración realizadas del electrodo WE3B, mediante el método de mínimos cuadrados. Azul - Coeficientes de correlación obtenidos en las calibraciones correspondientes al electrodo WE3B. Naranja – Porcentaje de la desviación estándar de las pendientes con respecto a la pendiente, correspondientes a cada curva de calibración realizada del electrodo WE3B.

2.7.4. Análisis de resultados obtenidos para la anodización en medio básico

Comparando los resultados obtenidos de las curvas de calibración realizadas al grupo de electrodos WE#B los cuales se agrupan en la Tabla 8, anodizados en medio básico de acuerdo a las condiciones descritas en la Tabla 4, se concluye que las condiciones ideales para anodizar un electrodo en una disolución de NaOH 0.1M + Na₂SO₄ 0.025M fueron las utilizadas para anodizar el electrodo WE1B, es decir, mediante una cronoamperometría a un potencial de 0.93-0.977V vs ER Ag⁰|AgCl_(s). En estas condiciones se obtiene un electrodo que mantiene lecturas más estables al paso del tiempo, lo cual se demuestra comparando el coeficiente de determinación promedio, r^2 , e incertidumbre relativa promedio de las pendientes, determinadas por s_m , con los obtenidos de las curvas de calibración correspondientes a los electrodos WE2B y WE3B.

Tabla 8. Resultados generales obtenidos para los 3 electrodos anodizados en medio básico en distintas condiciones, detalladas en la tabla 4, para calibraciones con buffers de pH comprendido entre 1 a 13.

Electrodo	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$	Promedio de m [V/pH]	Promedio de s_m [V/pH]
WE1B	0.9945	3.3%	0.0528	0.0017
WE2B	0.9939	3.4%	0.0531	0.0020
WE3B	0.9926	3.8%	0.0531	0.0021

Al igual que como sucedió con los electrodos anodizados en medio ácido, los resultados obtenidos de las curvas de calibración realizadas para los electrodos anodizados en medio básico, mostrados en la Tabla 8, cambian al considerar un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Al realizar este ajuste en el intervalo lineal de la curva, se observa que las pendientes de las curvas, asociadas a la sensibilidad de la respuesta de los electrodos a cambios de pH, así como los coeficientes de determinación, r^2 , que indica el ajuste de los puntos de calibrado con una tendencia lineal, se ven incrementados en comparación con los resultados obtenidos al considerar un intervalo de pH comprendido entre 1 y 13. Asimismo, las incertidumbres relativas asociadas a las pendientes de las curvas, determinadas por s_m , se ven reducidas al realizar este ajuste, lo que resulta en una mayor confiabilidad al realizar determinaciones de pH con los electrodos de wolframio anodizados. En la Tabla 9 se muestra el promedio de los resultados obtenidos de las calibraciones realizadas para los electrodos de la serie WE#B, anodizados en medio básico.

Tabla 9. Resultados generales obtenidos para los 3 electrodos anodizados en medio básico en distintas condiciones, detalladas en la tabla 4, para calibraciones con buffers de pH comprendido entre 1 a 10.

Electrodo	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$	Promedio de m [V/pH]	Promedio de s_m [V/pH]
WE1B	0.9972	2.5%	0.0569	0.0014
WE2B	0.9958	2.8%	0.0581	0.0016
WE3B	0.9960	2.7%	0.0584	0.0016

En la Figura 39 se muestra una comparativa de una curva de calibración realizada para el electrodo WE1B; la Figura 39 (a) muestra la curva realizada considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, mientras que la Figura 39 (b) presenta la misma curva de calibrado pero considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Al comparar ambas curvas de calibración se observa que existe un aumento en la pendiente calculada cuando se considera un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Asimismo, aunque en menor medida, se observa un incremento en el ajuste lineal, determinado por el coeficiente r^2 , así como un

estrechamiento de los cinturones de confianza, lo cual implica una disminución en la incertidumbre relativa a la pendiente y un aumento en la confiabilidad del electrodo como sensor de pH.

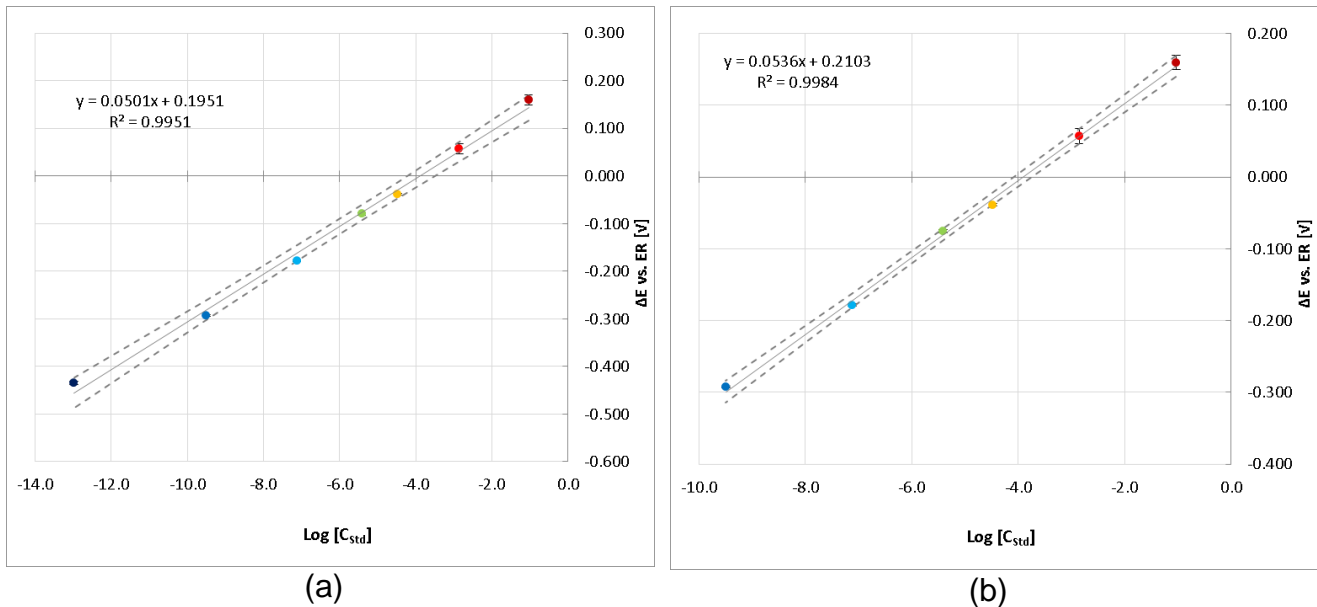
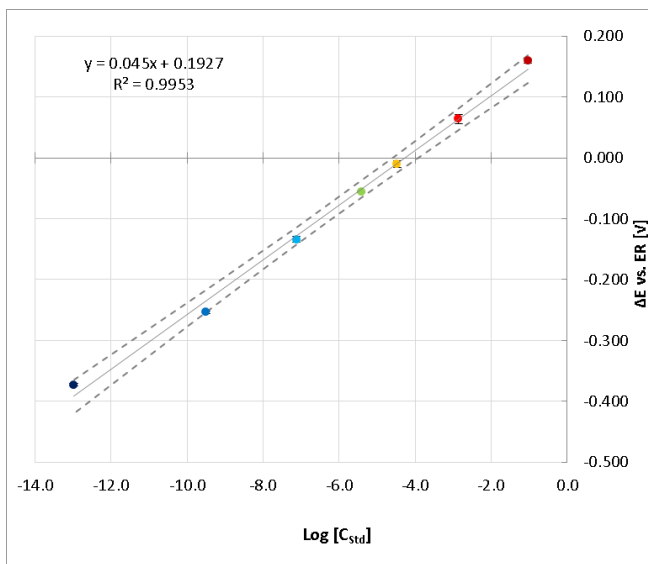
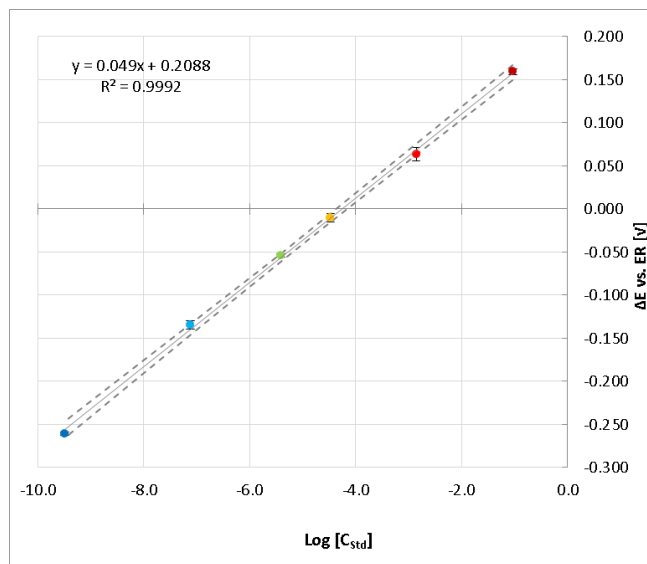


Figura 39. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE1B, realizada el 17/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con $n=7$ y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con $n=6$. Se utilizó ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl(s)}$; ET: WE1B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

Se pueden obtener las mismas conclusiones al realizar las mismas comparaciones con curvas de calibrado realizadas para el electrodo WE2B, mostrado en la Figura 40 (a) y (b), y en las curvas de calibrado realizadas para el electrodo WE3B, mostrado en la Figura 41 (a) y (b). En ambos casos, se presentan los mismos cambios que los observados para los demás electrodos anteriormente mencionados, incluyendo aquellos anodizados en medio básico, presentando incrementos en las pendientes calculadas de las curvas de calibración y en los coeficientes de determinación, así como un estrechamiento en los cinturones de confianza al 95% de confiabilidad presentados en las curvas, lo que implica una disminución en la incertidumbre relativa asociada a la pendiente de cada curva de calibración.

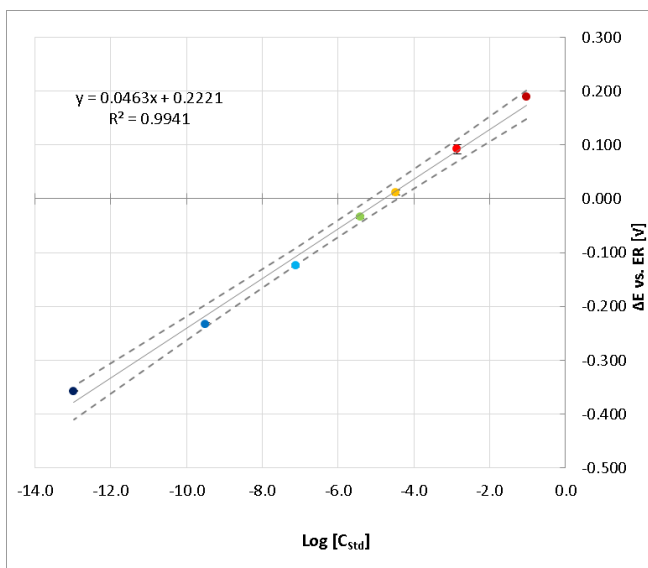


(a)

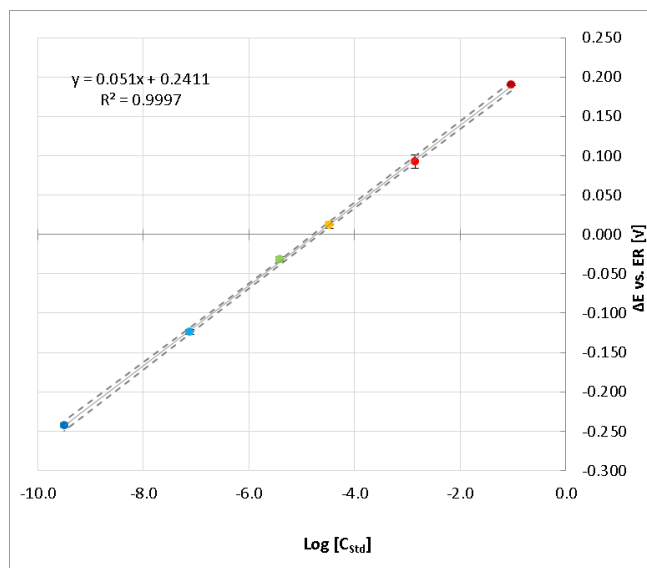


(b)

Figura 40. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE2B, realizada el 21/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con $n=7$, y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con $n=6$. Se utilizó ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE2B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.



(a)



(b)

Figura 41. Curva de calibración correspondiente al electrodo WE3B, realizada el 21/01/19, considerando (a) intervalo de pH comprendido entre 1 y 13, con $n=7$ y (b) intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, con $n=6$. Se utilizó ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: WE3B. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

Como ya se mencionó previamente, este efecto de pasivación en la respuesta del electrodo de $\text{W}^0|\text{WO}_3$ obtenido en lecturas de $\text{pH} > 10$ puede deberse al cambio de especiación de la especie WO_3 a la especie WO_4^{2-} , cuya formación puede verse especialmente favorecida a valores de pH muy alcalinos, como se muestra en el diagrama de Pourbaix correspondiente a las especies de W^0 con sus respectivos óxidos mostrado en la Figura 4.

A partir de estos resultados, podemos concluir que el intervalo en el cual un electrodo a base de la interfase $W^0|WO_3$ tiene una respuesta óptima en el intervalo de pH comprendido entre $1 \leq pH \leq 10$.

2.7.5. Resultados finales para la determinación de las condiciones óptimas de oxidación de los electrodos con geometría de disco mediante anodización en medio ácido y básico

A partir de los resultados obtenidos del estudio de la oxidación electroquímica por medio de un pulso cronoamperométrico aplicado a un electrodo de wolframio con geometría de disco en los medios ácido (H_2SO_4 , $C_0=2\text{mol/L}$) y básico ($NaOH$, $C_0=0.1\text{mol/L}$ + Na_2SO_4 , $C_0=0.025\text{mol/L}$) seleccionados, se seleccionaron las condiciones óptimas para realizar una anodización por cronoamperometría en electrodos de wolframio con geometría de botón. La anodización en medio básico se llevaría a cabo mediante una cronoamperometría a un pulso de potencial comprendido entre 0.93V y 0.977V vs ER $Ag^0|AgCl_{(s)}$. La anodización en medio ácido se llevaría a cabo mediante una cronoamperometría a un pulso de potencial de 3V vs. ER $Ag^0|AgCl_{(s)}$. Se seleccionaron estas condiciones ya que son las que permitieron obtener una capa de óxidos sobre el electrodo que permitiera la respuesta más sensible y a la actividad del protón solvatado en agua, la cual se determina mediante la pendiente de las curvas de calibración realizadas para cada electrodo, además de presentar la menor incertidumbre relativa asociada a esta pendiente, determinada por s_m , así como presentar un mejor ajuste a un modelo lineal del tipo $y=mx+b$, determinado por r^2 .

También es importante señalar que todos los electrodos de wolframio con geometría de disco utilizados para esta parte del trabajo presentaron una lectura pasivada a valores de $pH=13$. Este efecto de pasivación puede deberse a un cambio de especiación del óxido WO_3 a la especie WO_4^{2-} , la cual se lleva a cabo en un medio alcalino, lo que reduce la presencia de WO_3 disponible que interactúan con los protones presentes en la disolución. Si bien, la reducción del intervalo de pH para realizar las curvas de calibrado se redujo, las condiciones establecida como óptimas para llevar a cabo las anodizaciones en los electrodos de botón no cambiaron.

Una vez establecidas estas condiciones, se procede a llevar a cabo la comparación de métodos de oxidación de los electrodos de wolframio utilizando electrodos con geometría de botón. Estas técnicas incluyen, anodización en medio ácido y básico, oxidación del metal por exposición a la flama y un grupo de control donde el metal se oxidará de manera natural por

exposición al medio ambiente. El uso de electrodos de wolframio con forma de botón se lleva a cabo con el fin de maximizar el área de contacto de los electrodos con el medio. Sin embargo, para llevar a cabo una oxidación del electrodo de botón por medios electroquímicos es necesaria la utilización de equipo más robusto, como lo es el MIMP, debido a que la densidad de corriente necesaria para llevar a cabo la anodización por cronoamperometría podría potencialmente dañar equipos como el potenciostato CHInstruments.

2.8. Crecimiento de los óxidos de wolframio mediante las metodologías seleccionadas

2.8.1. Monitoreo del electrodo de referencia ER $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ Usando FcMeOH como referencia interna

Con el fin de evaluar la estabilidad de la referencia de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$, utilizada para este trabajo experimental, se calibró el electrodo de referencia utilizando ferroceno metanol (denotado más adelante como FcMeOH) en una disolución de concentración $C=5.12 \times 10^{-4}$ mol/L, referencia interna, más perclorato de litio $C=5 \times 10^{-2}$ mol/L. La calibración de la referencia se llevó a cabo mediante la realización de voltamperogramas cíclicos a distintas velocidades de barrido. Para llevar a cabo este experimento, se utilizó el siguiente arreglo de electrodos y equipo.

Equipo: CH Instruments modelo 920C, con el software CHI versión 13.11

Celda:

ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$.

ET: Pt^0 (CH instruments, $d=2\text{mm}$)

EA: Pt^0

Disolución FcMeOH $C_0=5.12 \times 10^{-4}$ mol/L + LiClO_4 $C_0=5 \times 10^{-2}$ mol/L.

Para el protocolo se realizaron una serie de voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido (0.025V/s, 0.05V/s, 0.1V/s, 0.25V/s, 0.5V/s y 1V/s), seguido de agitar la disolución durante un minuto entre cada CV (voltamperometría cíclica, por sus siglas en inglés) realizada con una compensación de caída óhmica del 95% del valor de la resistencia de la disolución de FcMeOH. La resistencia de la disolución fue determinada previamente por espectroscopía de impedancia electroquímica. A partir de los voltamperogramas realizados se

obtuvieron los valores de potencial y corriente de pico anódico (E_{pa} e i_{pa} , respectivamente), y el potencial y corriente de pico catódico (E_{pc} e i_{pc} , respectivamente). Las técnicas de voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica fueron realizadas con el equipo CH Instruments (920C) y el software CHI versión 13.11.

2.8.2. Resultados obtenidos del monitoreo de la referencia

Obtención del potencial de media onda de FcMeOH

A partir de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica, se obtuvo un valor de resistencia de la disolución promedio de 524.6Ω , por lo que se utilizó un valor de 498Ω de compensación de caída óhmica para realizar los experimentos de voltamperometría cíclica, que corresponde al 95% del valor de la resistencia de la disolución. Cabe decir que los voltamperogramas corresponden al par redox FcMeOH/FcMeOH⁺.

En la Figura 42 se muestran los voltamperogramas obtenidos para el par redox FcMeOH/FcMeOH⁺ a las distintas velocidades ya mencionadas. En estos, se puede observar un punto isoeléctrico en $E=0.56V$ vs. ER Ag⁰|AgCl_(s), el cual se presenta durante el barrido de inversión en todas las voltamperometrías realizadas, lo que demuestra que los voltamperogramas cíclicos obtenidos para este experimento fueron compensados de manera adecuada.

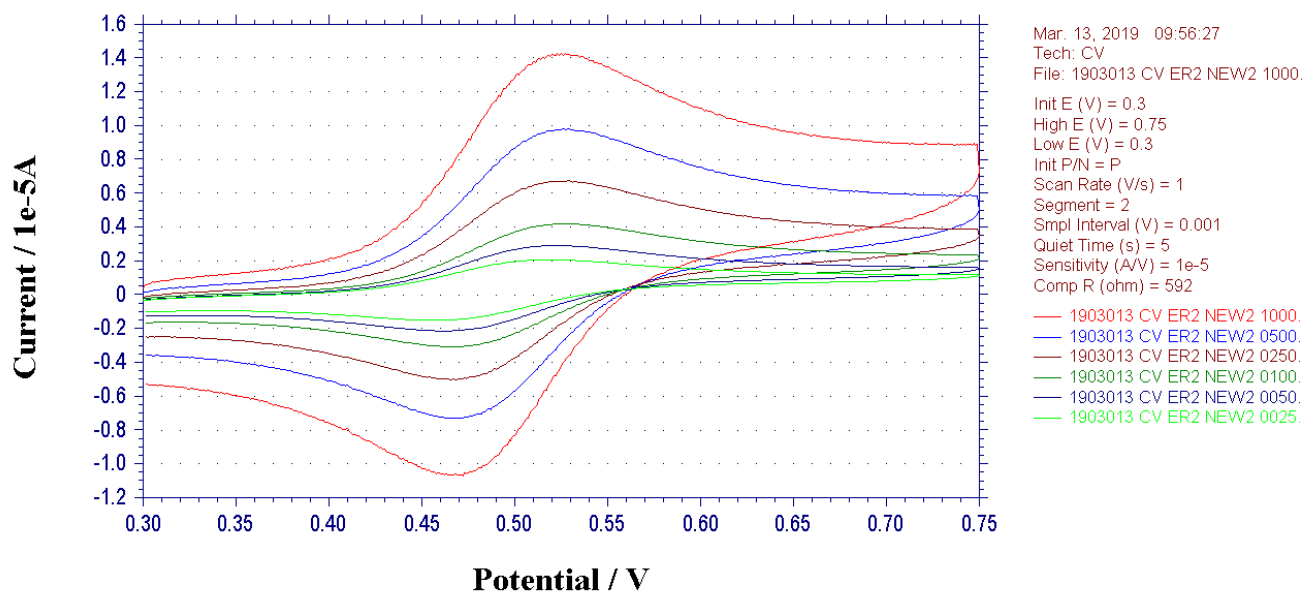


Figura 42. Voltamperogramas obtenidos para el electrodo ER $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ a distintas velocidades de barrido en una disolución de FcMeOH $C=5 \times 10^{-4}$ mol/L + LiClO_4 $C=5 \times 10^{-2}$ mol/L. Para este experimento, se utilizó el siguiente arreglo de electrodos: ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$ ET: Pt^0 disco; EA: Pt^0 . Realizado el 13/03/19.

A partir de los voltamperogramas cíclicos obtenidos del experimento, se registraron los datos de potencial de pico anódico y catódico (E_{pa} y E_{pc} , respectivamente) así como los datos de corriente de pico anódico y catódico (i_{pa} e i_{pc} , respectivamente). Con los valores adecuados de corriente de pico se alimentó la ecuación de Randles-Ševčík, mostrada en la ecuación (9), y se obtuvieron las gráficas mostradas en la Figura 43. A partir de estos datos es posible determinar el coeficiente de difusión de la especie ferroceno metanol, D_{Ox} , y del ferrocinio metanol, D_{Red} .

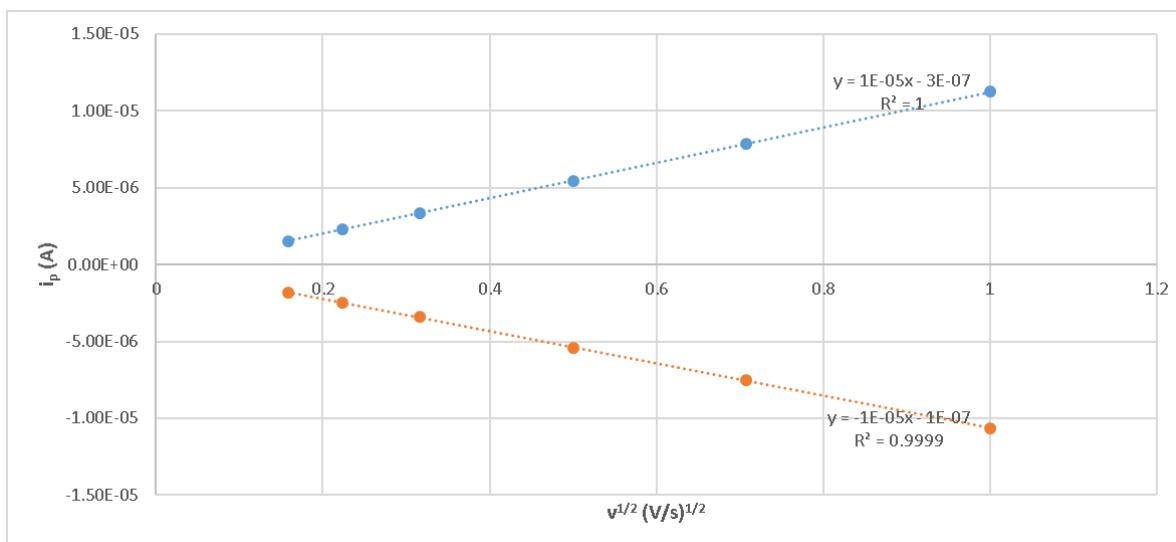


Figura 43. Gráficos de i_{pa} (A) vs. $v^{1/2}$ (V/s)^{1/2} e i_{pc} (A) vs. $v^{1/2}$ (V/s)^{1/2} obtenidas con los datos experimentales, utilizando la ecuación de Randles-Ševčík, ecuación (9).

A partir de las pendientes obtenidas mediante el método de mínimos cuadrados y con la ecuación de Randles-Ševčík, obtenemos los coeficientes D_{Red} y D_{Ox} .

$$D_{Red} = 8.9602 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

$$D_{Ox} = 8.5476 \times 10^{-5} \text{ (cm}^2/\text{s)}$$

Finalmente tenemos que el cociente de estos dos valores es cercano a la unidad, como se muestra en la ecuación (22).

$$\frac{D_{Red}}{D_{Ox}} = 1.0483 \quad (22)$$

Debe considerarse que, para un sistema reversible, el cociente de los coeficientes de difusión debe ser cercano a uno. Este valor se puede sustituir en la ecuación (10), considerando que el potencial $E^\circ_{FcMeOH/FcMeOH^+} = 0.154\text{V}$ vs. E.N.H.²⁶. Así, se obtiene que el potencial de media onda determinado experimentalmente, como se muestra en la ecuación (23)

$$E_{1/2} = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{D_{Red}}{D_{Ox}}\right) = 0.15521\text{V} \quad (23)$$

El cual tiene una diferencia de 0.0012V con respecto al valor del potencial normal condicional, cantidad que no resulta de gran significancia, por lo que se considera que el proceso es reversible para el par redox $FcMeOH/FcMeOH^+$.

A partir del experimento realizado se evaluó la estabilidad del electrodo de referencia $\text{Ag}^0|\text{AgCl(s)}$ mediante la determinación de los coeficientes de difusión del par redox $\text{FcMeOH}/\text{FcMeOH}^+$, cuyo proceso redox es reversible en disolución acuosa bajo las condiciones experimentales abordadas en este trabajo, por lo que podemos considerar el uso de este compuesto de referencia extratermodinámica para evaluar la posible deriva de potencial en el electrodo de referencia utilizado.

Finalmente, a partir del potencial normal del par, $E^{\circ}_{\text{FcMeOH}/\text{FcMeOH}^+}=0.154\text{V}$, se determinó el potencial del electrodo de referencia vs ENH. Este valor fue de $E_{\text{Ag}|\text{AgCl(s)}}=-0.341\text{V}$.

Se realizó un segundo monitoreo de la referencia en el cual se obtuvo $E_{\text{Ag}|\text{AgCl(s)}}=-0.220\text{V}$. Donde se determinó el potencial normal de par $\text{FcMeOH}/\text{FcMeOH}^+$ con un valor de $E^{\circ}_{\text{FcMeOH}/\text{FcMeOH}^+}=0.155\text{V}$. Por lo tanto, el potencial del electrodo de referencia vs ENH promedio obtenido fue de $E_{\text{Ag}|\text{AgCl(s)}}=-0.280\text{V}$, presentando una deriva de potencial de -1mV/día durante un periodo de tiempo de 71 días.

2.9. Crecimiento de óxidos de wolframio en electrodos de botón

A partir de los resultados obtenidos de los electrodos de disco, se seleccionaron las condiciones óptimas para la oxidación electroquímica de los electrodos de wolframio con forma de botón en los medios ácido (H_2SO_4 $C_0=2\text{mol/L}$) y básico (NaOH $C_0=0.1\text{mol/L}$ + Na_2SO_4 $C_0=0.025\text{mol/L}$) seleccionados. Las condiciones elegidas para la oxidación de los electrodos se detallan en la Tabla 10, donde también se describe de forma general el método de oxidación por exposición a la flama. Además, con el fin de demostrar el efecto de los métodos de oxidación utilizados en su sensibilidad como electrodos de pH, se utilizó un grupo de electrodos de botón cuya función es servir de blanco y grupo control. A estos electrodos de botón no se les aplicó ningún tipo de tratamiento de oxidación y se mantuvieron limpios y lijados. En la Tabla 10 también se indican las etiquetas del par de electrodos utilizados para cada método y los blancos.

Tabla 10. Resumen de técnicas seleccionadas para la oxidación de los electrodos de wolframio con forma de botón utilizados en este trabajo experimental.

Medio	Etiqueta de electrodos	observaciones
Ácido	B8A, B9A.	Anodización en una disolución H ₂ SO ₄ 2M, mediante la técnica de cronoamperometría, utilizando un dispositivo MIMP a un potencial seleccionado de 3.04V vs. ER.
Básico	B4B, B6B.	Anodización en una disolución NaOH 0.1M+Na ₂ SO ₄ 0.025M mediante la técnica de cronoamperometría, utilizando un dispositivo MIMP a un potencial seleccionado de 0.333V vs. ER.
Oxidación por flama	B1F, B2F.	Oxidación del metal mediante la exposición a una flama de butano aire, por un tiempo de 3 minutos.
Sin tratamiento	C1, C2.	Electrodos sin tratamiento que se utilizaran como grupo control comparativo a las demás técnicas.

El procedimiento para realizar cada una de estas técnicas se detalla a continuación.

2.9.1. Oxidación de electrodos de botón en medio ácido y básico

2.9.1.1. Monitoreo de los medios de anodización en el equipo MIMP

Con el fin de corroborar que el MIMP puede trabajar con las disoluciones empleada al potencial seleccionado, se llevó a cabo una cronoamperometría de monitoreo potenciométrico, que nos permitió determinar el dominio de electroactividad que el MIMP y la celda soportan, utilizando las disoluciones de electrólisis.

Previamente, el equipo MIMP fue calibrado utilizando una resistencia de referencia de 10⁴Ω.

Para llevar a cabo el monitoreo de las disoluciones, se construyó el sistema mostrado en la Figura 44 (a), utilizando dos multímetros marca Steren® (MUL-600) conectados al MIMP, para registrar de corriente y potencial; así como un cargador de 5V como fuente de alimentación del MIMP. Además, el MIMP se conectó a los electrodos de referencia (Ag⁰|AgCl_(s)), trabajo (W⁰ con geometría de disco, d=1mm) y auxiliar (Pt⁰), como se muestra en la Figura 44 (b). Este sistema se utilizó con un electrodo de W⁰ de disco, cuya superficie del metal este completamente lijada, y la disolución H₂SO₄ C₀=2mol/L. Se realizaron registros de corriente y diferencia de potencial en intervalos de 100mV, con intervalos de 10s entre cada lectura, desde

el valor mínimo que permitiera la resistencia del MIMP hasta su valor máximo permitido. Al finalizar, se agito la disolución durante 1 min y se invirtió la conexión de la fuente de alimentación, para así realizar las lecturas en el dominio catódico, siguiendo el mismo procedimiento.

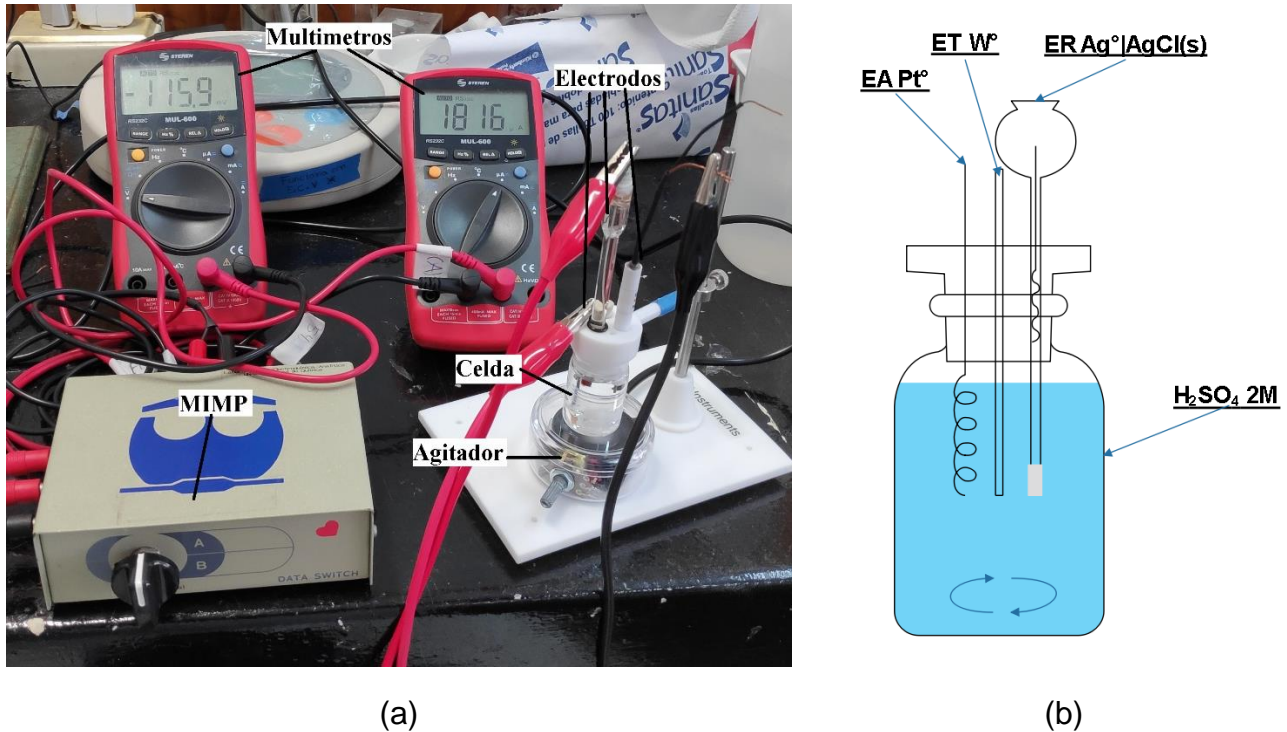


Figura 44. (a) Sistema empleado en los monitoreos de las disoluciones de H₂SO₄ C₀=2mol/L (medio ácido) y NaOH C₀=0.1mol/L + Na₂SO₄ C₀=0.025mol/L (medio básico), así como las posteriores anodizaciones de los electrodos de botón en estos medios. (b) Esquematación de la celda potenciométrica con los electrodos utilizados.

2.9.1.2. Resultados monitoreo de disoluciones

Con los datos obtenidos, se realizó el grafico mostrado en la Figura 45. Con este experimento se pretendía determinar si existen procesos de oxidación electroquímica asociados con la disolución de trabajo utilizada, los cuales, en caso de presentarse, se identificarían mediante cambios en la corriente medida a una diferencia de potencial dado.

Tal como se muestra en la Figura 45, el MIMP mantuvo una corriente estable a un valor mínimo de -1.7μA y llego hasta un valor máximo de 2.2μA en un intervalo de potencial comprendido entre -0.35V y 5.21V. Con base en estos resultados, se concluyó que es posible trabajar con el MIMP para llevar a cabo la anodización de los electrodos de botón al potencial seleccionado

de acuerdo con las condiciones descritas en la Tabla 10, utilizando una disolución H_2SO_4 $C_0=2\text{mol/L}$.

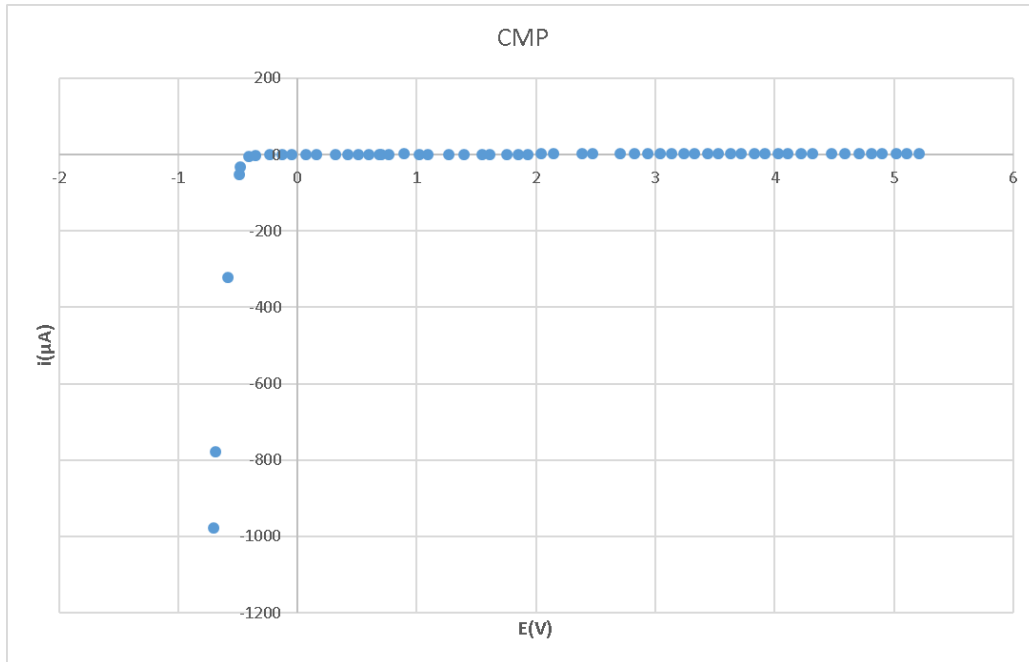


Figura 45. Cronoamperograma de monitoreo potenciométrico realizado para la disolución H_2SO_4 2M con el MIMP. Se utilizó el arreglo de electrodos siguiente: ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: W^0 (con geometría de disco, $d=1\text{mm}$); EA: Pt^0 .

Se llevó a cabo el mismo procedimiento descrito para realizar el monitoreo con la disolución de NaOH 0.1mol/L + Na_2SO_4 0.025mol/L , obteniendo el gráfico mostrado en la Figura 46. En él se pudo observar que en el intervalo de diferencia de potencial comprendido entre -1.65V y 0.395V y la corriente medida es cercana a cero, seguido de este punto, la corriente medida se incrementa hasta $166\mu\text{A}$, y este valor se mantiene constante en el intervalo de potencial comprendido entre 0.195V y 3.23V . Por lo tanto, al no observar mayores oscilaciones, se llega a la conclusión de que el MIMP puede llevar a cabo la anodización de los electrodos de botón al potencial seleccionado de acuerdo con la Tabla 10 en una disolución de NaOH 0.1mol/L + Na_2SO_4 0.025mol/L .

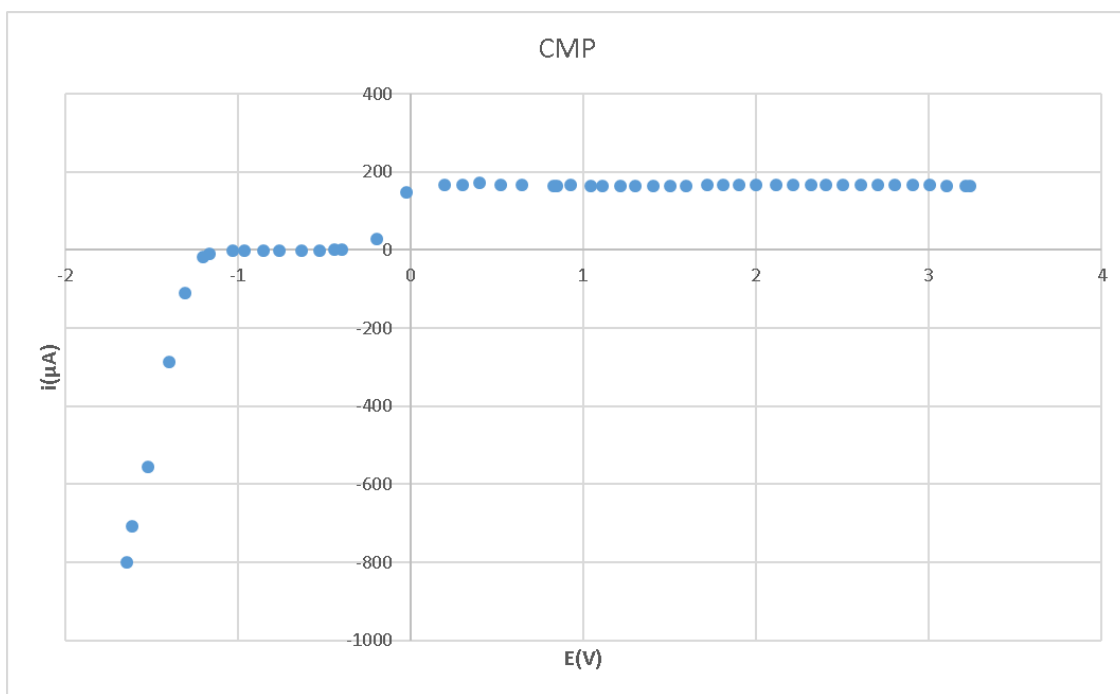


Figura 46. Cronoamperograma de monitoreo potenciométrico realizado para la disolución NaOH 0.1M + Na₂SO₄ 0.025M con el MIMP. Se utilizó el arreglo de electrodos siguiente: ER: Ag⁰|AgCl_(s); ET: W⁰ (con geometría de disco, d=1mm); EA: Pt⁰.

2.9.2. Anodización de electrodos de botón en medio ácido

Se utilizó el sistema mostrado en la Figura 44, con un arreglo de electrodos compuesto por un ER: Ag⁰|AgCl_(s); ET: W⁰ (con geometría de botón, $a=0.165\text{cm}^2$, aproximadamente, etiquetado B8A) y EA: Pt⁰. Se empleó una disolución de H₂SO₄ $C_0=2\text{mol/L}$, en una celda de 25 mL con agitación constante, y ajustando la diferencia potencial a 3.04V en el MIMP, potencial seleccionado como óptimo para la oxidación del W⁰ en medio ácido. Se llevó a cabo la anodización del electrodo de W de botón por cronoamperometría en un tiempo total de 3 horas. El tiempo asignado para realizar la cronoamperometría se determinó con base en los tiempos utilizados para llevar a cabo la oxidación de los electrodos de W⁰ con geometría de disco, y la diferencia en la superficie de estos en comparación con los electrodos de botón, vigilando que el potencial no disminuya de 3.04V. Este procedimiento se repitió con el electrodo B9A.

2.9.3. Anodización de electrodos de botón en medio básico

La anodización de los electrodos de botón etiquetados como B4B y B6B se llevó a cabo utilizando el sistema de la Figura 44 (a) y (b), utilizando la disolución de NaOH 0.1mol/L + Na₂SO₄ 0.025mol/L, de acuerdo con las condiciones establecidas en la Tabla 10 en una celda con un volumen aproximado de 25 mL.

Sin embargo, se presentaron algunas limitaciones que impidieron realizar la anodización al potencial deseado de 0.333V vs. ER. Estas limitaciones fueron dadas por el MIMP y la fuente de poder, que consistía en un cargador de celular de 5V, utilizados. Los cuales únicamente permitieron realizar la anodización de los electrodos de botón B4B y B6B a un potencial de -0.138V vs ER, alcanzando una corriente máxima de 1868 μ A.

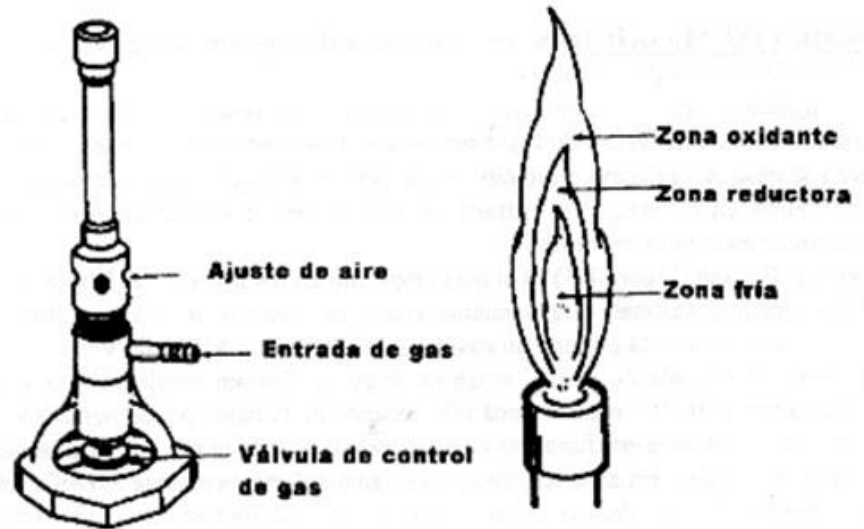
A pesar de realizar la anodización del electrodo a un potencial distinto al establecido, fue posible obtener una capa de óxidos sobre los electrodos B4B y B6B, la cual fue posible de apreciar por la formación de una capa blanquecina y opaca sobre la superficie del botón de wolframio, mediante una cronoamperometría realizada a un pulso potencial comprendido entre -0.120V y 0.138V vs ER en una disolución de NaOH 0.1mol/L + Na₂SO₄ 0.025mol/L durante un total de 20 min.

2.9.4. Oxidación de electrodos de botón por exposición a la flama

Se cortaron secciones de 2.5cm de longitud de alambre de wolframio 99.9% Aldrich[®], se pulieron con lija de agua de grano 500, 1000 y 1200 progresivamente para retirar todos los posibles óxidos y residuos orgánicos que puedan encontrarse en la superficie del metal, así como retirar los posibles defectos, como grietas y astillas, en el metal. El alambre de W⁰ limpio y lijado se expuso a una flama de butano-aire generada con ayuda de un mechero Meker-Fisher, presentado en la Figura 47 (a). La exposición se llevó a cabo dentro de la zona oxidante de la flama. En la Figura 47 (b) se muestra un esquema con las zonas oxidante y reductora de una flama, durante un tiempo de exposición total de 5min. Este procedimiento se llevó a cabo con ambas secciones de alambre de W⁰ previamente cortadas y lijadas.



(a)



(b)

Figura 47. (a) mechero Meker-Fisher utilizado para realizar la oxidación por exposición a la flama, (b) esquemas de los principales componentes de un mechero de gas, así como de las distintas zonas presentes en una flama (tomado de: <http://erickhernandez-analisiscualitativob.blogspot.com/p/practica-2-ensayo-la-perla-de-borax.html>, el día 08/08/19).

Una vez finalizado el proceso de oxidación del metal, Figura 48, se procedió a montar los alambres de wolframio en tubos de teflón llevando a cabo el procedimiento descrito en la página 52.



Figura 48. Alambres de wolframio después de la oxidación por flama. Se observa en el extremo derecho el cambio sobre la superficie del metal.

2.9.5. Caracterización de electrodos de botón

Los electrodos oxidados por los distintos métodos se caracterizaron mediante una serie de calibraciones con buffers de pH conocido, comprendidos entre 1-13, las calibraciones se realizaron a partir el día en que fueron oxidados con intervalos de 24 horas, para un total de una semana, con el fin de evaluar la sensibilidad de los electrodos a la actividad del protón solvatado en agua, así como analizar la estabilidad de su respuesta a periodos cortos y largos. Las calibraciones se llevaron a cabo por medio del registro del OCP de los electrodos de wolframio con geometría de botón ($d=1\text{mm}$, $l=5\text{mm}$), utilizando la referencia de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$, en una serie de buffers patrón de pH conocido, previamente estandarizados, de valores de pH comprendidos entre 1 y 13, detallados en la Tabla 3, durante un total de 3 min por registro con periodos mínimos de adquisición de 1 segundo. Los datos promedio de los OCP registrados se trataron mediante el método de los mínimos cuadrados, con el fin de construir las curvas de calibración asociadas a cada electrodo en cada una de las calibraciones realizadas.

2.9.5.1. Resultados de las calibraciones realizadas a electrodos B8A y B9A con geometría de botón anodizados en medio ácido (H_2SO_4 , $C_0=2\text{M}$)

En la Figura 49(a) se muestran los parámetros estadísticos m , pendientes – barras azules, y b , ordenadas al origen – barras verdes, obtenidos de las curvas de calibración realizadas para el electrodo B8A, determinados por el método de los mínimos cuadrados, mientras que en la Figura 49(b) se muestran los resultados correspondientes al electrodo WB9A. En ambos casos, se puede observar un valor máximo en la pendiente obtenida de la primera calibración de cada electrodo, la cual corresponde a la sensibilidad del electrodo a cambios de pH, este valor disminuye con el paso del tiempo hasta un valor mínimo que eventualmente se mantiene estable.

El electrodo B8A presentó una respuesta promedio de 0.046V por unidad de pH, con una desviación estándar promedio de la pendiente de 0.0025V por unidad de pH, de un total de 5 calibraciones. El electrodo B9A presentó una respuesta promedio de 0.051V por unidad de pH, con una desviación estándar promedio de la pendiente de 0.0021V por unidad de pH, de un total de 5 calibraciones. Probablemente debido a un ligero desgaste en la capa de óxidos que no presenta mayores cambios después de los dos días de fabricación.

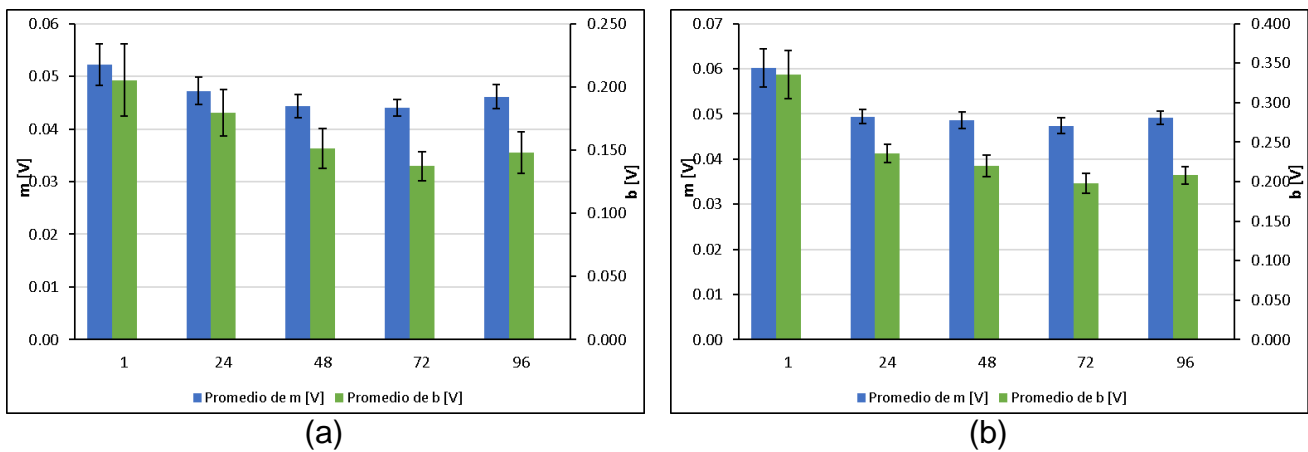


Figura 49. (a) Pendientes, azul, y ordenada al origen, verde, obtenidas de las curvas de calibración realizadas con el electrodo con geometría de botón B8A, (b) Resultados de las calibraciones realizadas correspondientes al electrodo de botón B9A.

En la Figura 50 (a) y (b) se observan los coeficientes de determinación, r^2 , y el porcentaje de error de la pendiente obtenida, $\%s_m$, para cada una de las curvas de calibración realizadas de los electrodos B8A y B9A, respectivamente. En ambas, se puede observar un aumento en la linealidad y una disminución en el error asociado a la respuesta de los electrodos, determinado por $\%s_m$, que tiende a mejorar a tiempos prolongados.

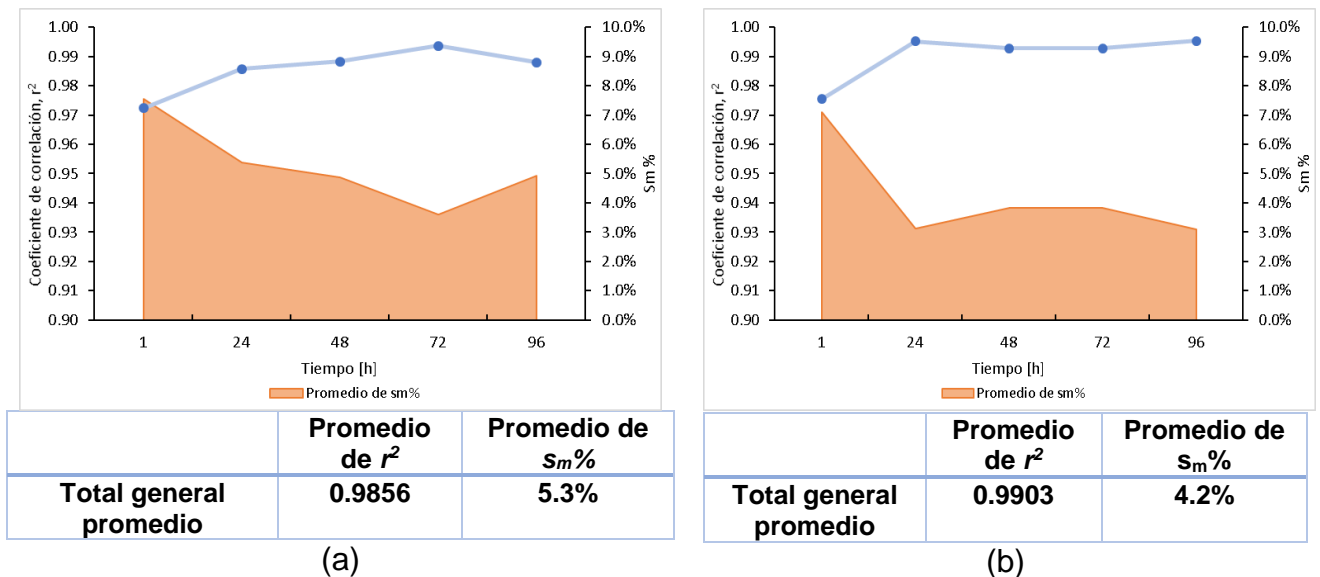


Figura 50. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente de las curvas de calibración, $s_m\%$, realizadas para los electrodos (a) B8A y (b) B9A. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja - Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración.

2.9.5.2. Resultados de las calibraciones realizadas a electrodos B4B y B6B con geometría de botón anodizados en medio básico (NaOH 0.1mol/L + Na₂SO₄ 0.025mol/L)

En la Figura 51(a) se muestran los resultados de los parámetros de pendiente, azul, y ordenada al origen, verde, correspondientes a las calibraciones realizadas al electrodo B4B, determinados con el método de los mínimos cuadrados. En la Figura 51(b) se muestran los resultados correspondientes al electrodo B6B. Los resultados de las curvas de calibración realizadas a ambos electrodos presentan una respuesta a los cambios de pH que permanece constante ante una serie de cuatro calibraciones realizadas en el transcurso de una semana. Los resultados obtenidos para estos electrodos presentan una buena estabilidad y repetibilidad en comparación con los electrodos anodizados en medio ácido, a pesar de tener una sensibilidad menor.

El electrodo B4B presentó una respuesta promedio de 0.045V por unidad de pH, con una desviación estándar promedio de la pendiente de 0.0019V por unidad de pH. El electrodo B6B presentó una respuesta promedio de 0.044V por unidad de pH, con una desviación estándar promedio de la pendiente de 0.0025V por unidad de pH.

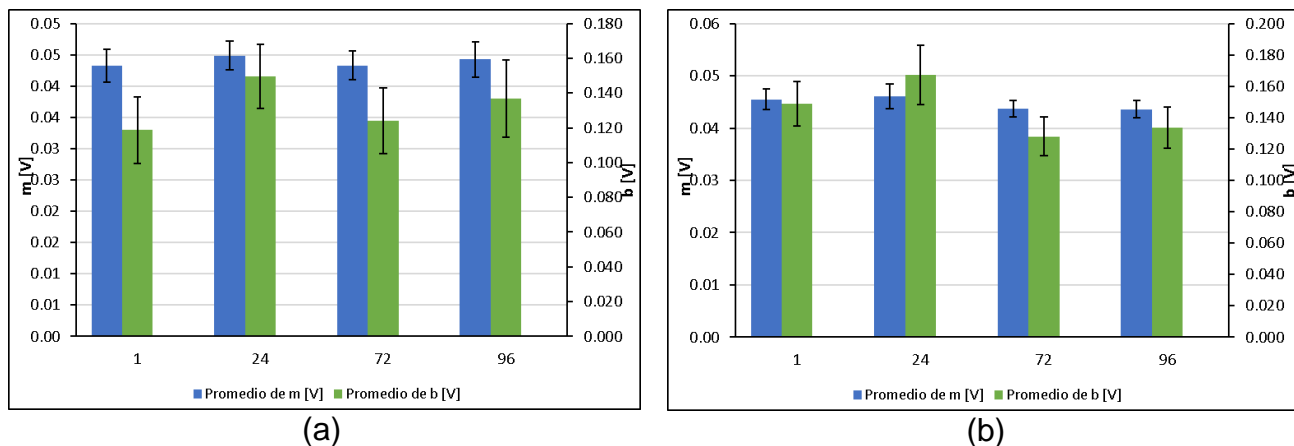


Figura 51. (a) Pendientes, azul, y ordenada al origen, verde, obtenidas de las curvas de calibración realizadas del electrodo con geometría de botón B4B, (b) Resultados de las calibraciones realizadas correspondientes con el electrodo de botón B6B.

La linealidad de las curvas de calibración, determinado por r^2 , y las incertidumbres relativas asociadas a las pendientes de las curvas de calibración realizadas, determinada por s_m , también permanecen constantes en los electrodos B4B y B6B, anodizados en medio básico, como se muestra en la Figura 52 (a) y (b), respectivamente.

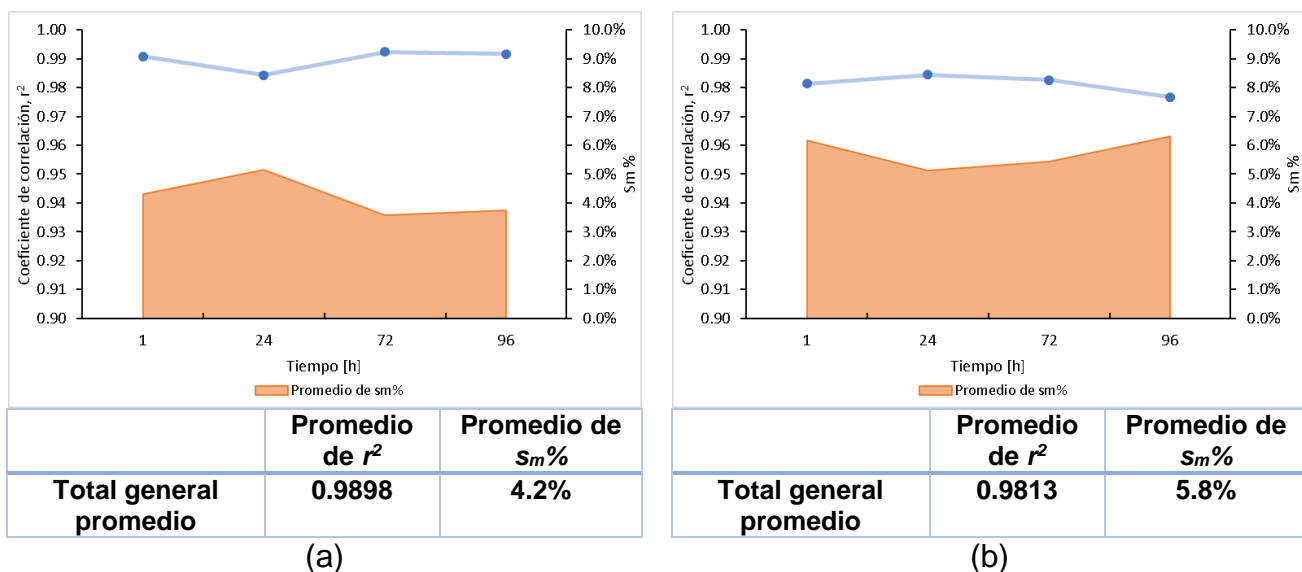


Figura 52. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente de las curvas de calibración, $S_m\%$, realizadas para los electrodos (a) B4B y (b) B6B. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración.

2.9.5.3. Resultados obtenidos para el método de oxidación por flama

En la Figura 53(a) se muestran los resultados de las pendientes, m – azul; las ordenadas al origen, b – verde, obtenidas de las curvas de calibración realizadas correspondientes al electrodo B1F; y en la Figura 53 (b) se muestran los resultados correspondientes al electrodo B2F. El electrodo B1F presentó una respuesta promedio de 0.047V por unidad de pH, con una desviación estándar promedio de la pendiente de 0.0043V por unidad de pH, de un total de cuatro calibraciones. El electrodo B2F presentó una respuesta promedio de 0.054V por unidad de pH, con una desviación estándar promedio de la pendiente de 0.0045V por unidad de pH, de un total de tres calibraciones.

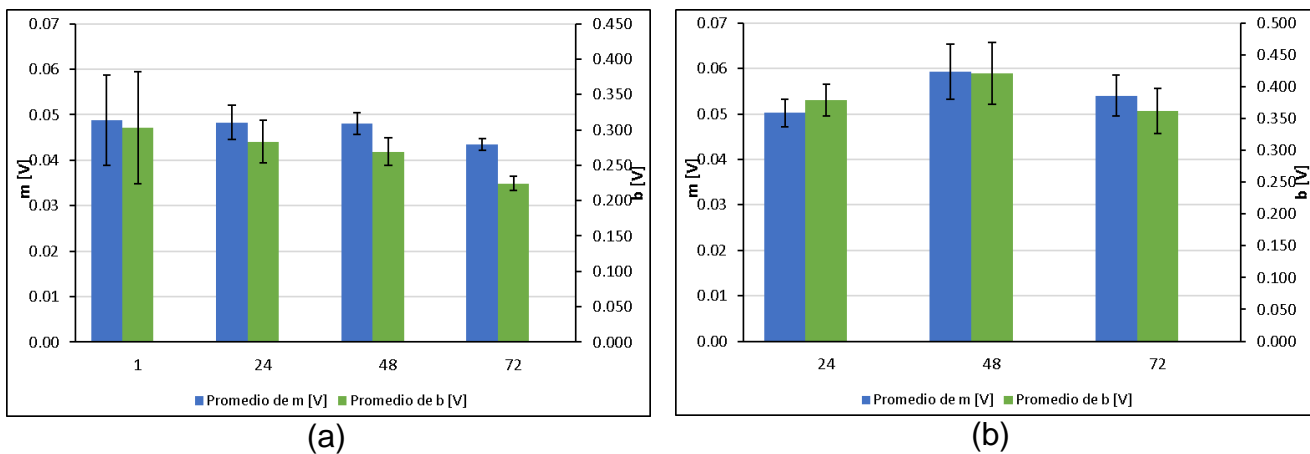


Figura 53. (a) Pendientes, azul, y ordenada al origen, verde, obtenidas de las curvas de calibración realizadas con el electrodo con geometría de botón B1F, (b) Resultados de las calibraciones realizadas correspondientes al electrodo de botón B2F.

Las respuestas para los electrodos oxidados mediante el método de la flama presentan inestabilidad a tiempos cortos y largos, presentando linealidades bajas, $r^2 < 0.99$, y errores asociados a las pendientes de las curvas de calibración realizadas altos, $\%s_m > 5\%$, como se puede observar en la Figura 54 (a) y (b) para los electrodos B1F y B2F, respectivamente. Se observa que las series se interceptan bajo el criterio arbitrario de correlaciones lineales no menores al $r^2 = 0.9$ y valores de porcentaje de desviación estándar de pendiente relativa no mayor a $\%s_m = 10\%$.

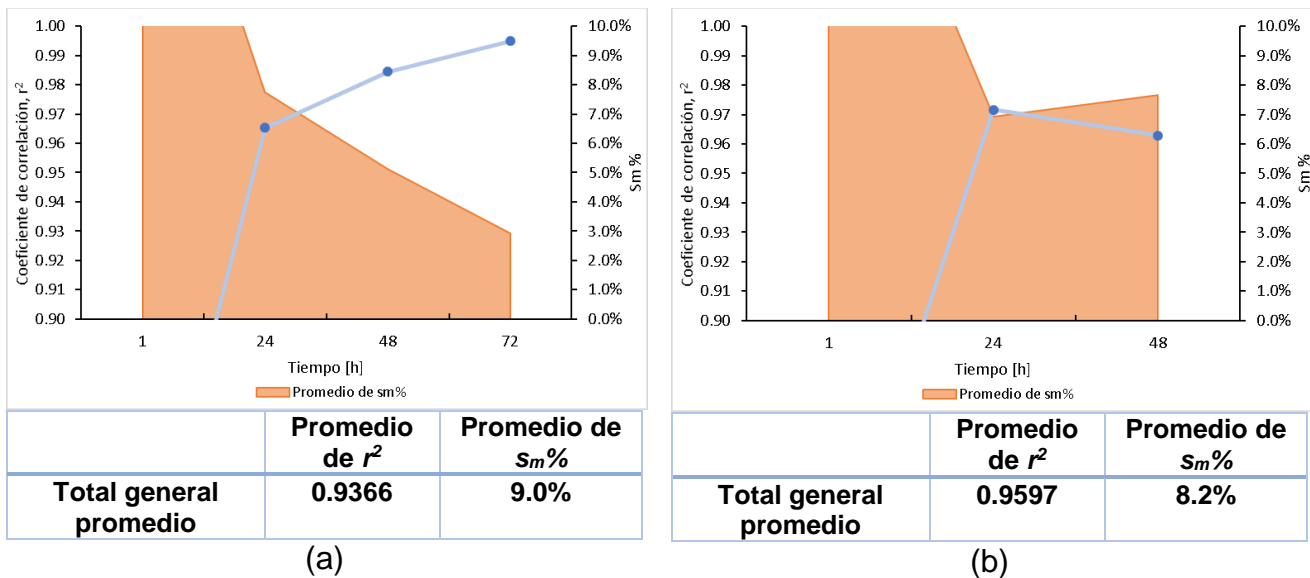


Figura 54. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente de las curvas de calibración, $s_m\%$, realizadas para los electrodos (a) B1F y (b) B2F. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración.

2.9.5.4. Resultados obtenidos de los electrodos sin tratamiento o grupo control

El objetivo de utilizar electrodos sin anodizar como blancos es el de evidenciar que si existe un efecto en el tratamiento de los electrodos de wolframio con la respuesta que estos pueden presentar al utilizarlos como sensores selectivos a la actividad del portón en disolución acuosa. Esto se advierte mediante la comparación en los resultados de las curvas de calibración realizadas a los blancos, con los resultados obtenidos de las curvas de calibración de los electrodos oxidados mediante las distintas técnicas utilizadas en este trabajo, oxidación por exposición a la flama y anodización en medios ácido y básico, presentadas anteriormente.

En la Figura 55 (a) se muestran las pendientes, m – azul; y ordenadas al origen, b – verde, determinadas por el método de lo mínimos cuadrados a partir de las curvas de calibración realizadas al electrodo C1, obtenidos de un total de cuatro calibraciones. En la Figura 55 (b) se muestran los resultados correspondientes al electrodo C2, de un total de cuatro calibraciones.

El electrodo C1 presento una respuesta promedio a la actividad del protón solvatado en agua de 0.044V por unidad de pH, con un promedio de desviación estándar de la pendiente con un valor de 0.0024V por m unidad de pH. El electrodo C2 obtuvo una respuesta promedio de 0.043V por unidad de pH con una desviación estándar promedio de 0.002V por unidad de pH.

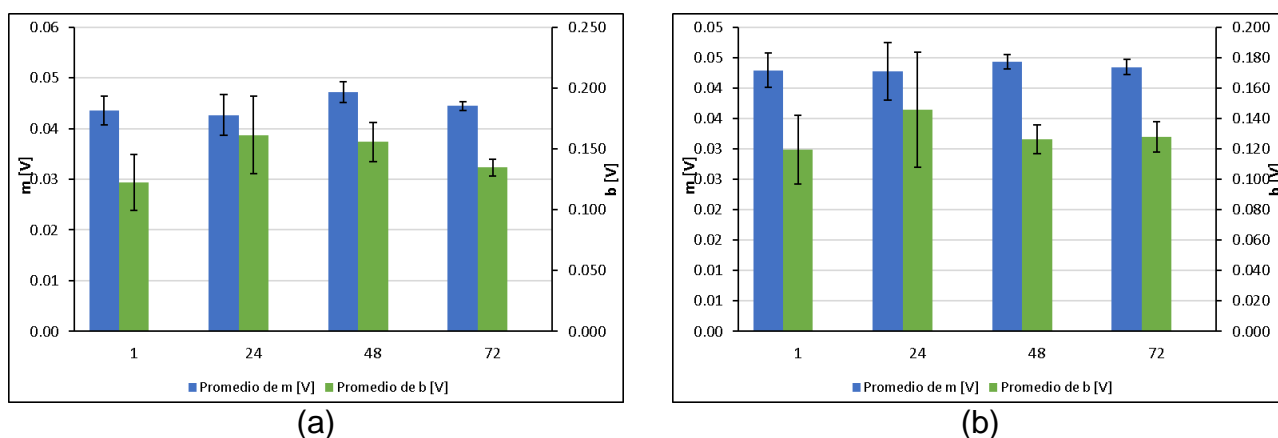


Figura 55. (a) Pendientes, azul, y ordenada al origen, verde, obtenidas de las curvas de calibración realizadas con el electrodo con geometría de botón C1, (b) Resultados de las calibraciones realizadas correspondientes al electrodo de botón C2.

Las respuestas de los electrodos C1 y C2, utilizados como blancos de reacción, presentaron errores altos en la respuesta a cambios de pH, determinado por $s_m\% > 5\%$, y linealidades bajas a tiempos cortos, $r^2 < 0.99$, como se muestra en la Figura 56 (a) y (b) respectivamente, para un total de cuatro calibraciones. Estos resultados mejoran en calibraciones posteriores, lo que se podría asociar a la oxidación natural del electrodo por exposición al ambiente y a las disoluciones buffers preparadas.

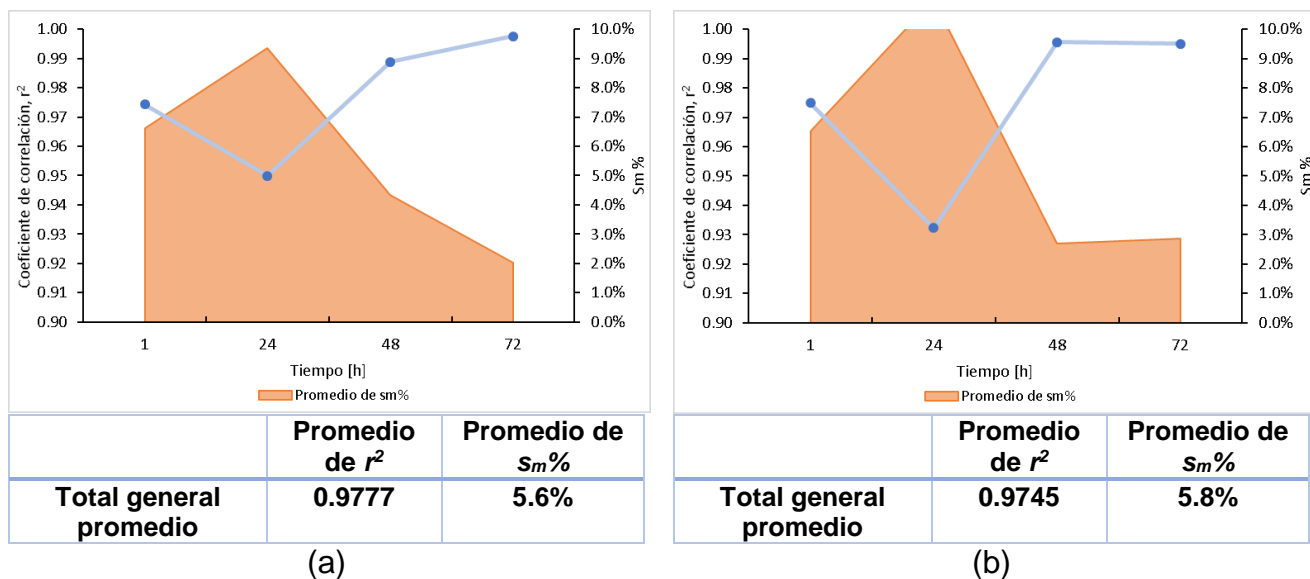


Figura 56. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente de las curvas de calibración, $s_m\%$, realizadas para los electrodos (a) C1 y (b) C2. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración.

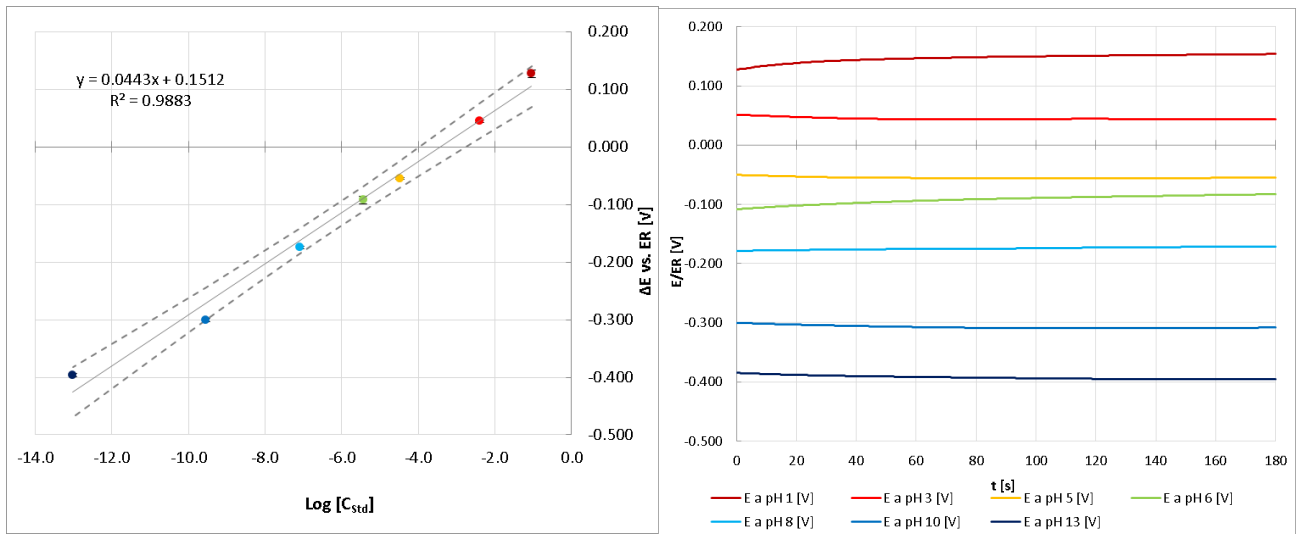
2.9.6. Comparación de métodos

A partir de los resultados obtenidos de las curvas de calibración realizadas para los distintos grupos de electrodos de wolframio con geometría de botón, oxidados mediante las distintas técnicas descritas, anodización en medio ácido o básico y oxidación por exposición a flama, así como un grupo que funcionó como grupo control de reacción, las cuales se resumen en la Tabla 11. Se pudo observar que el grupo de electrodos oxidados mediante la exposición a la flama de butano-aire, electrodos B1F y B2F, no presentan respuestas sensibles, repetibles y consistentes a lo largo del tiempo. Por otra parte, los electrodos oxidados mediante la técnica de anodización en medio ácido, B8A y B9A, y básico, B4A y B6A presentan las mejores respuestas como sensores de pH.

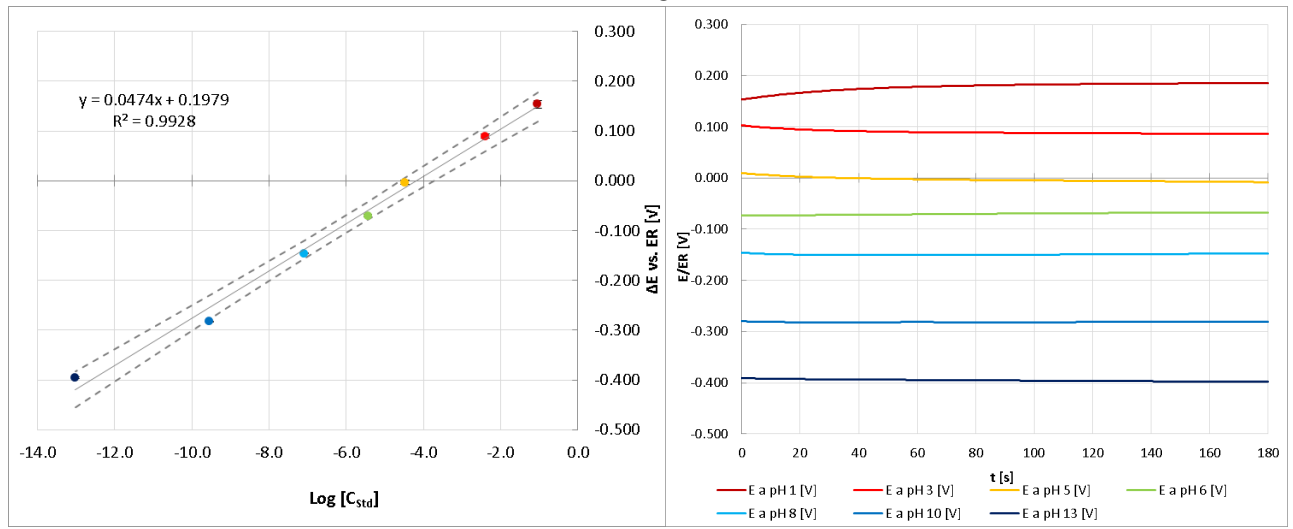
Tabla 11. Resumen de los resultados obtenidos de los electrodos de botón oxidados mediante las técnicas de anodización en medio ácido y básico, oxidación por flama y el grupo de control.

Etiqueta	Técnica de oxidación	Promedio de m [V/pH]	Promedio de s_m [V/pH]	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$	Pag
B4B	Anodización medio básico	0.0447	0.0019	0.9898	4.2%	101
B6B	Anodización medio básico	0.0439	0.0025	0.9813	5.8%	101
B8A	Anodización medio ácido	0.0467	0.0025	0.9856	5.3%	99
B9A	Anodización medio ácido	0.0509	0.0022	0.9903	4.2%	99
B1F	Oxidación por flama	0.0471	0.0043	0.9366	9.0%	102
B2F	Oxidación por flama	0.0545	0.0045	0.9597	8.2%	102
C1	Sin tratamiento	0.0444	0.0024	0.9777	5.6%	104
C2	Sin tratamiento	0.0433	0.0025	0.9745	5.8%	104

Las calibraciones realizadas, se llevaron a cabo con buffers de pH conocido los cuales se encuentran dentro del rango de 1 a 13, y en las curvas de calibración obtenidas, se puede observar una pérdida de linealidad notable en las lecturas de OCP cuando se realizan lecturas a valores de $pH > 10$. La pérdida de la tendencia lineal de los valores medidos para realizar las curvas de calibración se presenta tanto en los electrodos anodizados en medio ácido como en los anodizados en medio básico, como se observa en la Figura 57 y en la Figura 58, respectivamente, donde también se muestra la evolución del OCP medido en cada buffer patrón durante un total de 180s.

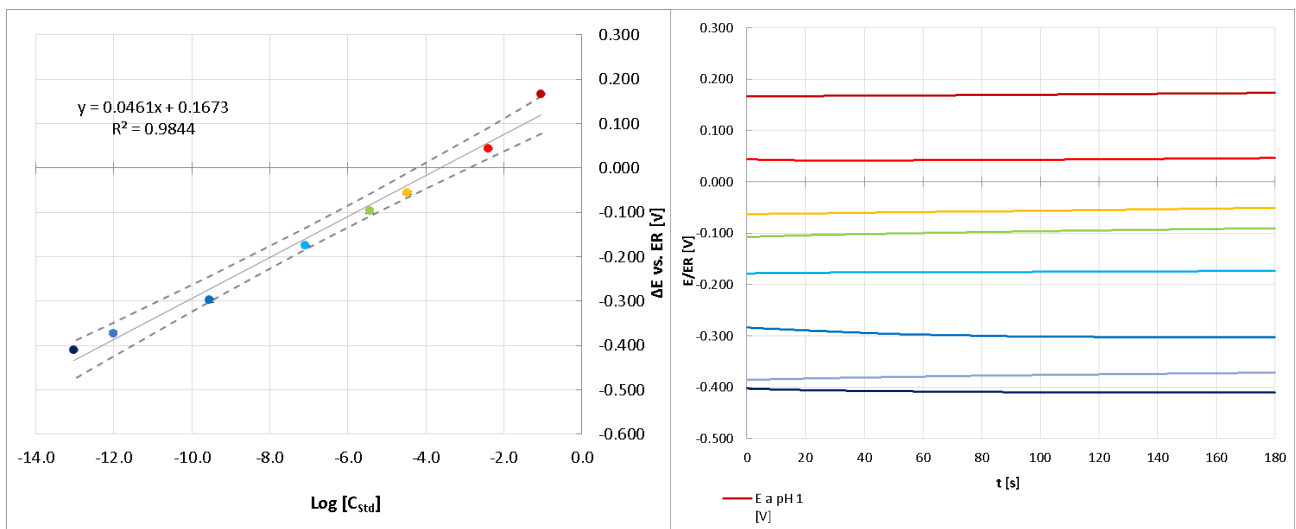


WB8A

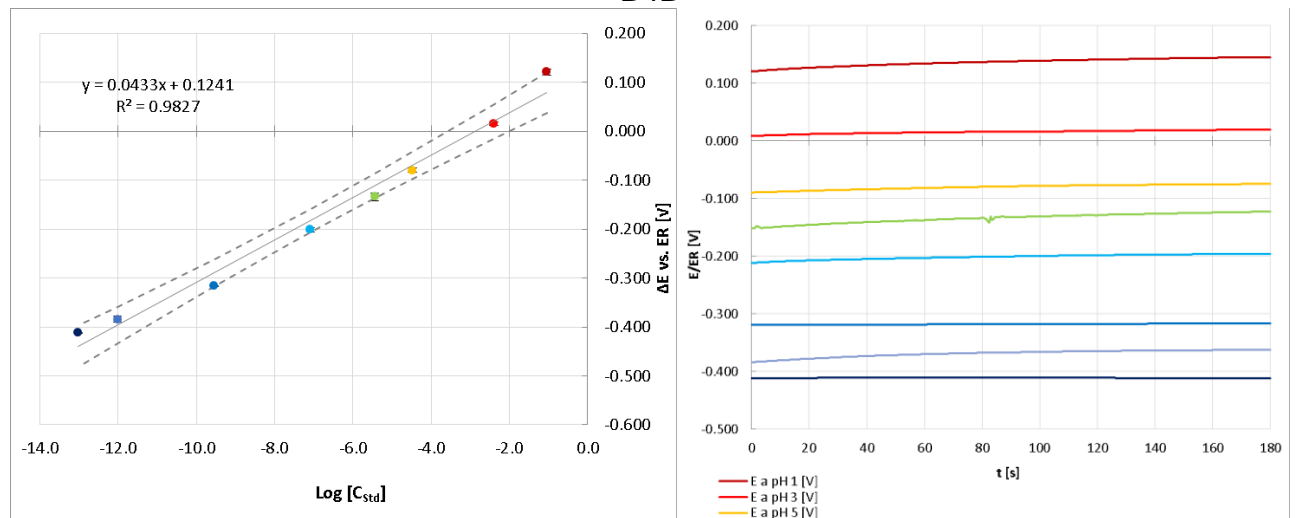


WB9A

Figura 57. Ejemplos de curvas de calibración obtenidas para los electrodos B8A y B9A, realizadas el 24/04/19 y 25/04/19, respectivamente. Utilizando ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.



B4B



B6A

Figura 58. Ejemplos de curvas de calibración obtenidas para los electrodos B4B y B6B, realizadas el 30/04/19 y 02/05/19, respectivamente. Utilizando ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

A partir de estas observaciones, se construyeron de nuevo las curvas de calibraciones correspondientes a estos electrodos, omitiendo las mediciones de OCP realizadas a valores de $\text{pH} > 10$.

En el caso de los electrodos B8A y B9A, anodizados en medio ácido, los resultados de las curvas de calibración obtenidas mejoran en cuanto a las pendientes calculadas, m , por el método de los mínimos cuadrados, como se muestra en la Figura 59 (a) y (b). El electrodo B8A presentó una respuesta promedio de 0.052V por unidad de pH, con una desviación estándar promedio de 0.0018V por unidad de pH. El electrodo B9A presentó una respuesta de 0.055V por unidad de pH con una desviación estándar promedio de 0.0017V por unidad de pH.

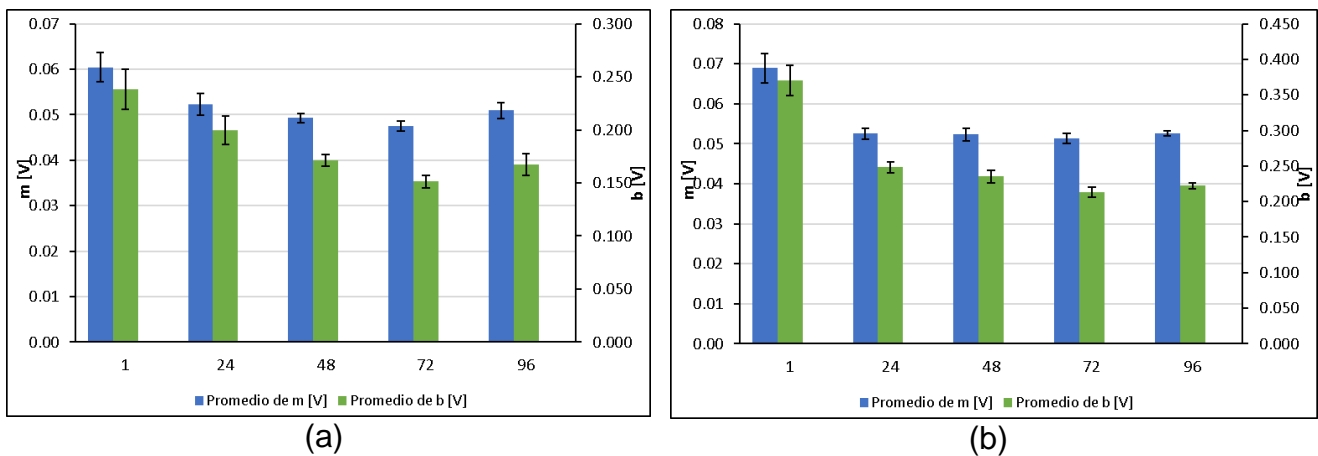


Figura 59. (a) resultados de las curvas de calibración realizadas, considerando un intervalo de pH entre 1 y 10 para el electrodo de botón B8A, (b) resultados de las calibraciones realizadas para el electrodo de botón B9A.

Cuando se considera un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10 para realizar las curvas de calibración de los electrodos B8A y B9A se observa una mejora en los coeficientes de determinación, r^2 , y una disminución en el error asociado a la respuesta del electrodo, $sm\% < 5\%$, como se muestra en la Figura 60 (a) y (b), respectivamente.

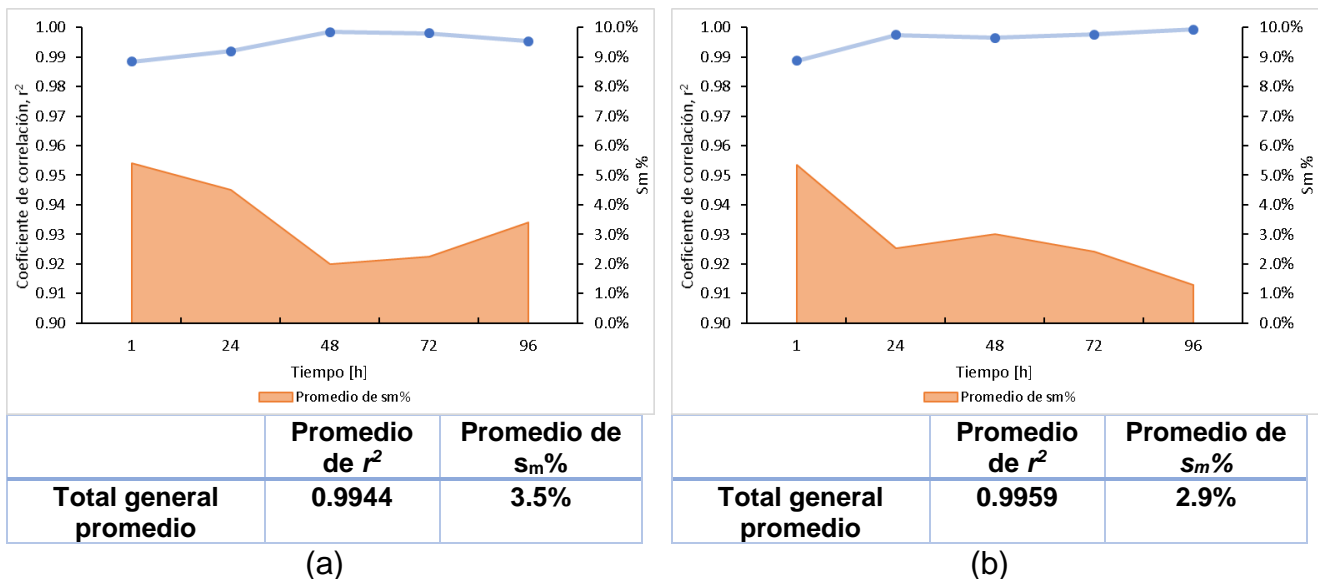


Figura 60. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos a partir de las curvas de calibración realizadas para los electrodos (a) B8A y (b) B9A considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración.

También se observa una mejora en las respuestas determinadas a partir de las curvas de calibración realizadas para los electrodos B4B y B6B, anodizados en medio básico. Como se presenta en la Figura 61(a), para el electrodo B4B, se obtuvo una pendiente promedio de 0.049V por unidad de pH, con un promedio de la desviación estándar de la pendiente con un

valor de 0.0019V por unidad de pH. Para el electrodo B6B se obtuvo una pendiente promedio de 0.051V por unidad de pH y un promedio de la desviación estándar de la pendiente con un valor de 0.0022V por unidad de pH, como se muestra en la Figura 61 (b).

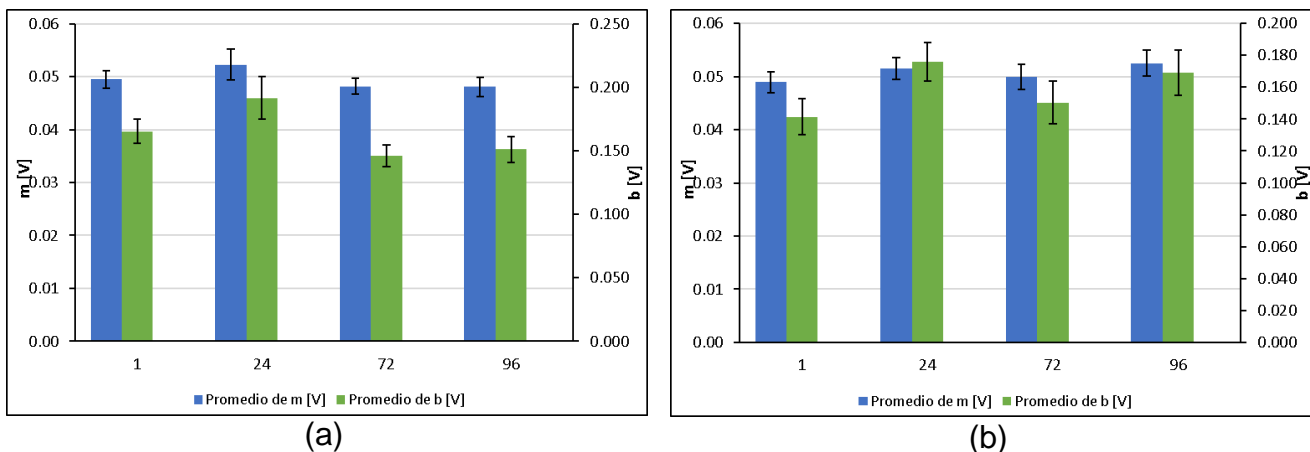


Figura 61. (a) resultados de las curvas de calibración realizadas, considerando un intervalo de pH entre 1 y 10 para el electrodo de botón B4B, (b) resultados de las calibraciones realizadas para el electrodo de botón B6B.

Los coeficientes de determinación calculados para la respuesta de ambos electrodos también se ven incrementados, como se puede observar en la Figura 62 (a) y (b), manteniéndose estables con el paso del tiempo.

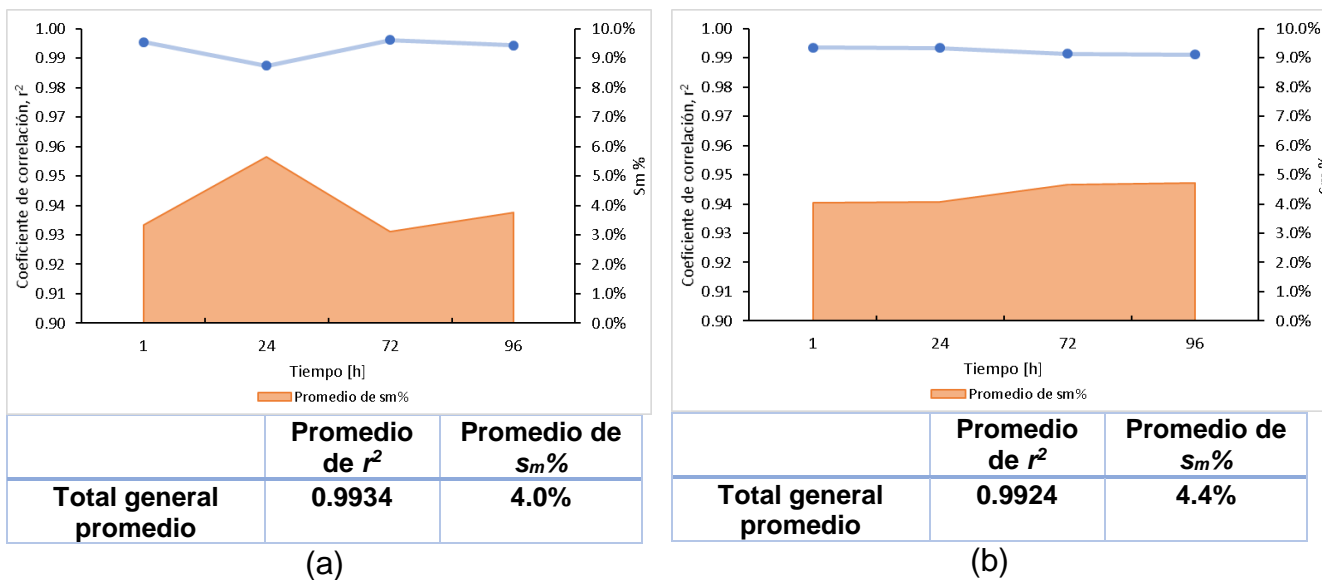


Figura 62. Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos a partir de las curvas de calibración realizadas para los electrodos (a) B4B y (b) B6B considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración.

Recopilando los resultados obtenidos a partir de las calibraciones realizadas a los grupos de electrodos anodizados en medio ácido y básico en la Tabla 12, se puede observar que ambas técnicas cumplen el objetivo de producir una capa óxidos de wolframio que permitan el empleo del electrodo como sensor de pH en disolución acuosa. Comparando los resultados obtenidos, se concluye que el electrodo que presenta una respuesta mas sensible a la actividad del protón es el electrodo B9A anodizado en medio ácido de acuerdo con las condiciones descritas en la Tabla 10, es decir, mediante una cronoamperometría realizada a un pulso de potencial de 3.04V, aproximadamente, en una disolución de H₂SO₄ C₀=2mol/L, durante un tiempo total de 3 horas.

Tabla 12. Resultados promedio de los electrodos anodizados en medio ácido y básico, considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10 para las curvas de calibración.

Etiqueta	Técnica de oxidación	Promedio de m [V/pH]	Promedio de s _m [V/pH]	Promedio de r ²	Promedio de s _m %	Pag
B4B	Anodización medio básico	0.0495	0.0020	0.9934	4.0%	101
B6B	Anodización medio básico	0.0507	0.0022	0.9924	4.4%	101
B8A	Anodización medio ácido	0.0521	0.0019	0.9944	3.5%	99
B9A	Anodización medio ácido	0.0555	0.0017	0.9959	2.9%	99

Sin embargo, es importante señalar que las primeras calibraciones realizadas a los electrodos B8A y B9A presentan una s_m%>5%, así como coeficientes de determinación r²<0.99, resultados que mejoran en calibraciones posteriores, como se muestra en la Figura 60 (a) y (b) respectivamente. En cambio, los electrodos B4B y B6B anodizados en medio básico, mantienen curvas de calibración con pendientes reproducibles tras varios procesos de calibrado, así como mantienen los valores de s_m y r², esto es especialmente apreciable en el electrodo B6B, como se muestra en la Figura 62 (b). En ambos casos, los electrodos presentan un buen comportamiento cuando se utilizan en un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, y tienden a pasivar sus respuestas en medios alcalinos de pH>10, debido a un posible cambio de especiación del WO₃ a WO₄²⁻, especie que predomina a valores de pH alcalino de acuerdo con el diagrama de Pourbaix presentado en la Figura 4.

A partir de los resultados obtenidos y de su respectivo análisis, se puede llegar a dos conclusiones:

- La técnica que permite obtener electrodos con respuestas más sensibles a tiempos largos es mediante una anodización en medio ácido en las condiciones descritas en la página 96, sin embargo, los electrodos no se comportan bien cuando se utilizan al poco tiempo de ser anodizados, presentando una respuesta poco sensible que tiende a mejorar con a periodos de tiempo largos. Esta consideración, junto con el tardado proceso de anodización constituyen las principales desventajas de la utilización de este método.
- La técnica de anodización en medio básico, de acuerdo con las condiciones descritas en la página 97, permiten obtener un electrodo que presenta una respuesta reproducible a tiempos cortos y largos de manera confiable. Esta técnica tiene las ventajas de tener un tiempo de realización más corto, 20 minutos, en comparación con la técnica de anodización en medio ácido. Sin embargo, la sensibilidad obtenida de los electrodos anodizados mediante esta técnica, determinada por la pendiente de las curvas de calibración realizadas, así como su confiabilidad y ajuste lineal, resultan menores en comparación con los resultados obtenidos de los electrodos oxidados mediante una anodización en medio ácido.

2.9.7. Recubrimientos con Nafion®

Finalmente, se evaluó el desempeño de los electrodos como sensores de pH, cuando se utiliza un recubrimiento semipermeable de Nafion® sobre las superficies anodizadas de wolframio. Este recubrimiento tiene la finalidad de proteger la superficie oxidada de los electrodos de wolframio, evitando así una alteración en su superficie consecuencia de la exposición a los medios acuosos, sin perjudicar su respuesta de estos como sensores de pH en.

Se recubrió la superficie de un grupo seleccionado de electrodos de botón con una disolución 1% de Nafion® en THF, preparada a partir de una disolución de Nafion Fluka $p \geq 95\%$. El recubrimiento se realizó con el objetivo de proteger la superficie del electrodo de wolframio con forma de botón, previamente anodizado, sin afectar su respuesta a la actividad el protón solvatado en agua.

El procedimiento consistió en colocar, con ayuda de una pipeta beral, una gota de la disolución de Nafion® al 1% directamente sobre la superficie de los electrodos de wolframio con forma de botón, asegurando que la gota cubra completamente su superficie. Éstos se dejaron secar durante una hora y tras este lapso se aplicó una nueva capa de Nafion® en los electrodos de botón. Finalmente, se dejaron secar durante un total de 48 horas.

Pasado el tiempo de secado, se llevó a cabo una serie de calibraciones de los electrodos mediante la lectura del OCP del electrodo, utilizando una referencia de $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$, en disoluciones buffers estandarizadas y de pH conocido, descritos en la Tabla 3, para construir curvas de calibración que describan la respuesta de los electrodos a pH. Para el calibrado se emplearon los buffers de pH controlado con valores comprendidos entre 1 y 10.

Se seleccionaron los electrodos B6B y B9A, los cuales fueron previamente oxidados mediante los métodos de anodización en medio básico y ácido, respectivamente, y calibrados con buffers patrón de pH conocido. Así como otro par de electrodos de wolframio con forma de botón, con las etiquetas B5B y B7B, los cuales se oxidaron mediante la técnica de anodización en medio básico con una disolución NaOH 0.1M + Na_2SO_4 0.025M, e inmediatamente después de la anodización se recubrieron con Nafion® siguiendo el procedimiento ya descrito. Esto se realizó con el objetivo de determinar si el recubrimiento de Nafion® permite obtener una respuesta más sensible, con menor incertidumbre y una mejor tendencia lineal en las calibraciones realizadas a los electrodos anodizados en medio básico, además de determinar si este recubrimiento tiene algún efecto en la respuesta del electrodo B9A, anodizado en medio ácido.

2.9.7.1. Resultados obtenidos para las calibraciones de los electrodos de wolframio con forma de botón, B6B, B9A, B5B y B7B, con recubrimiento de Nafion®

En la Figura 63 (a) se muestran los resultados obtenidos de las curvas de calibración realizadas para el electrodo etiquetado como B6B, el cual fue previamente anodizado en medio básico y calibrado como se describió en la sección 2.9.3 (página 97), mediante un diagrama combinado de barras. Donde las barras azules indican el valor de la pendiente obtenida, m , que tiene unidades de V/pH y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la izquierda; mientras que las barras verdes indican el valor de la ordenada al origen, b , asociada a cada curva realizada y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la derecha. Ambos

parámetros determinados por el método de los mínimos cuadrados. Los resultados se obtuvieron de una serie de 5 calibraciones realizadas en intervalos de 24 horas.

En la Figura 63 (b) se muestran los coeficientes de determinación, r^2 , mostrando la amplitud de sus valores en el eje de la izquierda; así como se muestra el $s_m\%$ correspondiente a las pendientes realizadas en cada calibración, mostrando la amplitud de sus valores en el eje de la derecha.

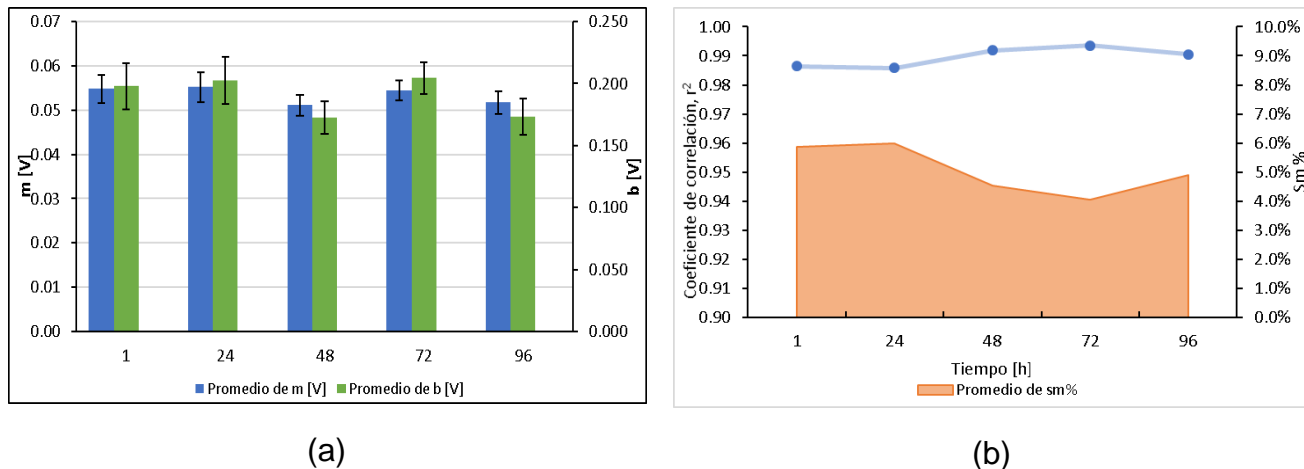


Figura 63, (a) Resultados de m , pendiente – azul, y b , ordenada al origen – verde, obtenidos de las curvas de calibración realizadas, considerando un intervalo de pH entre 1 y 10, para el electrodo de botón B6B (b) Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos a partir de las curvas de calibración realizadas para el electrodo B6B considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración.

Los resultados obtenidos de las calibraciones del electrodo B6B tras recubrirlo con Nafion® presentan un promedio de la pendiente obtenida con un valor de 0.0534V/pH, lo cual implica una mejor respuesta promedio en comparación con el promedio de 0.0507V/pH obtenido de las calibraciones realizadas al electrodo B6B anodizado en medio básico y sin ningún recubrimiento. Sin embargo, la incertidumbre relativa asociada a la pendiente, determinada por el promedio de s_m , presenta un valor promedio de 0.0022, que corresponde a un 5.1% del valor de la pendiente, así como presentar un coeficiente de determinación promedio de 0.9896, como se muestra en la Tabla 13. Estos parámetros obtenidos de s_m y r^2 comprometen la confiabilidad de los datos, al presentar incertidumbres mayores al 5% y ajustes poco lineales en comparación con los resultados obtenidos para el electrodo B6B sin ningún recubrimiento, como se muestra en la Tabla 13.

Tabla 13. Resultados promedio obtenidos de las calibraciones realizadas al electrodo B6B anodizado en medio básico y recubierto con Nafion®.

Recubrimiento con Nafion®	Promedio de m [V/pH]	Promedio de s_m [V]	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$
Sí	0.0534	0.0027	0.9896	5.1%
No	0.0507	0.0022	0.9924	4.4%

En el caso de las calibraciones realizadas a electrodos de wolframio de botón con etiqueta B5B y B7B, los cuales fueron anodizados en medio básico seguido de la aplicación del recubrimiento de Nafion®, se presentaron los resultados siguientes.

El electrodo de wolframio de botón etiquetado B5B, presentó un promedio en la respuesta del electrodo a cambios de pH con un valor de 0.056V/pH, con un promedio en la desviación estándar de la pendiente con un valor de 0.0022V/pH, como se muestra en la Figura 64 (a). Además, las curvas de calibración presentaron coeficientes de determinación $r^2 > 0.99$ a partir de la segunda calibración realizada, así como un promedio de $s_m\% = 4\%$, datos obtenidos de un total de cinco calibraciones llevadas a cabo en intervalos de 24 horas, por lo que el electrodo se comporta bien y resulta confiable para realizar medidas de pH en disolución acuosa en el intervalo de pH comprendido entre 1 y 10.

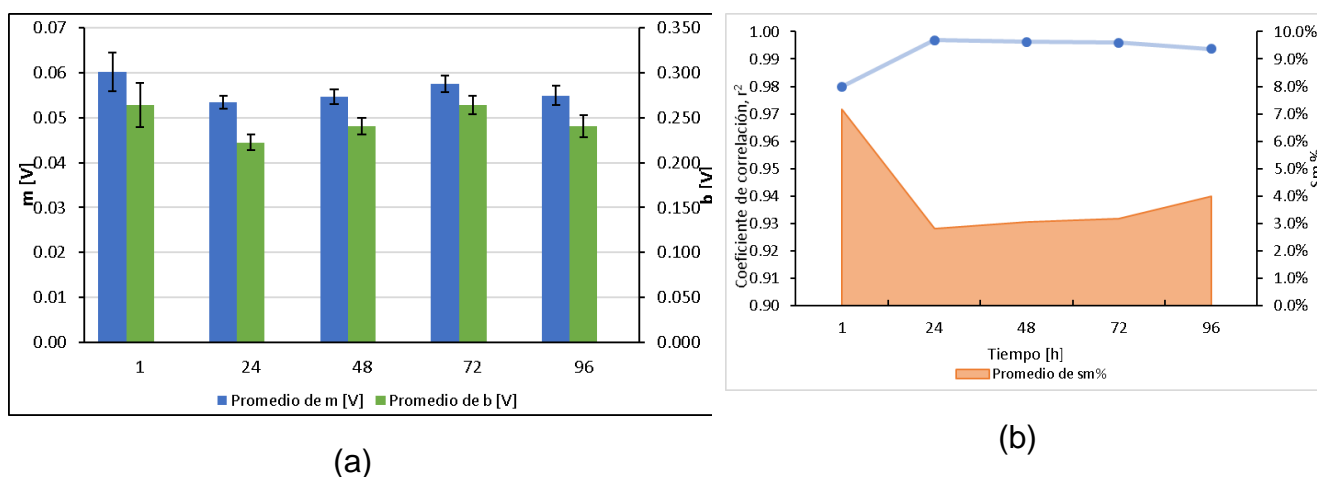


Figura 64. (a) resultados de m , pendiente – azul, y b , ordenada al origen – verde, obtenidos de las curvas de calibración realizadas, considerando un intervalo de pH entre 1 y 10, para el electrodo de botón B5B (b) Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos a partir de las curvas de calibración realizadas para el electrodo B5B considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración.

El electrodo de wolframio de botón con la etiqueta B7B, presentó un promedio en la respuesta promedio de 0.054V/pH, con un promedio de la desviación estándar de la pendiente de las

curvas de calibración realizadas con un valor de 0.0020V por unidad de pH, como se muestra en la Figura 65 (a). Las curvas de calibración realizadas presentaron una $r^2 > 0.99$ a partir de la segunda calibración, así como un promedio de $s_m\% = 3.8\%$, como se observa en la Figura 65 (b). A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que el electrodo se comporta bien y resulta confiable para realizar mediciones de pH en disolución acuosa a mediano y largo plazo en un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10.

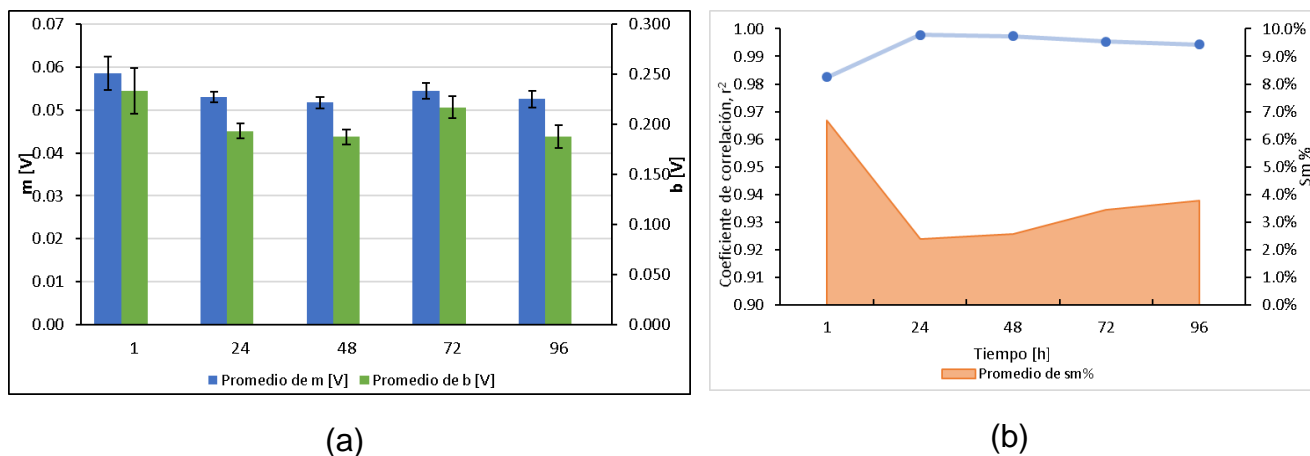


Figura 65. (a) resultados de m , pendiente – azul, y b , ordenada al origen – verde, obtenidos de las curvas de calibración realizadas, considerando un intervalo de pH entre 1 y 10, para el electrodo de botón B7B (b) Coeficientes de determinación, r^2 , y porcentaje de desviación estándar de la pendiente con respecto a la pendiente obtenidos a partir de las curvas de calibración realizadas para el electrodo B7B considerando un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10. Azul - Coeficientes de determinación obtenidos en las calibraciones. Naranja – Desviación estándar de las pendientes obtenidas en cada calibración.

Finalmente, en la Figura 66 (a) se presentan los resultados obtenidos de las curvas de calibración correspondientes al electrodo de wolframio con forma de botón etiquetado como B9A, mediante un diagrama combinado de barras. Donde las barras azules indican el valor de la pendiente obtenida, m , que tiene unidades de V/pH y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la izquierda; mientras que las barras verdes indican el valor de la ordenada al origen, b , asociada a cada curva realizada y la amplitud de sus valores aparecen en el eje vertical de la derecha. Ambos parámetros determinados por el método de los mínimos cuadrados. Este electrodo fue anodizado previamente en medio ácido y calibrado mediante una serie de calibraciones con buffers patrón para evaluar su respuesta. Posteriormente fue recubierto con Nafion® y se evaluó de nuevo su respuesta mediante calibraciones con buffers de pH controlado con valores comprendidos entre 1 y 10. Los resultados obtenidos corresponden a un total de 5 calibraciones llevadas a cabo en intervalos de 24 horas.

En la Figura 66 (b) se muestran los coeficientes de determinación, r^2 , mostrando la amplitud de sus valores en el eje de la izquierda; así como se muestra el $s_m\%$ correspondiente a las pendientes realizadas en cada calibración, mostrando la amplitud de sus valores en el eje de la derecha.

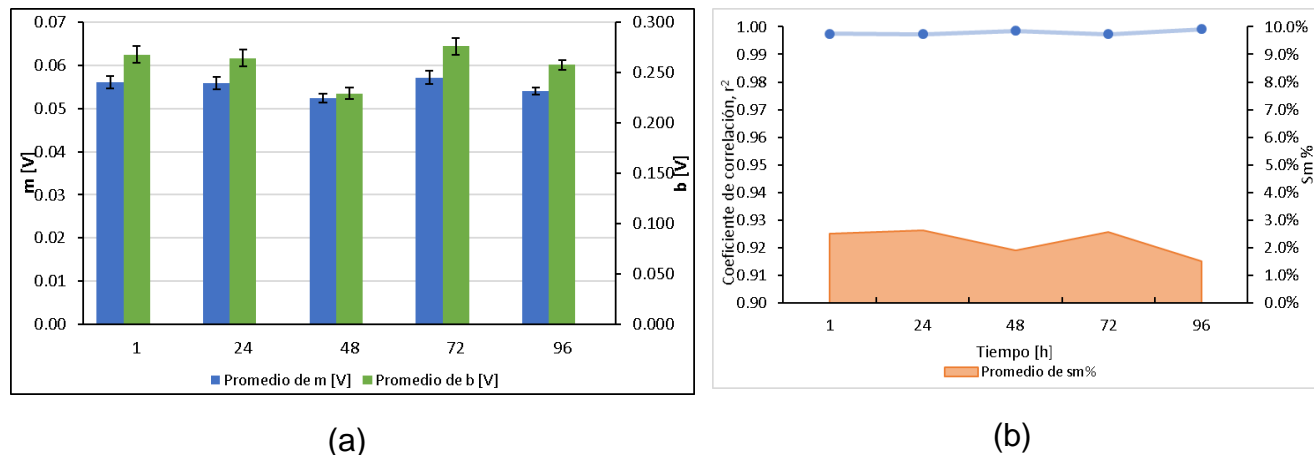


Figura 66. (a) Pendientes obtenidos de las curvas de calibración realizadas para el electrodo WB9A (b) Azul - coeficientes de determinación obtenidos de las curvas de calibración del electrodo B9A, naranja - porcentaje de la desviación estándar con respecto a la pendiente obtenida para cada curva de calibración.

Los resultados obtenidos de las calibraciones realizadas al electrodo con etiqueta B9A presentan un promedio en la pendiente obtenida de 0.055V/pH, valor que se mantiene prácticamente constante con los resultados obtenidos de las calibraciones del electrodo B9A realizadas antes de realizar el recubrimiento con Nafion®. En la Tabla 14 se presenta una comparativa de los promedios en las pendientes promedio obtenidas de las curvas de calibración realizadas para el electrodo B9A con el recubrimiento de Nafion® y sin él. Además, los resultados obtenidos del electrodo B9A con recubrimiento de Nafion® presentan un coeficiente de determinación promedio de 0.9979, así como un promedio en la incertidumbre relativa a la pendiente con un valor de 0.0012V/pH, que corresponde a un 2.2% del valor promedio obtenido de la pendiente. Los resultados obtenidos de las calibraciones realizadas al electrodo B9A recubierto con Nafion® presentan una mejora con respecto al electrodo sin recubrimiento, en lo que respecta a la tendencia lineal de las curvas de calibración, determinadas por r^2 , así como en la disminución de la incertidumbre relativa promedio, determinada por s_m . Por lo tanto, las determinaciones de pH realizadas con este electrodo resultan confiables cuando se trabaje dentro del intervalo de pH comprendido entre 1 y 10.

Tabla 14. Resultados promedio obtenidos de las calibraciones realizadas al electrodo B9A, anodizado en medio ácido y recubierto con Nafion®.

Recubrimiento con Nafion®	Promedio de m [V/pH]	Promedio de s_m [V/pH]	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$
Sí	0.05515	0.0012	0.9979	2.2%
No	0.05554	0.0017	0.9959	2.9%

2.10. Análisis y discusión final de resultados

En la Tabla 15 se presentan los electrodos que presentaron mejor comportamiento como electrodos selectivos de pH, lo que se evidencia en el valor promedio de las pendientes obtenidas de las curvas de calibración realizadas con buffers de pH controlado con valores comprendidos entre 1 y 10. Además, en la misma tabla se presentan las incertidumbres relativas promedio asociadas a la pendiente, determinadas por la desviación estándar de la pendiente (s_m), el ajuste lineal promedio de las curvas realizadas para cada electrodo, determinado por el coeficiente de determinación (r^2).

Tabla 15. Recopilación de los mejores resultados obtenidos de los electrodos de wolframio con geometría de botón. Se detalla la etiqueta, técnica de oxidación, si presenta recubrimiento de Nafion®, así como los parámetros promedio de interés obtenidos de las curvas de calibración realizadas para cada uno.

Etiqueta	Técnica de oxidación	Recub. de Nafion®	Promedio de m [V/pH]	Promedio de s_m [V/pH]	Promedio de r^2	Promedio de $s_m\%$	Pag
B6B	Anodización medio básico	No	0.0507	0.0022	0.9924	4.4%	101
B9A	Anodización medio ácido	Sí	0.0551	0.0012	0.9979	2.2%	117
B5B	Anodización medio básico	Sí	0.0562	0.0023	0.9925	4.0%	115
B7B	Anodización medio básico	Sí	0.0541	0.0021	0.9934	3.8%	116

Se puede observar en la Tabla 15 que los mejores resultados se obtienen por medio de anodizaciones en medio ácido y básico. En lo que respecta al método de oxidación de electrodos de wolframio por exposición a la flama de butano-aire, este resulta en una metodología no recomendable para realizar el crecimiento de óxidos en el metal debido a que no existe un control sobre el medio de reacción. Esta falta de control puede permitir la formación de distintos óxidos sobre la superficie del wolframio, lo que resulta en una respuesta del electrodo poco sensible e inconsistente al paso del tiempo como indicador de pH, como se muestra en la Tabla 11. Los resultados obtenidos de las curvas de calibración realizadas a los

electrodos de wolframio C1 y C2, utilizados como grupo de control y los cuales se muestran en la Tabla 11, permiten concluir que es necesario llevar a cabo un proceso previo de oxidación sobre la superficie del electrodo de wolframio para poder utilizarlos como sensores de pH.

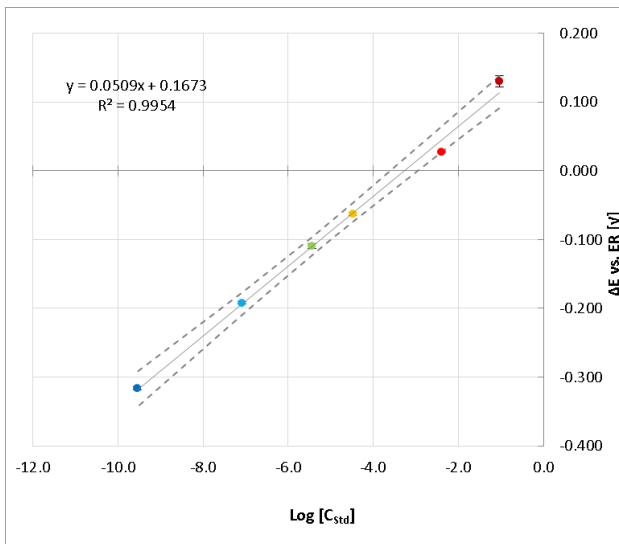
A partir de los resultados mostrados en la Tabla 15 es posible llegar a dos conclusiones:

- La técnica que permite obtener un electrodo de wolframio a base de la interfase $W^0|WO_3$ y presente una respuesta óptima y confiable como sensor selectivo a la actividad del protón en disolución acuosa, es mediante la anodización en medio ácido. Ya que los resultados obtenidos de los electrodos oxidados mediante esta técnica presentan una respuesta sensible, con un promedio obtenido de 0.0551V/pH en las pendientes de las curvas de calibración realizadas, y su sensibilidad al pH se mantiene en periodos de tiempo largos, la cual se mantiene aún con un recubrimiento de Nafion[®] en la superficie del electrodo. Además, la respuesta del electrodo con recubrimiento presenta una incertidumbre relativa de 0.0012V/pH, que corresponde al 2.2% del valor del promedio de las pendientes obtenidas, así como un ajuste lineal con un $r^2 > 0.99$. Estos resultados indican que el electrodo se comporta bien como sensor de pH y las determinaciones de pH realizadas con este tienen una confiabilidad aceptable.
- La técnica de anodización en medio básico permite producir una capa de óxidos sobre la superficie del wolframio los cuales presentan una sensibilidad promedio de 0.0507V/pH con una incertidumbre promedio relativa de 0.0022V/pH, que corresponde a un 4.4% del valor promedio de la pendiente, así como una $r^2 > 0.99$. Estos resultados se obtuvieron con el electrodo sin recubrimiento de Nafion[®], y resultan en un buen comportamiento del electrodo. La respuesta del electrodo como sensor de pH puede mejorarse si se recubre con Nafion[®] de manera inmediata tras ser anodizado en medio básico. En este caso, se logró obtener una sensibilidad promedio de 0.0562V/pH, con una incertidumbre relativa promedio de 0.0023, que corresponde al 4% del valor de la pendiente, así como una $r^2 > 0.99$.

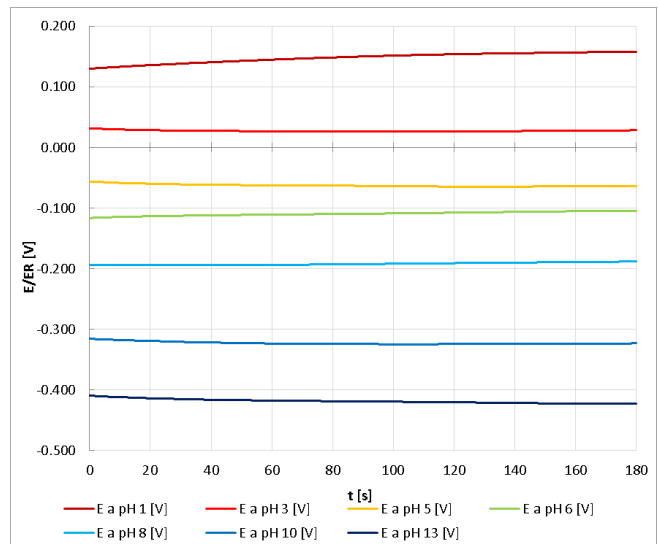
La reducción del intervalo de pH de 1 – 13 a 1 - 10, considerado para las calibraciones realizadas de los electrodos de wolframio de botón, se realizó debido a la respuesta pasivada obtenida de las lecturas de OCP en el buffer patrón con valor de pH=13, compuesto principalmente de una disolución de NaOH $C_0=0.1\text{ mol/L}$. Se obtuvieron resultados similares en

lecturas de OCP con un buffer patrón de pH=12, compuesto principalmente de una disolución de NaOH $C_0=0.01\text{ mol/L}$, donde se observó una lectura menor a la esperada, lo que implica un efecto de pasivación en el electrodo. Una posible explicación para este efecto es el cambio de especiación del óxido WO_3 a WO_4^{2-} , especie cuya formación se presenta y predomina a valores de pH mayores a 7, de acuerdo con el diagrama E vs pH del W presentado en la Figura 4.

Durante el análisis de las curvas de calibración realizadas para los electrodos de wolframio de botón se observó que las lecturas de OCP realizadas con el buffer patrón compuesto de ácido cítrico y citrato di ácido, con un valor de pH=2.4, presentaban un valor promedio menor al esperado. Un claro ejemplo de lo anterior dicho se muestra en la Figura 67 (a) para una curva de calibración realizada al electrodo de botón B8A, en la Figura 67 (b) se muestra que el OCP medido se mantiene constante durante los 3 minutos de captura de datos. En la Figura 68 (a) se observa este mismo efecto para una curva de calibración realizada al electrodo B9A sin ningún recubrimiento, a pesar de presentar un mejor ajuste lineal y las lecturas de potencial se mantienen constantes durante los 3 minutos de captura de datos, como se muestra en la Figura 68 (b). Este efecto puede deberse a la formación de complejos del wolframio con el citrato, los cuales puedan pasivar la respuesta de los óxidos al protón en disolución acuosa. A pesar de no estar reportadas las constantes formación de complejos de wolframio con citrato,²⁷ no se descarta que estos puedan producirse.

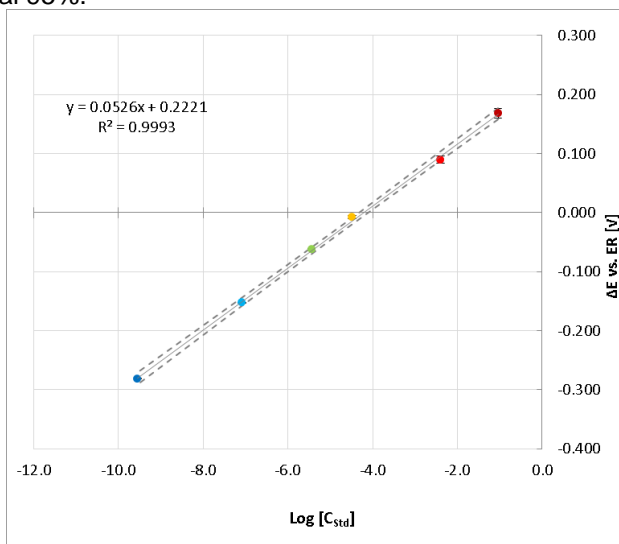


(a)

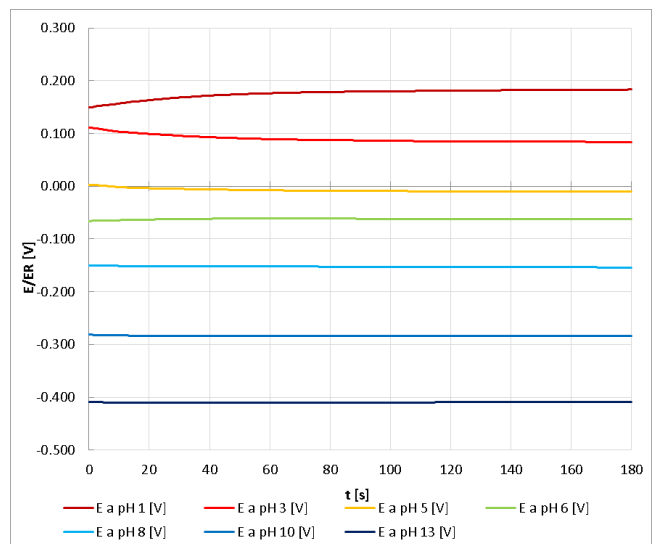


(b)

Figura 67. (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo B8A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 10 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 26/04/19. Se utilizo ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: B8A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.



(a)



(b)

Figura 68 (a) Ejemplo de curva de calibrado realizada para el electrodo B9A con buffers de pH controlados de valores comprendidos entre 1 y 10 (b) Evolución de los OCP medidos en cada buffer utilizado durante 3 minutos. Realizada el 26/04/19. Se utilizo ER: $\text{Ag}^0|\text{AgCl}_{(s)}$; ET: B9A. Se presentan sus cinturones de confianza al 95%.

Se ha reportado en trabajos previos el uso de electrodos de wolframio como sensores de pH, en la Tabla 16 se presentan algunos de los resultados reportados para las sensibilidades obtenidas de electrodos de wolframio anodizados en medio ácido y básico.

Tabla 16. Resultados reportados en la literatura sobre el uso de electrodos de wolframio a base de la interfase W|WO_{3(s)} oxidados mediante anodización electroquímica en medio ácido o básico.

Autores	Sensibilidad [V/pH]	Intervalo de pH	r²	Metodología	Ref.
Yamamoto y colab.	0.053	1 - 12	0.999	voltamperometría cíclica de 20 ciclos en un intervalo de 1 - 2V vs SCE, en una disolución de H ₂ SO ₄ C ₀ =2mol/L.	³
Pašti y colab.	0.049 ± 0.0023	3 - 11	0.99	voltamperometría cíclica de 20 ciclos en un intervalo de 1 - 2V vs SCE, en una disolución de H ₂ SO ₄ C ₀ =0.1mol/L.	²
Pašti y colab.	0.042 ± 0.003	3 - 11	0.98	voltamperometría cíclica de 20 ciclos en un intervalo de 0.5 - 1.5V vs SCE, en una disolución de KOH C ₀ =0.1mol/L.	²
Wen y colab.	0.0568	4 - 9.18	0.996	Voltamperometría cíclica de 20 ciclos en un intervalo de 1 a 2V vs SCE, en una disolución de H ₂ SO ₄ C ₀ =0.1mol/L.	²⁸
Fenster y colab.	0.0611	3 - 6	-	Voltamperometría cíclica de 20 ciclos en un intervalo de 1 a 2V vs SCE, en una disolución de H ₂ SO ₄ C ₀ =0.1mol/L.	²⁹

Además de los resultados presentados en la Tabla 16, Wen y colaboradores²⁸ reportan sensibilidades de 0.0519V/pH para electrodos de wolframio sin oxidar. Este resultado resulta de interés porque es similar a la sensibilidad de 0.0507V/pH determinada para el electrodo B6B anodizado en medio básico, como se muestra en la Tabla 15. Además, también se observa que las sensibilidades más bajas se obtienen de los electrodos de wolframio anodizados en medio básico, como se muestra en la Tabla 16.

De acuerdo con los trabajos de Tuvic y colab.,²¹ y Anik y colab.,^{30 31} la anodización en medio básico del wolframio produce WO₄²⁻ en disolución, por lo que la superficie de wolframio trabajado en estas condiciones se encontraría libre de óxidos y, por lo tanto, presentará una respuesta menos sensible a la actividad del protón, en comparación con un electrodo de wolframio anodizado en medio ácido. Esto coincide con los resultados obtenidos experimentalmente para los electrodos de botón sin recubrimiento de Nafion®, donde los electrodos anodizados en medio ácido presentaron una respuesta más sensible en comparación con los electrodos anodizados en medio básico.

Las discrepancias de los resultados experimentales obtenidos con respecto a los reportados en la literatura pueden deberse a dos factores. El primero podría ser debido a los distintos intervalos de pH considerados para realizar las curvas de calibración de los electrodos. El segundo factor puede ser debido a la temperatura de trabajo, Wen y colaboradores han

reportado una dependencia de la pendiente obtenida con la temperatura de $0.00321\text{V}/^\circ\text{C}$ en electrodos anodizados en medio ácido.²⁸ Además, los trabajos realizados por Wen y colab.,²⁸ y Yamamoto y colab.³ concluyen que las lecturas de OCP realizadas con electrodos a base de $\text{W}^0|\text{WO}_{3(\text{s})}$ no se ven afectadas por la presencia de interferentes como Na^+ y K^+ en el medio, estos resultados podrían corroborarse en trabajos posteriores

Ejemplos prácticos

El empleo de electrodos a base de la interfase $W^0|WO_{3(s)}$ como sensores de pH presenta ventajas como son su robustez, bajo coste de fabricación, así como no ver afectada su sensibilidad por iones interferentes como Na^+ o K^+ . A partir de esas características, se proponen los siguientes ejemplos prácticos para aplicación de estos electrodos:

- Sensores de pH para la determinación de acidez en muestras lácteas: de acuerdo con el trabajo de tesis de Gutiérrez Núñez, D. V.²⁴ las determinaciones del nivel de acidez en muestras lácteas resultan confiables con electrodos a base de la interfase $W^0|WO_{3(s)}$, debido a su alta selectividad al protón en disolución acuosa y a la poca interferencia de iones, como el Na^+ o K^+ presentes en este medio, en las lecturas de potencial realizadas con estos electrodos. Finalmente, a pesar de que la superficie de los electrodos de wolframio pueda contaminarse al utilizarse en muestras lácteas, esta puede ser fácilmente pulida y anodizada nuevamente para generar la capa de óxidos deseada, así como es posible recubrir el electrodo con Nafión® para dar mayor protección al electrodo sin afectar en su sensibilidad y selectividad.
- Empleo como electrodo indicador en valoraciones ácido-base: una correcta calibración de electrodos de wolframio a base de la interfase $W^0|WO_{3(s)}$ y la aplicación de recubrimientos de Nafión® sobre su superficie, puede permitir su aplicación en el estudio de curvas de titulación ácido base, debido a que podría realizar lecturas de pH más precisas a valores de pH alcalinos al utilizar titulantes como lo son el NaOH, donde el ion Na^+ puede interferir en las lecturas realizadas con electrodos de vidrio convencionales.

Conclusiones

En este trabajo experimental, se llevó a cabo una comparación de distintos métodos reportados en la literatura para la oxidación de electrodos de W^0 , cuyo trióxido (WO_3) se ha reportado que presenta una respuesta selectiva al protón solvatado en disolución acuosa, proponiéndolo como una alternativa de electrodo selectivo de pH que sea robusta, barata de fabricar y cuya respuesta no se ve afectada por iones interferentes como Na^+ y K^+ .

En total se compararon tres técnicas reportadas en la literatura para fabricación de electrodos a base de la interfase $W^0|WO_{3(s)}$, las cuales fueron anodización en medio ácido (compuesto por una disolución de H_2SO_4 $C_0=2mol/L$), anodización en medio básico (compuestos por una disolución de $NaOH$ $C_0=0.1mol/L$ + Na_2SO_4 $C_0=0.025mol/L$) y oxidación por exposición a una flama de butano-aire, comparando las respuestas mediante la realización de curvas de calibrado con buffers de pH controlado.

El método seleccionado como óptimo para la obtención de óxidos en la superficie de un electrodo de wolframio es mediante la anodización en medio ácido, este método permitió obtener sensibilidades de hasta $0.055V/pH$ en un intervalo de pH comprendido entre 1 y 10, presentando curvas de calibración con un ajuste lineal aceptable ($r^2>0.99$) así como incertidumbres cuyos valores no sobrepasan el 5% del valor de la pendiente, lo que indica que el electrodo se comporta bien. Esta respuesta no se ve afectada por recubrimientos de Nafión® en la superficie del electrodo.

Referencias

- 1 J. Burgot, *Ionic Equilibria in Analytical Chemistry*, Springer Science+Business Media, New York, 1st edn., 2012.
- 2 I. Pašti, T. Lazarević-Pašti and S. Mentus, *J. Electroanal. Chem.*, 2012, **665**, 83–89.
- 3 K. Yamamoto, G. Shi, T. Zhou, F. Xu, M. Zhu, M. Liu, T. Kato, J. Y. Jin and L. Jin, *Anal. Chim. Acta*, 2003, **480**, 109–117.
- 4 V. Bagotsky, *Fundamentals of Electrochemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2nd edn., 2006.
- 5 G. Ayres, *Análisis Químico Cuantitativo*, HARLA, México, D. F., 2nd edn., 1970.
- 6 A. Baeza-Reyes and A. García-Mendoza, Principios de electroquímica analítica, <http://microelectrochemalexbaeza.com>, (accessed 26 July 1BC).
- 7 C.S.I.C. and C.D.T.I., *Introducción a los sensores*, El-Museo-Universal, Madrid, 1st edn., 1987.
- 8 A. Bard, G. Inzelt and F. Scholz, *Electrochemical Dictionary*, Springer Verlag Berlin Heidelberg, Leipzig, 1st edn., 2008.
- 9 D. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*, REVERTÉ, Mexico, 3rd edn., 2007.
- 10 D. Skoog, D. West, F. Holler and S. Crouch, *Fundamentos de Química Analítica*, Thomson, Mexico, D.F., 8th edn., 2005.
- 11 A. Bard and L. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Inc, New York, 2nd edn., 2001.
- 12 Manual De Tecnologías De Medición De Concentración De Gases Y Material Particulado En Chimeneas Y Atmósfera. Parte 11, <https://estrucplan.com.ar/producciones/contenido-tecnico/p-efluentes-liquididos-y-gaseosos/manual-de-tecnologias-de-medicion-de-concentracion-de-gases-y-material-particulado-en-chimeneas-y-atmosfera-parte-11/>, (accessed 25 July 2019).
- 13 L. Burke and D. Whelan, *J. Electroanal. Chem.*, 1982, **135**, 55–65.
- 14 P. Ortiz and M. Teijelo, *J. Electroanal. Chem.*, 1990, **287**, 369–374.
- 15 A. Fog and R. Buck, *Sensors and Actuators*, 1984, **5**, 137–146.
- 16 S. Kotrlý and L. Šůcha, *Handbook of Chemical Equilibria in Analytical Chemistry*, Chichester, 1st edn., 1985.
- 17 J. J. Lur'e, *Handbook of Analytical Chemistry*, Mir Publishers, Moscow, 2nd edn., 1978.

- 18 L. Dimitrakopoulos, T. Dimitrakopoulos, P. Alexander, D. Logic and D. Hibbert, *Anal. Commun.*, 1998, **35**, 395–398.
- 19 M. Kolar, A. Doliška, F. Švegl and K. Kalcher, *Acta Chim. Slov.*, 2010, **57**, 813–820.
- 20 G. Kelsey, *J. Electrochem. Soc.*, 1977, **124**, 814–819.
- 21 T. Tuvic, I. Pašti and S. Mentus, *J. Electroanal. Chem.*, 2011, **654**, 102–107.
- 22 P. Zanello, *Inorganic Electrochemistry: theory, practice and application*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1st edn., 2003.
- 23 D. Wackerly, W. Mendenhall III and R. Scheaffer, *Estadística Matemática con aplicaciones*, Thomson/Brooks-Cole, Ciudad de México, 7th edn., 2008.
- 24 D. Gutiérrez-Núñez, Universidad Nacional Autónoma de México, 2018.
- 25 A. Baeza-Reyes, Construcción de equipo para microanálisis electroquímico empleando materiales de bajo costo – MicroPolarógrafo de Mínima Instrumentación (MIMP III), <http://microelectrochemalexbaeza.com>, (accessed 27 August 2019).
- 26 C. Cannes, F. Kanoufi and A. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, 2003, **547**, 83–91.
- 27 A. Martell and R. Smith, *Critical Stability Constants: Second supplement (Vol. 6)*, Kluwer Academic, New York, 1st edn., 1989.
- 28 Y. Wen and X. Wang, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, **714–715**, 45–50.
- 29 C. Fenster, A. Smith, A. Abts, S. Milenkovic and A. Hassel, *Electrochem. commun.*, 2008, **10**, 1125–1128.
- 30 M. Anik and K. Osseo-Asare, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, **149**, B224–B233.
- 31 M. Anik, *Turkish J. Chem.*, 2002, **26**, 915–924.
- 32 G. Gran, *Acta Chem. Scand.*, 1950, **4**, 559–577.
- 33 G. Gran, *Analyst*, 1952, **77**, 661–671.

Anexo 1

Funciones de gran para la determinación del punto de equivalencia en las titulaciones de las disoluciones buffer empleadas. ^{32 33}

Caso 1

Estandarización de disolución buffer NaOH 0.1 M utilizando ftalato de potasio (KHBF) como patrón primario

Planteamiento de la reacción:

	KHBF	+	NaOH	⇌	KNaBF	+	H2O
Inicio	C_0V_0						
Agrego			vC_B				
Antes de la equivalencia	$C_0V_0 - vC_B$				vC_B		
Después de la equivalencia	ε		$vC_B - C_0V_0$		C_0V_0		

Planteamiento de la ecuación de Gran

Antes de la equivalencia

A partir de la constante de acidez del ftalato, se puede obtener la ecuación (24):

$$Ka_2 = 10^{-5.4} = \frac{|BF^{2-}||H^+|}{|HBF^-|} = \frac{\frac{vC_B}{v+V_0}(10^{-pH})}{\frac{C_0V_0 - vC_B}{v+V_0}} = \frac{vC_B 10^{-pH}}{C_0V_0 - vC_B} \quad (24)$$

A partir de la ecuación 1, se puede despejar $vC_B 10^{-pH}$ para así obtener una función G que depende el volumen v agregado, ecuación (25):

$$Ka_2(C_0V_0 - vC_B) = vC_B 10^{-pH}$$

$$\rightarrow v 10^{-pH} = \frac{Ka_2 C_0 V_0 - Ka_2 v C_B}{C_B} = G(v) \quad (25)$$

Después del punto de equivalencia

Después del punto de equivalencia, el pH medido es el impuesto por el NaOH en exceso que se encuentra en la disolución. Entonces, la función se escribe a partir de la definición de K_w , ecuación (26):

$$K_w = |OH^-||H^+| \quad (26)$$

Despejando $|OH^-|$ de la ecuación 3 y sustituyendo, obtenemos una función $H(v)$, ecuación (27):

$$|OH^-| = \frac{K_w}{|H^+|} = \frac{vC_B - C_0V_0}{v + V_0}$$

$$(v + V_0)10^{pH} = \frac{vC_B}{K_w} - \frac{C_0V_0}{K_w} = H(v) \quad (27)$$

Caso 2

Estandarización de una disolución de HNO_3 0.1M utilizando una disolución NaOH 0.1M.

Descripción del experimento: se agrega 1ml de disolución + 10 ml de agua en un vaso de precipitado y se titula agregando volúmenes conocidos de NaOH 0.1 M, midiendo el pH con un electrodo combinado de vidrio.

Planteamiento de la reacción:

	HNO_3	+	NaOH	\Leftrightarrow	$NaNO_3$	+	H_2O
Inicio	C_0V_0						
Agrego			vC_B				
Antes de la equivalencia	$C_0V_0 - vC_B$				vC_B		
Después de la equivalencia	ε		$vC_B - C_0V_0$		C_0V_0		

Planteamiento de la ecuación de Gran

Antes de la equivalencia

Antes del punto de equivalencia, el pH medido es impuesto por el HNO_3 presente en la disolución y va incrementando su valor a medida que se neutraliza con el NaOH agregado:

$$|H^+| = \frac{C_0V_0 - vC_B}{v + V_0 + V_{H_2O}}$$

Despejando el volumen total de la ecuación, se puede obtener una función I(v) que nos permite obtener el punto de equivalencia, ecuación (28):

$$|H^+| = 10^{-pH}(v + V_0 + V_{H_2O}) = C_0V_0 - vC_B = I(v) \quad (28)$$

Después del punto de equivalencia:

El caso es similar al descrito en el caso uno, solo que se añade el volumen de agua agregado a la disolución antes de titularla, por lo que la denotamos como H(v)', ecuación (29):

$$H(v)' = (v + V_0 + V_{H_2O})10^{pH} = \frac{vC_B}{K_w} - \frac{C_0V_0}{K_w} \quad (29)$$

Caso 3

Estandarización del buffer ácido acetado-acetato (HAc/Ac⁻) utilizando NaOH para el par ácido y HNO3 para el par básico.

Descripción: se toma una alícuota de 1ml del buffer de acetatos y se vacía en un vaso de precipitado + 10ml de agua destilada. Se titula con NaOH 0.1M y se repite la titulación, pero con HNO3 0.1M, midiendo el pH con un electrodo combinado de vidrio.

Planteamiento de la reacción con NaOH:

	HAc	+	NaOH	⇌	NaAc	+	H2O
Inicio	C_0V_0						
Agrego			vC_B				
Antes de la equivalencia	$C_0V_0 - vC_B$				vC_B		
Después de la equivalencia	ε		$vC_B - C_0V_0$		C_0V_0		

Planteamiento de la ecuación de Gran

Antes de la equivalencia

Partiendo de la constante de acides del ácido acético y considerando únicamente la presencia del HAc en la disolución, se obtiene una ecuación que es similar a la ecuación (24), ecuación (30):

$$Ka_1 = 10^{-4.76} = \frac{|Ac^-||H^+|}{|HAc|} = \frac{\frac{vC_B}{v + V_0 + V_{H_2O}}(10^{-pH})}{\frac{C_0V_0 - vC_B}{v + V_0 + V_{H_2O}}} = \frac{vC_B 10^{-pH}}{C_0V_0 - vC_B} \quad (30)$$

Por lo que la función obtenida es la misma que la ecuación (25), G(v).

$$v10^{-pH} = \frac{Ka_1 C_0 V_0 - Ka_1 v C_B}{C_B} = G(v)$$

Después del punto de equivalencia

Aquí pasa algo similar que en el caso 2. El pH es impuesto por el NaOH que se encuentra en exceso. Por lo que la función de gran para después del punto de equivalencia es la ecuación (29):

$$H(v)' = (v + V_0 + V_{H_2O})10^{pH} = \frac{vC_B}{K_W} - \frac{C_0V_0}{K_W}$$

Planteamiento de la reacción con HNO3

	Ac ⁻	+	HNO ₃	⇌	HAc
Inicio	C ₁ V ₀				
Agrego			vC _A		
Antes de la equivalencia	C ₁ V ₀ - vC _A				vC _A
Después de la equivalencia	ε		vC _A - C ₀ V ₀		C ₀ V ₀

Antes del punto de equivalencia

Considerando únicamente la presencia de Ac⁻ por simplicidad, a partir de la constante de acidez tenemos la ecuación (31):

$$Ka_1 = 10^{-4.76} = \frac{|Ac^-||H^+|}{|HAc|} = \frac{\frac{C_1V_0 - vC_A}{v + V_0 + V_{H_2O}}(10^{-pH})}{\frac{vC_A}{v + V_0 + V_{H_2O}}} = \frac{(C_1V_0 - vC_A)10^{-pH}}{vC_A} \quad (31)$$

A partir de la ecuación (31) se obtiene una función J que depende del volumen agregado (v), la cual nos permite obtener el punto de equivalencia experimental a partir de los datos de pH y volumen agregado de HNO₃, ecuación (32).

$$v10^{pH} = \frac{C_1V_0 - vC_A}{Ka_1C_A} = J(v) \quad (32)$$

Después de la equivalencia.

Después del punto de equivalencia, se supone un pH impuesto por el exceso de HNO₃, ya que es el más fuerte de los ácidos presentes en la mezcla. Por lo que se tiene, ecuación (33):

$$|H^+| = \frac{vC_A - C_1V_0}{v + V_0 + V_{H_2O}}$$
$$10^{-pH}(v + V_0 + V_{H_2O}) = vC_A - C_1V_0 = K(v) \quad (33)$$

Las ecuaciones (25) y (29) son aplicables asimismo para las estandarizaciones de los buffers de fosfatos y boratos, utilizando NaOH como titulante; mientras que las ecuaciones (32) y (33) son aplicables cuando se utiliza HNO₃.