

1  
2ej



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLAN

TRATAMIENTO QUIMICO DE UN ACERO  
INOXIDABLE PARA LA CONSTRUCCION DE UN  
ELECTRODO DE ESTADO SOLIDO SELECTIVO  
DE PROTONES

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A :

MIGUEL ANGEL CARRASCO SUAREZ



Directores de Tesis: Q.F.B. José de Jesús Pérez Saavedra  
I.Q. Jose Franco Pérez Arevalo

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1991



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 está 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.

## I N D I C E

Introducción.....	1
Capítulo 1.-Generalidades.....	4
1.1.- Medición.....	5
1.2.- Equilibrio Electroquímico.....	7
1.3.- Electrodo de Referencia.....	15
1.4.- Electrodo Indicadores.....	18
Capítulo 2.- Antecedentes.....	21
Capítulo 3.- Objetivos.....	26
Capítulo 4.-Desarrollo Experimental.....	28
Capítulo 5.-Resultados... ..	36
5.1.- Resultados.....	37
5.2.-Discusión de resultados.....	49
Capítulo 6.-Conclusiones.....	51
Anexo 1.....	54
Anexo 2.....	65
Anexo 3.....	74
Bibliografía.....	81

## INTRODUCCION

A medida que se comprenden mejor los procesos químicos o bioquímicos, se hace evidente la importancia de conocer y controlar con más exactitud el pH de las soluciones, ya que por ejemplo, la producción del nylon o de otras fibras sintéticas, depende del control rigido del pH, El pH del estómago afecta directamente los procesos digestivos, la industria en general debe controlar el pH de sus aguas residuales, la medida y el control del pH, hacen posible el buen logro de algunas reacciones, etc.

Uno de los métodos más utilizados para medir el pH, es el potenciométrico, en el que es necesario utilizar electrodos indicadores que respondan a los cambios en la actividad del ion hidrogeno. Algunos de estos electrodos son: el de hidrogeno-Pt, quinhidrona-Pt, óxido-antimonio y el electrodo indicador de pH de membrana de vidrio (Electrodo de vidrio).

En la actualidad, en la mayoría de las situaciones prácticas, se utiliza el electrodo de vidrio, el cual consiste en un tubo de paredes gruesas, soldado a un bulbo de vidrio especial y en cuyo interior se encuentra un electrodo de referencia interno de plata-cloruro de plata.

Estudios realizados en la Sección de Química Analítica de la

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán tendientes a substituir al electrodo de vidrio, en base a la bibliografía reportada<sup>1,2</sup>, condujeron a la elaboración de un electrodo de acero tratado químicamente, el cual es selectivo de protones, teniendo una respuesta de tipo nernstiana respecto al pH.

Las principales ventajas que tiene este electrodo de acero con respecto al electrodo de vidrio son: el bajo costo, la facilidad de manejo, su alta reproducibilidad y la rapidez de respuesta.

El presente trabajo de tesis comprende la elaboración y prueba de un electrodo de acero tratado químicamente, estando estructurado de la siguiente manera:

En el capítulo 1, se destaca la importancia de tener todos los elementos necesarios para poder llevar a cabo una medición, haciendo después un pequeño estudio de lo que son los sistemas electroquímicos y sus componentes, dando además una idea general de lo que representa la ecuación de Nernst.

En el capítulo 2, se dan a conocer los antecedentes que condujeron a la idea de crear el electrodo de acero, después se hace un pequeño esbozo de la forma como se puede elaborar este electrodo y de su posible mecanismo de respuesta en soluciones acuosas.

En el capítulo 3, se dan a conocer los objetivos

particulares del presente trabajo de tesis.

En el capítulo 4, se desarrolla el método experimental para la elaboración y prueba de un electrodo de acero.

En el capítulo 5, se dan a conocer los resultados y su discusión, obtenidos de acuerdo a cada uno de los objetivos planteados.

El capítulo 6, muestra las conclusiones a las que se llegó, después de haber hecho un estudio de los resultados.

## 1- GENERALIDADES.

## 1.1.- MEDICION.

Desde tiempos inmemoriales hasta la actualidad, el hombre tuvo y tiene la necesidad de comprender el medio que le rodea, y analizando a fondo las cosas ha entendido cada vez más los fenómenos de la naturaleza.

Basándose en el análisis cualitativo y cuantitativo, ha identificado y valorado las cosas que le eran incomprensibles, asombrándose cada vez más de lo que el universo puede ofrecerle, creciendo así, el deseo por descubrir nuevos horizontes.

Hoy en día, existe una amplia gama de instrumentos con los que se puede identificar y cuantificar casi todo, pudiendo así correlacionar unas cosas con otras.

Estos instrumentos no siempre son accesibles a todos, ya que varían en sus precios, y van desde varios miles, hasta algunos millones de pesos.

Debe aclararse que para hacer una medición de determinado objeto o propiedad física o fisicoquímica de alguna sustancia, se deben tener en cuenta tres cosas:

- 1) Poder definir la propiedad con exactitud.
- 2) Tener un objeto patrón como medio de comparación.
- 3) Tener los medios necesarios para poder ejercer la comparación.

Uno de los métodos de análisis cuantitativo en los que se apoya la química analítica para el seguimiento de reacciones, es la potenciométrica, la cual será desglosada más ampliamente en las siguientes secciones.

## 1.2.- EQUILIBRIO ELECTROQUIMICO

Cuando una barra metálica M, se introduce en una solución que contiene sus propios iones  $M^{n+}$ , se produce un equilibrio dinámico que está definido por la tendencia del metal a pasar a la solución y de los iones a ser depositados en el metal, mediante un intercambio de n electrones, estableciéndose así, un equilibrio electroquímico representado de la siguiente manera:



En donde  $M^{n+}$  es la especie que acepta electrones, esto es, una especie oxidante (Ox),  $M^0$  es la especie que dona electrones, es decir, una especie reductora (Red). En términos más generales, se puede representar el equilibrio de la siguiente manera:



(\*) También se deben incluir algunas otras especies químicas en solución que intervengan en el equilibrio electroquímico como los iones  $H^+$ ,  $NH_4^+$ , etc. las cuales fueron omitidas para simplificar el ejemplo.

Debido a los electrones que a cada instante intervienen en la dinámica del intercambio<sup>3</sup> y que se fijan en la superficie del metal, la solución queda cargada positivamente y el metal negativamente, formando una doble capa eléctrica<sup>4</sup> en la superficie del metal.

La solución queda cargada entonces positivamente y el metal negativamente, como se ilustra en la figura 1, lo que genera un potencial electroquímico en esta interfase.

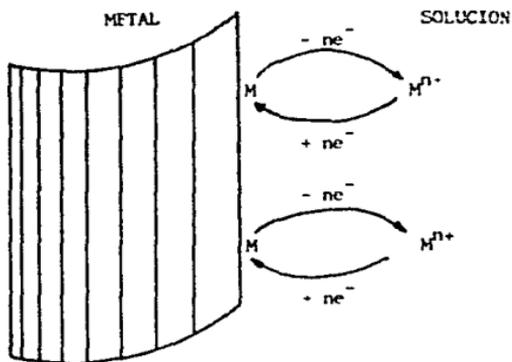


Fig 1.- Equilibrio dinámico entre el metal M y sus iones  $M^{n+}$ , creando una doble capa eléctrica.

El potencial eléctrico alcanza un valor constante cuando el sistema está en equilibrio dinámico, esto es, cuando la velocidad con la que el metal pasa a la solución es igual a la velocidad con la que los iones son depositados en el metal.

El sistema formado por metal-ión-solución, se le denominará frecuentemente en este trabajo electrodo<sup>(5)</sup>, y el modelo matemático que permite explicar el comportamiento del potencial de una solución que contiene las especies químicas Ox y Red es:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{|Ox|}{|Red|} \quad (1)$$

Esta expresión, se conoce como Ecuación de Nernst<sup>(6),(7)</sup>, cuyo modelo esta limitado a sistemas reversibles<sup>(8),(9)</sup>, en donde:

E es el potencial que toma el electrodo.

$E^{\circ}$  es el potencial normal del electrodo y es constante para un par conjugado Ox/Red.

R es la constante de los gases ideales.

T es la temperatura absoluta en  $^{\circ}K$ .

n es el número de electrones intercambiados y es constante para un par conjugado Ox/Red.

F es la constante de Faraday.

$\ln \frac{|Ox|}{|Red|}$  es el logaritmo natural de la relación de las actividades del oxidante y reductor en solución. También deben incluirse otras especies químicas en solución que intervienen en el equilibrio electroquímico, como los iones  $H^+$ ,  $Cl^-$ , etc., las cuales fueron omitidas para simplificar el ejemplo.

De los parámetros antes mencionados  $E^0$ ,  $n$ ,  $F$ , y  $R$  son constantes, por lo que el potencial electroódico depende básicamente de la temperatura y de las actividades del oxidante y reductor, de tal forma que si la temperatura se mantiene constante, el potencial varía sólo si se modifican las actividades del oxidante y reductor, ya sea uno u otro, o ambos a la vez.

Si se considera un valor de  $T=25^\circ K$ ,  $R=8316 \text{ VC}^\circ K$ ,  $F=9.649 \times 10^4 \text{ C}$  y se sustituye el logaritmo base 10 en lugar del logaritmo natural, la ecuación se expresa de la siguiente forma:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{|Ox|}{|Red|}$$

siendo esta última expresión la de mayor uso.

Se debe comprender que no hay manera de medir el potencial

de un electrodo <sup>101.1111</sup> en forma aislada, ya que se pueden medir solamente diferencias de potencial entre dos electrodos en donde uno de estos electrodos sirve como referencia, manteniendo un potencial constante; el otro es de medida y el potencial que toma depende de los cambios que se originen en la solución de trabajo.

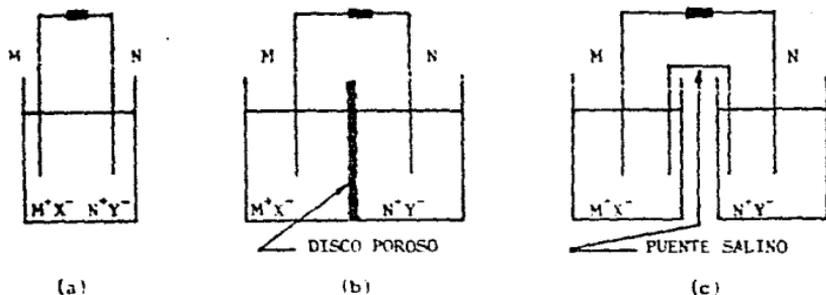


Fig 2.- Celdas electroquímicas. (a) Compartiendo el mismo disolvente. (b) Unión líquida por medio de un vidrio sinterizado o disco poroso. (c) Unión líquida por medio de un puente salino de agar-agar.

Al conjunto creado por los dos electrodos conectados eléctricamente entre sí, formando un circuito, se le denomina celda electroquímica, y a la diferencia de potencial que toma, se le denomina potencial de celda o fuerza electromotriz de la celda (FEM).

Las celdas electroquímicas pueden estar conectadas por el lado de la solución en tres diferentes formas, como se muestra en la figura 2.

Los electrodos pueden estar compartiendo el mismo disolvente, estar conectados por medio de un vidrio sinterizado o disco poroso y puede hacerse la unión de los electrodos por medio de un puente salino de agar-agar.

En estos dos últimos casos se impide el mezclado de la solución de los electrolitos, permitiendo solamente el transporte de cargas.

En las partes metálicas de las celdas, los electrodos pueden ser conectados en tres diferentes formas, como se muestra en la figura 3. Pueden estar en corto circuito, acoplados a una fuente de poder y conectados en serie a un potenciómetro.

El montaje de la figura 3-c, es el que se utiliza para medir diferencias de potenciales al equilibrio en sistemas Ox/Red reversibles, en donde el potenciómetro<sup>(12)</sup> emplea una fuente auxiliar de voltaje variable, que iguala al voltaje por medir de

la celda. Si ambos voltajes son idénticos, pero opuestos, se elimina el flujo de corriente y se mantiene el equilibrio de la solución.

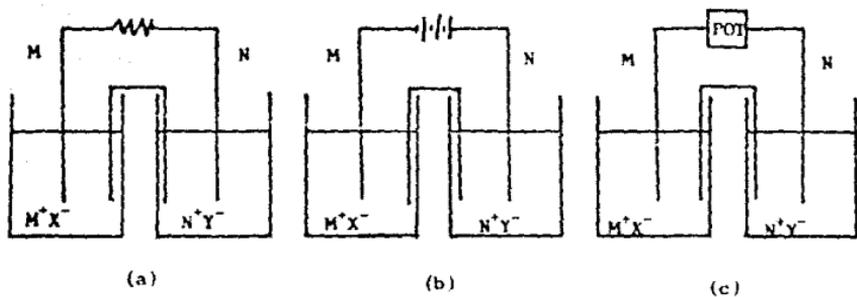


Fig 3.- Celdas electroquímicas conectadas por la parte metálica.  
 (a) En corto circuito. (b) A una fuente de poder. (c) En serie a un potenciómetro.

La expresión que define el potencial de la celda<sup>(13)</sup> es el siguiente:

$$E_c = E_r - E_{med} + E_j$$

en donde  $E_c$  es el potencial de celda,  $E_r$  es el potencial del electrodo de referencia,  $E_{med}$  es el potencial del electrodo de medida o indicador, y  $E_j$  es el potencial de unión líquida, que en la mayoría de las situaciones prácticas, es despreciable, ya que solo alcanza unos cuantos milivolts.

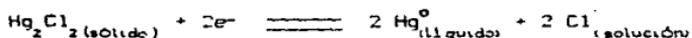
### 1.3. - ELECTRODOS DE REFERENCIA

Los electrodos de referencia<sup>(14)</sup>, son aquellos que mantienen un potencial constante y reproducible, aun cuando son afectados por pequeñas corrientes o por cambios en la composición de la solución de trabajo. Además, este potencial debe ser independiente del tiempo. Entre los electrodos de referencia más comunes se encuentran:

- a) Electrodo normal de hidrógeno<sup>(15), (16)</sup>, (referencia mundial).
- b) Electrodo de plata-cloruro de plata<sup>(17)</sup>.
- c) Electrodo de calomel saturado<sup>(18), (19)</sup>.

Uno de los electrodos más utilizados por ser de construcción sencilla, alta reproducibilidad y de fácil manejo, es el electrodo de calomel saturado, el cual consiste en una mezcla de mercurio metálico y cloruro de mercurio (I), también llamado calomel (sólido poco soluble en agua), en contacto con una solución de cloruro de potasio saturada. El mercurio sirve también como contacto eléctrico con el exterior del electrodo.

El equilibrio electroquímico del electrodo es el siguiente:



al aplicar la ecuacion de Nernst a este equilibrio se obtiene:

$$E = E^{\circ} + 0.059 \log \frac{1}{[Cl^{-}]_{sat}}$$

el potencial de este electrodo a 25 °C es de 0.2413 volts, referido al electrodo normal de hidrógeno.

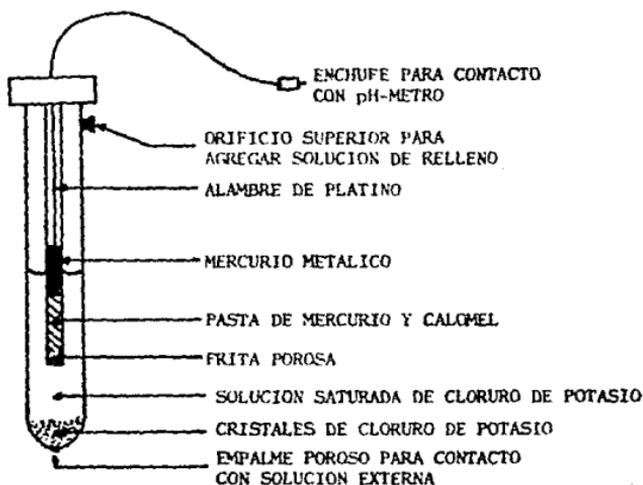


Fig 4. Electrodo de calomel saturado.

Los cuidados que requiere este electrodo son:

- a) Asegurar que la solución interna se encuentre saturada; de no ser así, esto se logra por la adición de cristales de cloruro de potasio por el orificio superior del electrodo (ver fig 4).
- b) Mantener limpia la zona de contacto entre el electrodo y la solución de trabajo (ver fig 4).

#### 1.4.- ELECTRODOS INDICADORES

Los electrodos indicadores son aquellos sistemas que pueden registrar los cambios que ocurren en la concentración de uno de los iones en solución, en una celda electroquímica.

Se puede hacer una clasificación de los electrodos de medida o indicadores<sup>(20),(21),(22)</sup> en metálicos y selectivos de iones. Dentro del grupo de los electrodos metálicos existen:

1) Electrodos de primer orden.- Cuando el metal se introduce en una sal de sus propios iones.

2) Electrodos de segundo orden.- Cuando el metal es recubierto con una de sus sales poco solubles, siendo entonces el electrodo sensible al anión de dicha sal.

3).- Electrodos de tercer orden.- Estos electrodos consisten en un metal en contacto con una de sus sales poco soluble, y la sal poco soluble del catión de un segundo metal.

Electrodos selectivos de iones<sup>(23)</sup>.- Un electrodo selectivo para un ión dado, o electrodo ión selectivo, consiste en una membrana capaz de responder más o menos selectivamente a una sola especie iónica, en contacto por un lado con una solución del ión a determinar y por el otro en general, con una solución que posee una actividad fija de este ión, la cual está en contacto a su vez, con un electrodo de referencia apropiado.

Dentro de este tipo de electrodos, el más conocido y de mayor uso, es el electrodo de vidrio<sup>(22), (23)</sup>, el cual es selectivo de iones hidrógeno.

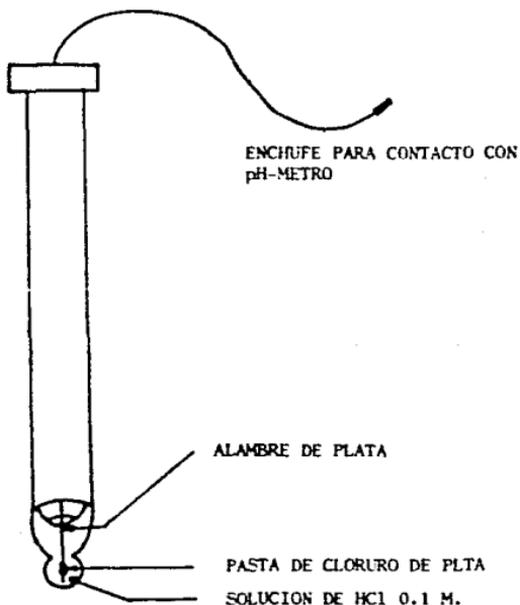


Fig 5.- Electrodo de vidrio.

Este electrodo consiste en un bulbo de vidrio delgado y sensible a los iones hidrógeno, soldado al extremo de un tubo de vidrio de paredes gruesas. En el interior del bulbo se encuentra un alambre de plata revestido de cloruro de plata, bañado por una solución de ácido clorhídrico, generalmente 0.1 M. En la superficie exterior del bulbo, se tiene la solución cuyo pH se va a determinar. En las dos superficies la membrana de vidrio absorbe agua, formando una capa de gel.

Los iones hidrógeno de la solución pueden difundirse a través de la capa de gel e ir a substituir (intercambio iónico)<sup>(24),(25)</sup> iones sodio, o de otro metal en la estructura del vidrio.

El resultado neto de los procesos de difusión y de intercambio, es el establecimiento de un potencial de la fase limitante a ambos lados de la membrana de vidrio, cuya magnitud la determina la actividad del ión hidrógeno en la solución de contacto.

## 2- ANTECEDENTES

## 2.-ANTECEDENTES

En la literatura <sup>(1)</sup>, se menciona la posible utilización de películas de óxido sobre acero inoxidable, como electrodos selectivos de protones.

Los aceros que han dado mejores resultados según estos reportes, han sido el 304 (18% Cr, 8% Ni, 7.4% Fe) y 316 (17% Cr, 12% Ni, 2.5% Mo, 68.5% Fe), ya que tienen una respuesta de tipo nernstiana en un amplio rango de pH.

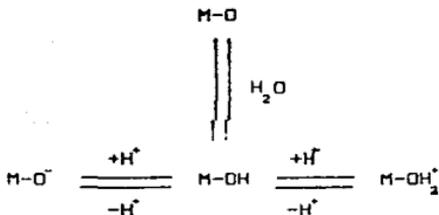
En el presente trabajo de tesis, se trabajó con placas de acero 304 de 7.9 cm de largo, 2.0 cm de ancho y 0.1 cm de espesor. Respecto al tratamiento para su oxidación, se presentan tres opciones, 1) por tratamiento químico, 2) por medio térmico y 3) por la combinación de ambas. En este caso se trabajó la oxidación por medio químico, quedando las otras dos opciones para trabajos posteriores.

Se hace necesario antes de aplicar cualquier tratamiento químico al acero, eliminar las impurezas que este pueda presentar en la superficie. Esto se logra puliendo las placas con lija del No. 400, eliminando además con esto, los filos que estas puedan presentar en sus caras.

Se sugiere según la literatura, que la respuesta del electrodo, es debida al cambio en la distribución de carga <sup>(2)</sup>

en la interfase óxido-electrolito. en donde el potencial es generado por un proceso de intercambio de iones o electrones entre el electrolito y el óxido, y cuyo modelo matemático se encuentra ya reportado en la literatura<sup>(2)</sup>.

Por otro lado, el óxido hidratado puede presentar los siguientes equilibrios en la disolución, según el modelo de sitios activos<sup>(2)</sup>:



en donde la película de óxido es hidratada al introducirse en una solución acuosa, y después dependiendo del pH de la solución, puede ganar o ceder un protón. De tal forma que la variación del pH de la disolución, va a ocasionar una respuesta en el potencial, y de acuerdo con las proposiciones planteadas anteriormente, esta puede ser de tipo nernstiana.

Para comprobar el funcionamiento del electrodo de acero, se compara la respuesta que tiene este electrodo contra la que muestra un electrodo de vidrio; esto se logra mediante el seguimiento de una reacción de valoración de ácido fosfórico por hidróxido de sodio, por ambos electrodos a la vez. Para lograr esto se utiliza el montaje de dos potenciómetros, conectando a uno de ellos un electrodo de calomel y un electrodo de vidrio, en el otro potenciómetro, se conectan un electrodo de calomel y un electrodo de acero. Se justifica el hecho de trabajar con los dos potenciómetros, debido a que se puede caer en un error de calibración, al tener que conectar y desconectar los electrodos de vidrio y acero a cada medición de pH y potencial que se realiza, en caso de contar con un solo potenciómetro. Además, al contar con los dos potenciómetros, se obtiene una mayor rapidez en la experimentación, ya que fue comprobado que no existe acoplamiento entre ellos al estar haciendo mediciones a la vez en la misma solución.

Para analizar la respuesta del electrodo, se realizan diez valoraciones de ácido fosfórico por hidróxido de sodio y los resultados se tratan estadísticamente, determinando de esta manera, si el electrodo funciona adecuadamente o no. Posteriormente se procede a analizar la posible interferencia que ocasionan algunos iones sobre el electrodo de acero.

escogiendolos de acuerdo al uso mas comun de los sistemas acido-base utilizados en la química analítica, siendo estos: potasio, nitratos, sulfatos y cloruros, además del amoníaco.

### 3- OBJETIVOS .

### 3.-OBJETIVOS

El trabajo experimental se divide en tres etapas, teniendo cada una de ellas los siguientes objetivos:

(a).- Construir un electrodo de estado sólido selectivo de protones a partir del acero inoxidable 304.

(b).- Probar que el electrodo de acero presenta una respuesta de tipo nerstiana, respecto al pH.

(c).- Evaluar la posible interferencia de algunos iones en solución, sobre la respuesta del electrodo.

#### 4.-DESARROLLO EXPERIMENTAL.

#### 4.-DESARROLLO EXPERIMENTAL

##### EQUIPO

- 2 Potenciómetros. Corning<sup>‡</sup> modelo 7.
- 2 Electrodo de calomel saturado. Corning cat. No.476002.
- 1 Electrodo de vidrio. Corning cat. No. 476022.
- 1 Parrilla con agitacion magnética. Thermolyne<sup>‡</sup>.
- 1 Barra magnética.
- 1 Termómetro de 0-100 °C. Taylor<sup>‡</sup>.
- 1 Amortiguador electrónico.

##### MATERIAL

- 1 Bureta.
- 4 Pipetas volumetricas (5, 10, 20 y 25 ml).
- 4 Vasos de precipitados de 100 ml.
- 1 Soporte universal.
- 1 Vidrio de reloj.
- 1 Espatula de acero.

---

<sup>‡</sup> Corning, Thermolyne y Taylor, son marcas registradas de material, equipos e instrumentos para laboratorios.

- 1 Puente de agar-agar.
- 4 Barras de acero inoxidable 304 (18% Cr, 8% Ni, 74% Fe).
- Caimanes y cables para conexiones.
- Lija de agua No. 400.

#### REACTIVOS (Grado analítico)

- Trióxido de cromo ( $\text{CrO}_3$ ). Baker<sup>\*</sup>.
- Acido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Baker.
- Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ). Merck<sup>\*</sup>.
- Acido fosforico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Baker.
- Hidróxido de potasio ( $\text{KOH}$ ). Merck.
- Sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Baker.
- Nitrato de potasio ( $\text{KNO}_3$ ). Baker.
- Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Baker.
- Cloruro de potasio ( $\text{KCl}$ ). Baker.
- Acido clorhídrico valorado ( $\text{HCl}$ ). Merck.
- Solución Buffer de pH = 5.8 ( $\pm 0.05$  @ 25 °C). pHDrion.

---

\* J. T. Baker y Merck, son marcas registradas de reactivos químicos en grado analítico.

Etapa (a). Construcción de un electrodo de estado sólido selectivo de protones a partir del acero inoxidable SUS 304.

1) 4 placas de acero SUS-304 de 7.9 cm de largo, 2 cm de ancho y 0.1 cm de espesor. se pulen con lija de agua del No. 400, eliminando con esto las impurezas de las placas y suavizando los filos de los costados de las mismas.

2) Se preparan 100 ml de una solución oxidante de trióxido de cromo 2.5 M en ácido sulfúrico 5 M, se transfiere parte de esta solución a un vaso de precipitados y se coloca sobre una parrilla en la que se tiene también agitación magnética. Se sumerge en la solución un termómetro en escala de 0-100 °C y una barra magnética.

3) Se calienta la solución a 70 °C y se introducen en ese momento, aproximadamente 3/4 partes de cada una de las placas de acero, las cuales se dejan en la solución por un lapso de tiempo 17 minutos. Las placas se sacan y se lavan con agua destilada, eliminando con esto los residuos de la solución. Las placas así tratadas son las que se utilizan como electrodos de medida.

Etapa (b). Prueba para observar si el electrodo de acero presenta una respuesta de tipo nernstiana.

4) A continuación se preparan las siguientes soluciones:

- 300 ml de ácido fosfórico de concentración aproximada 0.01 M.
- 350 ml de hidróxido de sodio, previamente titulado con ácido clorhídrico y cuya concentración fue 0.029 M.
- 50 ml de cloruro de potasio aproximadamente 0.1 M.
- se prepara también un puente de agar-agar saturado en nitrato de potasio.

5) Calibración de los potenciómetros y del sistema electrodos-potenciómetros.

A dos potenciómetros\* se les conecta un "amortiguador electrónico"\*\*, con el que se comprueba si éstos están funcionando correctamente. En caso afirmativo, se procede a calibrar el sistema electrodos-potenciómetros, acoplando a cada uno de los potenciómetros un electrodo de calomel saturado y un

---

\* Se utilizan dos potenciómetros, debido a que si se utilizara uno solo para medir pH y potencial de la solución, se podrían introducir errores de calibración, por tener que conectar y desconectar a cada medida, los electrodos de vidrio y acero. Además de que trabajando con los dos se obtiene una mayor rapidez en las lecturas.

\*\* El "amortiguador electrónico" es un aparato que chequea la calibración interna de potenciómetros.

electrodo de vidrio (se utiliza el mismo electrodo de vidrio para calibrar los dos potenciómetros). Se hace la medición del pH de una solución buffer de  $\text{pH} = 5.8$  y se ajusta el potenciómetro hasta lograr una lectura estable de  $\text{pH} = 5.8$ . Ya calibrados los potenciómetros se acopla a uno de ellos un electrodo de acero en el lugar del electrodo de vidrio.

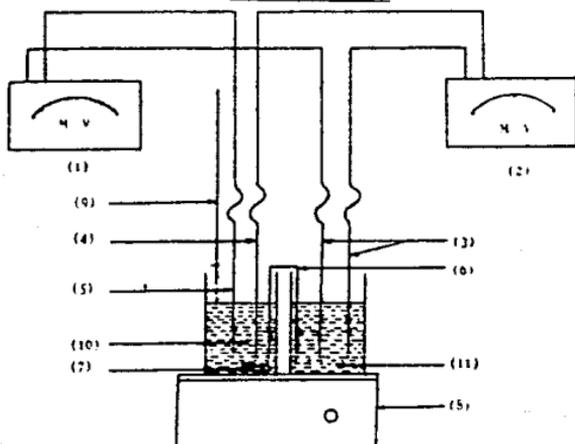
6) En un vaso de precipitados, se agregan aproximadamente 60 ml de la solución de cloruro de potasio y se introducen ahí los electrodos de calomel con los que cuenta cada uno de los potenciómetros. En otro vaso de precipitados, se agregan 30 ml de la solución de ácido fosfórico y se introducen los electrodos de vidrio y acero.

7) Los vasos de precipitados se colocan sobre un agitador magnético y son conectadas entre sí las soluciones por medio del puente de agar-agar. Se introduce una barra magnética en el vaso que contiene el ácido fosfórico, para producir agitación.

8) Se llena una bureta con la solución de hidróxido de sodio que es el reactivo valorante, quedando el montaje experimental como se muestra en la figura 6.

9) Se procede a la valoración del ácido fosfórico por el hidróxido de sodio, haciendo adiciones sucesivas del reactivo valorante de 2 ml. Después de cada adición, se procede a medir el pH con el potenciómetro que tiene acoplado el electrodo de

ENSAMBLAJE EXPERIMENTAL



- (1).- Potenciómetro, medidor de pH.  
 (2).- Potenciómetro, medidor de potencial.  
 (3).- Electrodo de calomel saturado.  
 (4).- Electrodo de acero.  
 (5).- Electrodo de vidrio.  
 (6).- Puente salino de agar-agar.  
 (7).- Barra magnética.  
 (8).- Agitador magnético.  
 (9).- Bureta con solución valorante (NaOH).  
 (10).- Solución valorada ( $H_3PO_4$ ).  
 (11).- Solución salina ( $KNO_3$ ).

Fig. 6

vidrio y el potencial de celda con el potenciómetro que tiene acoplado el electrodo de acero.

Etapa (c). Evaluación de la posible interferencia de algunos iones en solución, sobre la respuesta del electrodo.

10) Para probar la posible interferencia de algunos iones en solución, se procede de la siguiente manera:

- para los iones potasio, se valora el ácido fosfórico con hidróxido de potasio en vez de hidróxido de sodio.
- para los iones nitrato, se valora el ácido fosfórico con hidróxido de potasio, amortiguando la solución con nitrato de potasio 0.1 y 0.5 M.
- para los iones sulfato se valora el ácido fosfórico con hidróxido de potasio, amortiguando la solución con sulfato de sodio 0.1 y 0.5M.
- para el par amonio-amoniaco se valora el hidróxido de amonio con ácido sulfúrico.
- para los iones cloruro, se intentó valorar hidróxido de sodio con ácido clorhídrico.

## 5- RESULTADOS.

## 5.1.-RESULTADOS.

De la etapa (a) del desarrollo experimental se obtuvieron electrodos de 17 minutos de tiempo de oxidación, en donde el acero pasó de un color gris metálico a un color azul-violeta.

De la etapa (b) del desarrollo experimental, se obtuvieron datos, que se expresan de la tabla 1 a la 10, y sus gráficas correspondientes se localizan en el anexo I. Sobre las gráficas se encuentran los datos de la recta de regresión, obtenidos por el método de mínimos cuadrados<sup>(28)</sup>.

De la etapa (c) del desarrollo experimental se obtuvieron los datos de ocho valoraciones, con los que se evaluó la posible interferencia de distintos iones en solución.

Las tablas 11 y 12, muestran los datos referentes a las valoraciones de ácido fosfórico por hidróxido de potasio.

Las tablas 13 y 14, muestran los datos referentes a las valoraciones de ácido fosfórico por hidróxido de potasio, amortiguadas con nitrato de potasio 0.1 y 0.5 M respectivamente.

Las tablas 15 y 16, muestran los datos correspondientes a las valoraciones de ácido fosfórico por hidróxido de potasio, amortiguadas por sulfato de sodio 0.1 M.

La tabla 17, muestra los datos correspondientes a la valoración de ácido fosfórico por hidróxido de potasio,

amortiguando el medio con sulfato de sodio 0.5 M.

La tabla 18. muestra los datos correspondientes a la valoración de hidróxido de amonio con ácido sulfúrico.

En la valoración de hidróxido de sodio con ácido clorhídrico, se tuvo una respuesta estable al pH e inestable al potencial medido con el electrodo de acero, por lo que no se obtuvieron los datos adecuados para cuantificar la variación del potencial con respecto al pH.

Las gráficas correspondientes a esta tercera etapa del desarrollo experimental se localizan en el anexo 2, y sobre ellas se encuentran los datos de la recta de regresión, obtenidos por el método de mínimos cuadrados.

VOLUMEN DE TITULANTE AGREGADO (ml)	TABLA 1		TABLA 2	
	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL ELECTRODO DE ACERO (mv)	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL ELECTRODO DE ACERO (mv)
0	2.30	538	2.38	521
2	2.38	534	2.41	515
4	2.49	530	2.48	505
6	2.60	518	2.58	498
8	2.80	505	2.75	485
10	3.20	473	3.11	452
12	5.60	340	5.49	307
14	6.25	302	6.12	271
16	6.60	285	6.48	255
18	6.89	260	6.72	240
20	7.20	248	7.00	227
22	7.55	228	7.30	210
24	8.28	185	7.79	180
26	9.45	112	8.87	117
28	9.98	79	9.48	82
30	10.35	55	9.85	60
32	10.65	38	10.11	42
34	10.82	25	10.35	30

Tablas 1 y 2.- Datos referentes a las primeras dos valoraciones de Acido fosfórico aproximadamente 0.01 M, con hidróxido de sodio 0.029 M.

VOLUMEN DE TITULANTE AGREGADO(ml)	TABLA 3		TABLA 4	
	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL ELECTRODO DE ACERO (mv)	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL ELECTRODO DE ACERO (mv)
0	2.42	470	2.40	490
2	2.48	467	2.45	488
4	2.56	465	2.50	485
6	2.59	463	2.65	480
8	2.92	450	2.85	472
10	3.25	400	3.20	455
12	5.48	300	5.40	330
14	6.15	270	6.10	285
16	6.50	255	6.40	270
18	6.75	240	6.62	260
20	7.00	230	6.85	248
22	7.10	222	7.10	235
24	7.38	210	7.32	220
26	7.75	190	7.70	200
28	8.62	140	8.42	160
30	9.30	95	9.12	114
32	9.68	72	9.49	90
34	9.95	60	9.70	75

**Tablas 3 Y 4.- Datos referentes a la tercera y cuarta valoraciones de ácido fosfórico aproximadamente 0.01 M, con hidróxido de sodio 0.029 M.**

VOLUMEN DE TITULANTE AGREGADO (ml)	TABLA 5		TABLA 6	
	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL ELECTRODO DE ACERO (mv)	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL DE ELECTRODO DE ACERO (mv)
0	2.65	491	2.65	503
2	2.68	489	2.68	500
4	2.70	487	2.70	498
6	2.80	480	2.78	493
8	2.95	468	2.90	485
10	3.67	427	3.20	465
12	5.86	300	5.50	335
14	6.30	275	6.13	295
16	6.62	257	6.50	272
18	6.91	240	6.76	255
20	7.25	255	7.05	240
22	7.82	190	7.40	220
24	9.12	113	8.20	173
26	9.87	63	9.35	102
28	10.28	40	9.92	62
30	10.55	23	10.30	40
32	10.73	12	10.55	25
34	10.84	4	10.72	15

Tablas 5 y 6.- Datos referentes a la quinta y sexta valoraciones de ácido fosfórico aproximadamente 0.01 M, con hidróxido de sodio 0.029 M.

VOLUMEN DE TITULANTE AGREGADO (ml)	TABLA 7		TABLA 8	
	pH	POTENCIAL	pH	POTENCIAL DE
	ELECTRODO DE VIDRIO	ELECTRODO DE ACERO (mv)	ELECTRODO DE VIDRIO	ELECTRODO DE ACERO (mv)
0	2.65	505	2.45	482
2	2.67	504	2.49	479
4	2.70	502	2.58	472
6	2.78	498	2.69	468
8	2.90	490	2.87	458
10	3.15	475	3.28	432
12	5.47	339	5.55	300
14	6.18	295	6.35	253
16	6.50	277	6.65	238
18	6.78	260	6.91	225
20	7.08	242	7.20	210
22	7.41	220	7.55	192
24	8.30	167	8.35	150
26	9.41	98	9.50	75
28	10.00	60	10.20	45
30	10.37	35	10.42	22
32	10.60	20	10.70	10
34	10.75	12	10.85	5

Tablas 7 y 8.- Datos referentes a la séptima y octava valoraciones de ácido fosfórico aproximadamente 0.01 M. con hidróxido de potasio 0.029 M.

TABLA 9			TABLA 10	
VOLUMEN DE TITULANTE AGREGADO (ml)	POTENCIAL		pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL DE ELECTRODO DE ACERO (mv)
	pH ELECTRODO DE VIDRIO	ELECTRODO DE ACERO (mv)		
0	2.30	490	2.40	505
2	2.34	488	2.44	502
4	2.42	485	2.50	495
6	2.52	478	2.60	490
8	2.72	465	2.80	480
10	3.13	435	3.18	455
12	5.50	305	5.60	315
14	6.20	270	6.22	278
16	6.53	250	6.60	255
18	6.80	230	6.88	240
20	7.10	215	7.15	225
22	7.46	200	7.52	203
24	8.28	150	8.32	158
26	9.32	82	9.42	85
28	9.90	50	9.90	55
30	10.28	30	10.30	30
32	10.55	10	10.55	12
34	10.72	-3	10.72	3

Tablas 9 y 10.- Datos referentes a la novena y décima valoraciones de ácido fosfórico aproximadamente 0.01 M, con hidróxido de sodio 0.029 M

TABLA 11			TABLA 12	
VOLUMEN DE TITULANTE AGREGADO (ml)	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL ELECTRODO DE ACERO (mv)	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL ELECTRODO DE ACERO (mv)
0	2.46	570	2.43	578
2	2.49	568	2.49	575
4	2.53	565	2.52	572
6	2.60	562	2.60	568
8	2.69	558	2.68	564
10	2.80	555	2.75	560
12	2.90	548	2.85	551
14	3.08	538	3.00	542
16	3.40	520	3.18	535
18	4.90	425	3.65	502
20	6.00	360	5.50	390
22	6.31	340	6.14	350
24	6.55	325	6.40	325
26	6.72	315	6.62	320
28	6.90	301	6.80	308
30	7.10	290	7.00	300
32	7.29	280	7.15	290
34	7.50	265	7.32	273

Tablas 11 y 12.- Datos referentes a las valoraciones de ácido fosfórico aproximadamente 0.01 M con hidróxido de potasio 0.01 M

VOLUMEN DE TITULANTE AGREGADO (ml)	TABLA 13		TABLA 14	
	pH	POTENCIAL	pH	POTENCIAL
	ELECTRODO DE VIDRIO	ELECTRODO DE ACEFO (mv)	ELECTRODO DE VIDRIO	ELECTRODO DE ACERO (mv)
0	2.31	558	2.33	528
2	2.41	550	2.36	522
4	2.50	547	2.55	525
6	2.65	543	2.68	545
8	2.82	540	2.85	540
10	3.05	528	3.05	523
12	3.62	496	3.60	492
14	5.62	376	5.48	380
16	6.15	345	5.95	350
18	6.45	325	6.23	332
20	6.70	310	6.50	315
22	6.95	298	6.72	300
24	7.28	275	7.00	280
26	7.80	245	7.45	255
28	9.78	110	9.20	145
30	10.35	65	10.00	90

Tablas 13 y 14.- Datos referentes a las valoraciones de ácido fosfórico aproximadamente 0.01 M con hidróxido de potasio 0.029 M, en presencia de nitrato de potasio (0.1 y 0.5 M\* respectivamente)

\* Concentraciones que se obtuvieron al final de la valoración.

VOLUMEN DE TITULANTE AGREGADO (ml)	TABLA 15		TABLA 16	
	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL ELECTRODO DE ACERO (mv)	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL ELECTRODO DE ACERO (mv)
0	2.85	470	3.15	460
2	2.92	468	3.20	450
4	3.00	475	3.30	440
6	3.12	490	3.40	438
8	3.30	498	3.52	435
10	3.55	485	3.72	432
12	4.10	455	4.05	412
14	5.70	360	4.92	360
16	6.20	330	5.72	315
18	6.50	310	6.10	290
20	6.75	295	6.35	266
22	7.00	280	6.60	258
24	7.28	265	6.85	245
26	7.72	235	7.05	235
28	9.35	132	7.45	215
30	10.15	80	8.60	165
32	10.50	50	9.80	90
34			10.25	65

Tablas 15 y 16.- Datos referentes a las valoraciones de ácido fosfórico aproximadamente 0.01 M con hidróxido de potasio 0.029 M, amortiguadas con sulfato de sodio 0.1 M<sup>3</sup>.

3 Concentración que se obtuvo al final de la valoración.

TABLA 17

VOLUMEN DE TITULANTE AGREGADO (ml)	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL ELECTRODO DE ACERO (mv)
0	2.75	512
2	2.85	510
4	2.95	508
6	3.08	504
8	3.25	495
10	3.63	475
12	5.08	397
14	5.90	338
16	6.30	314
18	6.58	300
20	6.81	280
22	7.15	263
24	7.62	232
26	8.92	155
28	9.62	105
30	10.05	75

Tabla 17.- Datos correspondientes a la valoración de ácido fosfórico aproximadamente 0.01 M por hidróxido de potasio 0.029 M, en presencia de sulfato de sodio 0.5 M\*.

\* Concentración que se obtuvo al final de la valoración.

TABLA 18

VOLUMEN DE TITULANTE AGREGADO (ml)	pH ELECTRODO DE VIDRIO	POTENCIAL ELECTRODO DE ACERO (mv)
0	9.39	250
5	9.00	260
10	8.60	270
15	8.59	290
20	4.60	532
21	3.43	608
22	3.13	622
23	3.00	631
24	2.90	638
25	2.88	641
26	2.82	649
27	2.80	650
28	2.79	653
29	2.73	659
30	2.71	660
31	2.70	661
32	2.70	662

Tabla 18.- Datos referentes a la valoración de hidróxido de amonio 0.02 N con ácido sulfúrico 0.02 N.

## 5.2.- DISCUSION DE RESULTADOS

De acuerdo con el reporte de la literatura, el tiempo óptimo de oxidación se logra cuando la placa ha tomado un color violeta, por lo que cuando se tuvo un color en la placa azul-violeta, después de haberla dejado 17 minutos en solución oxidante, se presupone a la formación de una capa de óxido en condiciones aceptables de trabajo.

La forma de las curvas obtenidas en las gráficas de  $E=f(\text{pH})$  para cada una de las valoraciones de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  por  $\text{NaOH}$ , se observó con una tendencia lineal, por lo que se aplicó un tratamiento de regresión lineal, para comprobar la forma de la recta, obteniéndose valores de  $r^2 \geq 0.989$ . Una vez comprobada la linealidad, se procedió a obtener la media y desviación estándar representativas de este grupo de datos, estando reportados de la siguiente manera ( $58.819 \pm 1.368$  mV/pH). Finalmente, se les aplicó un ensayo de prueba de hipótesis, a los valores de las pendientes de las rectas de regresión, para ver si el valor teórico de 59 mV/pH podría ser representativo de ese grupo de datos (el desarrollo detallado se encuentra en el anexo 3), arrojando como resultado, que si se acepta la hipótesis planteada.

Evaluando la posible interferencia de algunos iones sobre la respuesta del electrodo, se encontro que al graficar  $E=f(\text{pH})$ , no se observa un cambio apreciable en la pendiente de la recta, habiendo valorado acido fosfórico por hidróxido de potasio, por lo que se continuo valorando con hidróxido de potasio. Al evaluar la interferencia de los demas iones antes mencionados, sulfato, nitrato, amonio y la especie amoniaco, se encontro que al igual que el ion potasio, la pendiente de la recta de regresión al graficar  $E=f(\text{pH})$ , no cambia apreciablemente.

Se observó por último que el ion cloruro si afecta de manera apreciable la respuesta del electrodo, debido a que no se logró tener lecturas estables del potencial de la solución.

## 6- CONCLUSIONES.

## 6.-CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos, se lograron fabricar electrodos selectivos a protones a partir del acero 304 tratado químicamente durante 17 minutos.

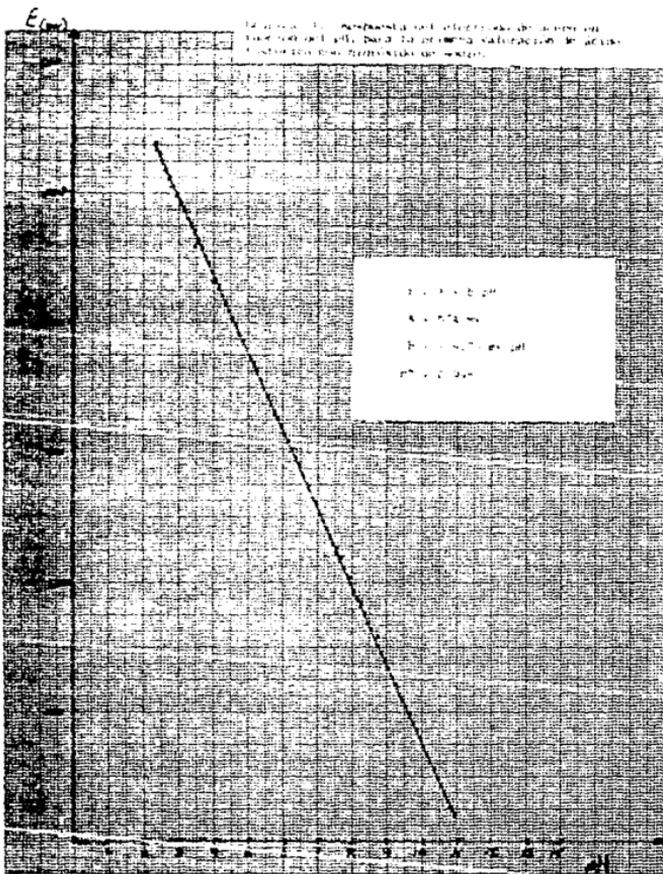
Tal y como lo muestra el tratamiento estadístico del ensayo de prueba de hipótesis<sup>(2º)</sup> (ver anexo 3), realizado a las 10 valoraciones de ácido fosfórico por hidróxido de sodio, se concluye que el electrodo tratado químicamente durante 17 minutos, es adecuado debido a que tiene una respuesta rápida (aproximadamente 2 seg) y de tipo nernstiana ( $58.819 \pm 1.368$  mv/pH) en función del pH, por lo que es posible substituir el electrodo de vidrio por el electrodo de acero, ya que la respuesta de un electrodo respecto al otro es equivalente en el intervalo de pH's trabajado.

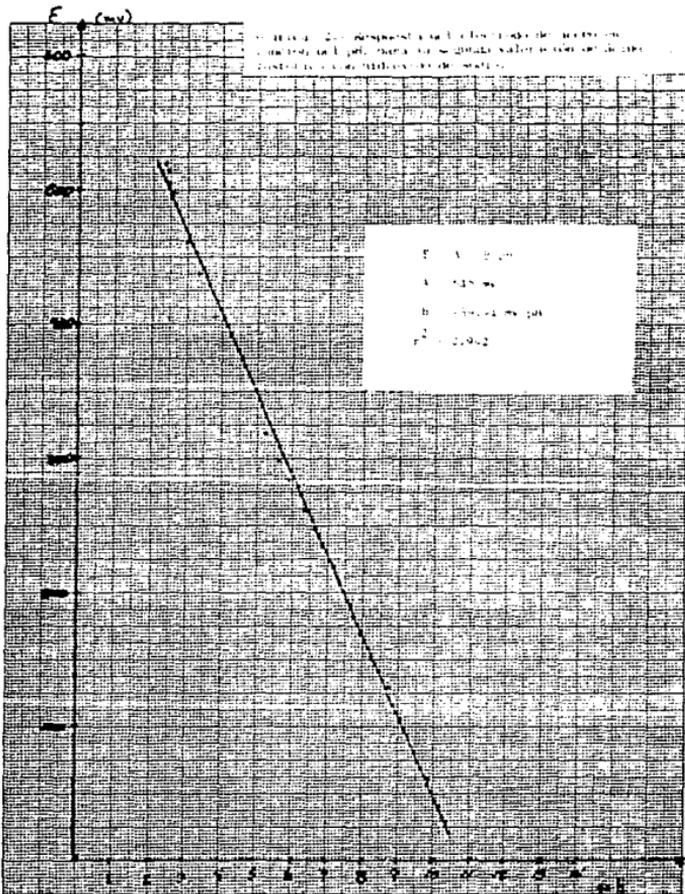
El tiempo medio aproximado en el que se llevó a cabo cada titulación, fue de 10 minutos, con un tiempo efectivo de trabajo acumulado de 250 minutos. Todo este trabajo se realizó en un espacio de tres meses, obteniendose durante este tiempo, resultados satisfactorios en la respuesta del electrodo respecto al pH.

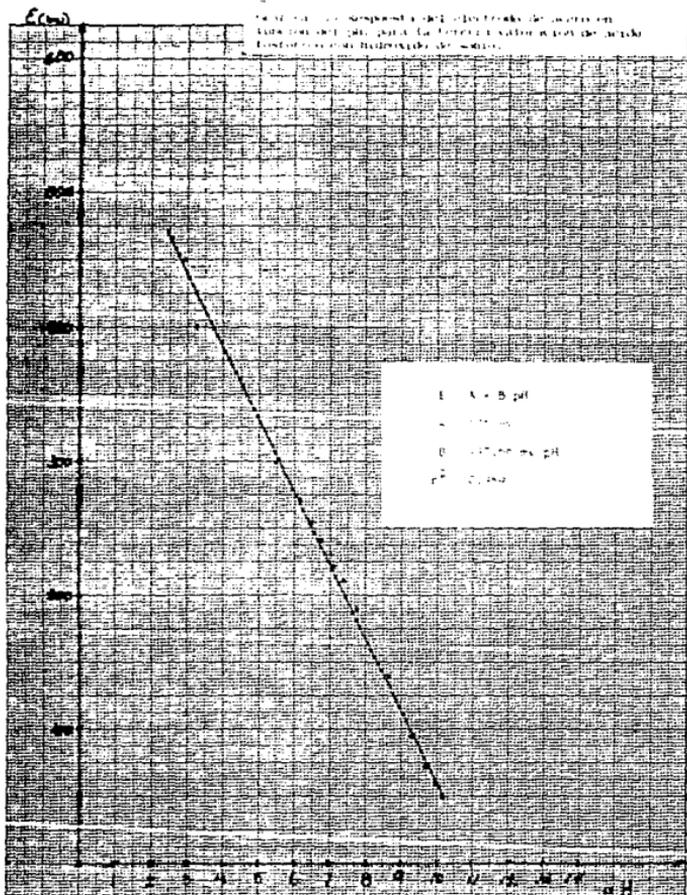
Este electrodo puede ser utilizado en el seguimiento de reacciones ácido-base, o para medir el pH de soluciones que

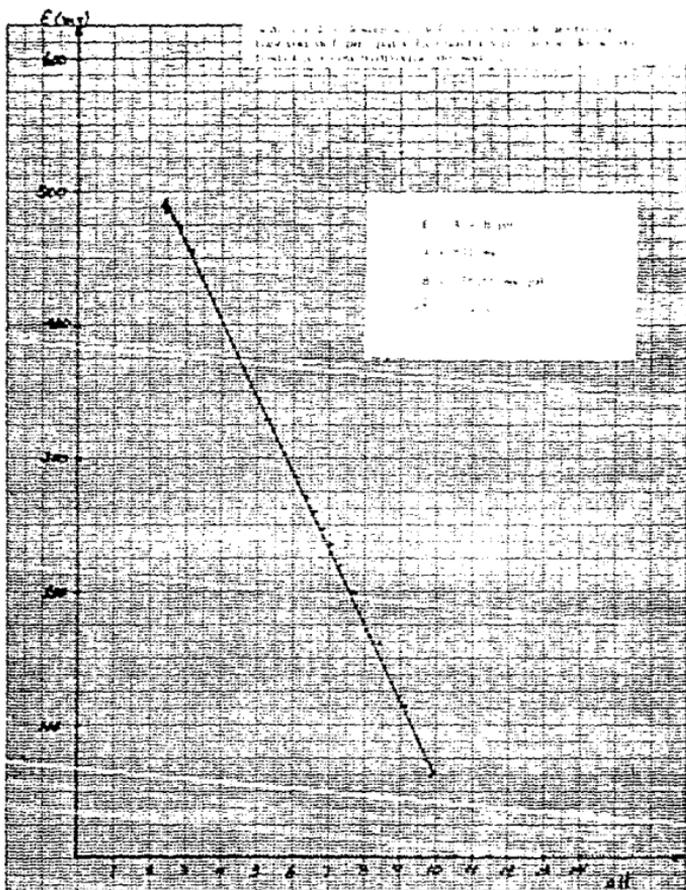
contengan las siguientes especies, iones hidrógeno, hidroxilo, sodio, potasio, nitrato, fosfato, amonio, además de la especie amoniaco. La presencia de iones cloruro afecta significativamente la respuesta al pH del electrodo elaborado.

ANEXO 1



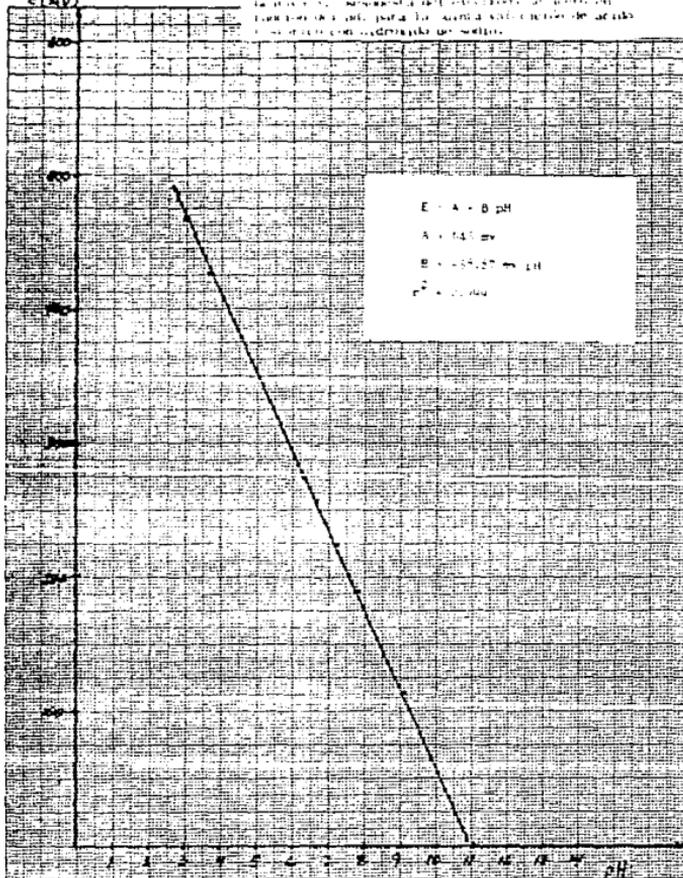


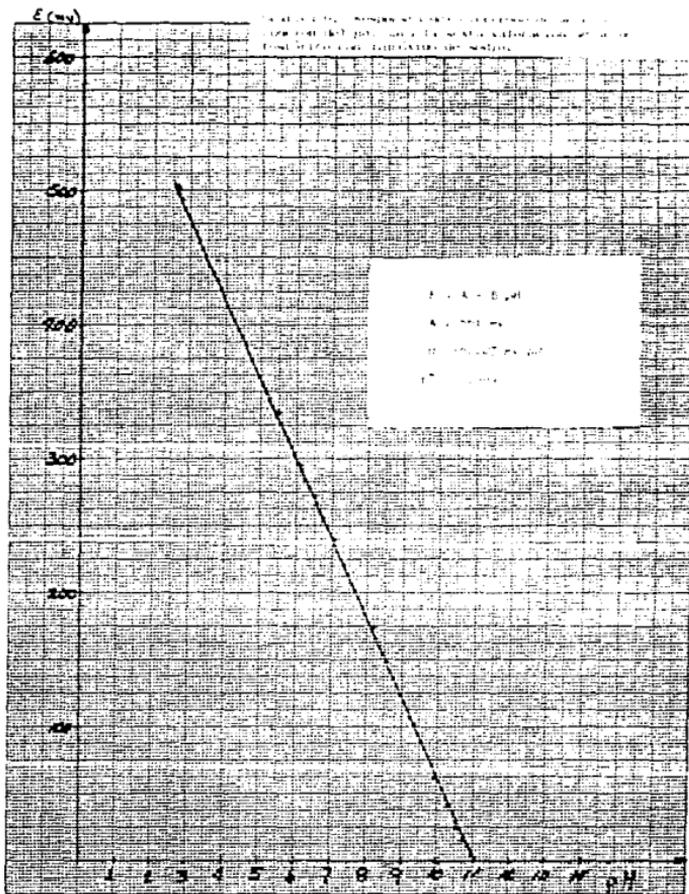


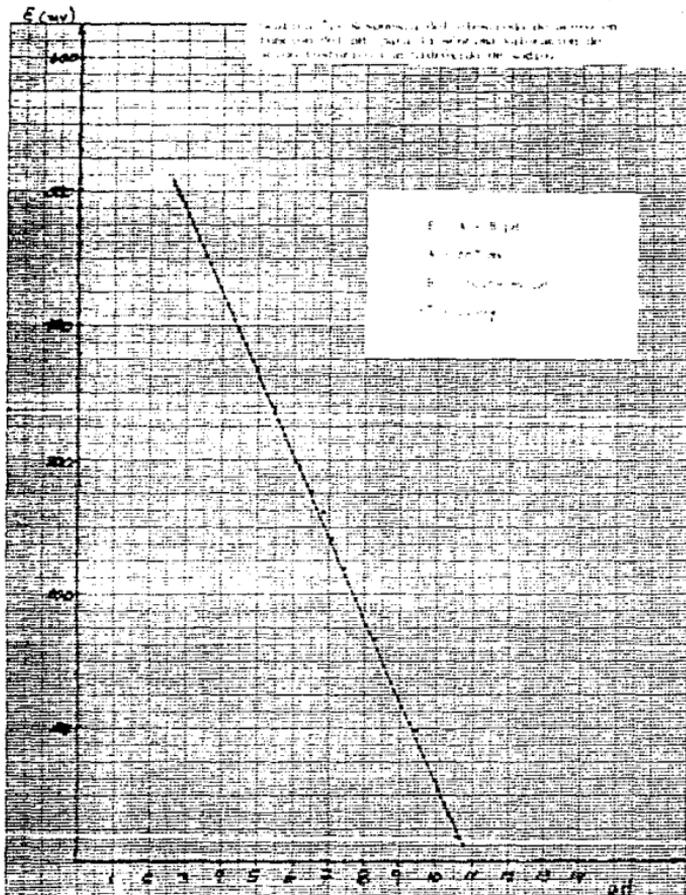


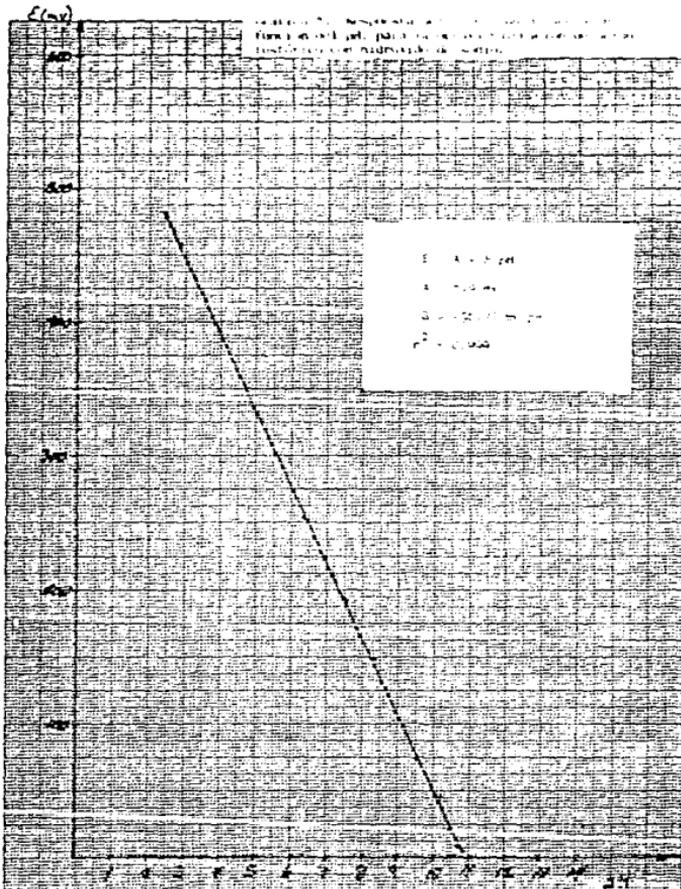
E(mV)

La figura 10, muestra el potencial de un electrodo de hidrógeno en función del pH, para la solución de un ácido débil en un medio tamponado con hidróxido de sodio.

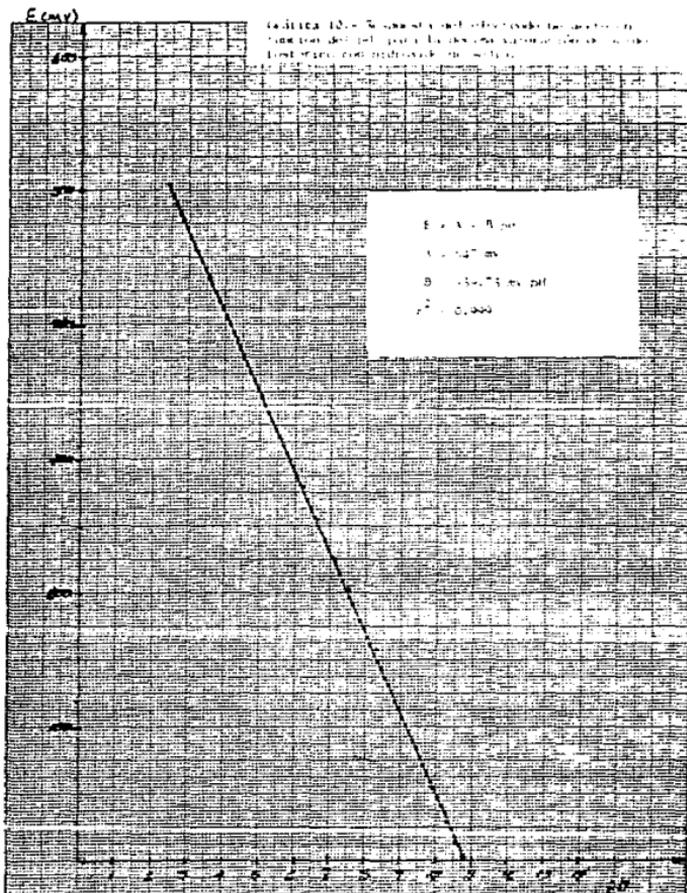




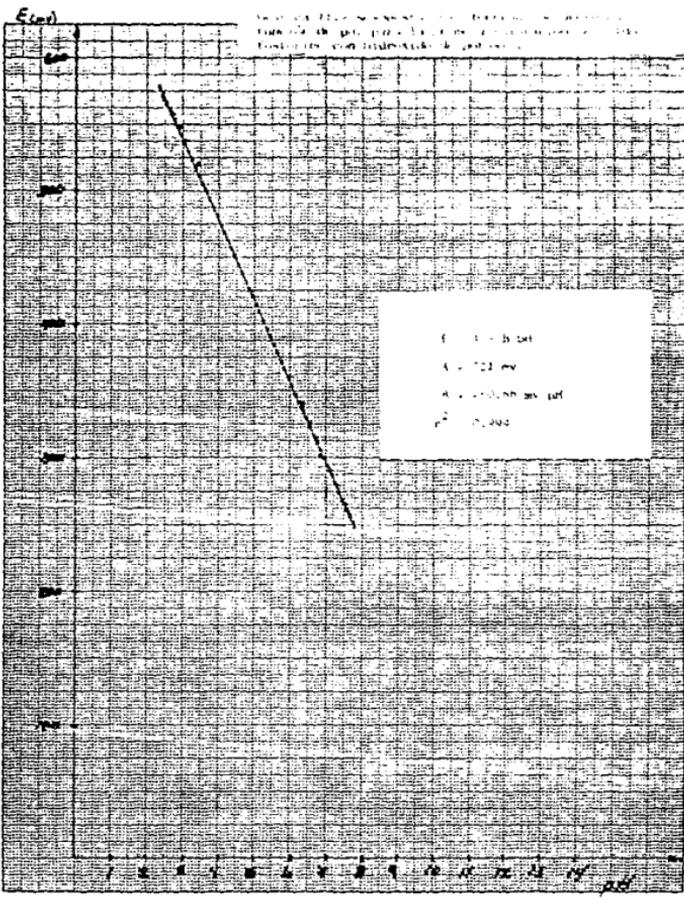








## ANEXO 2



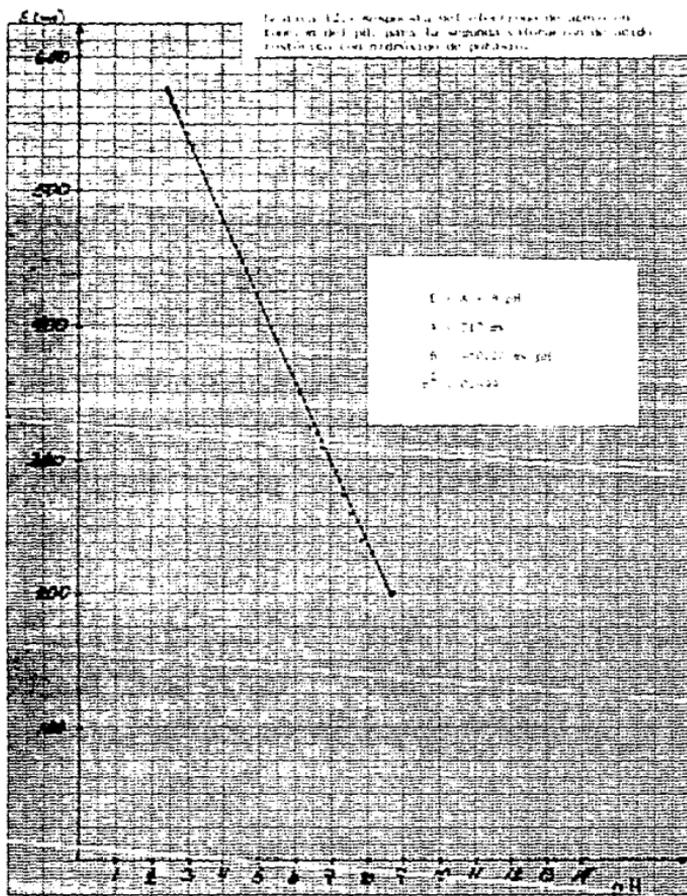
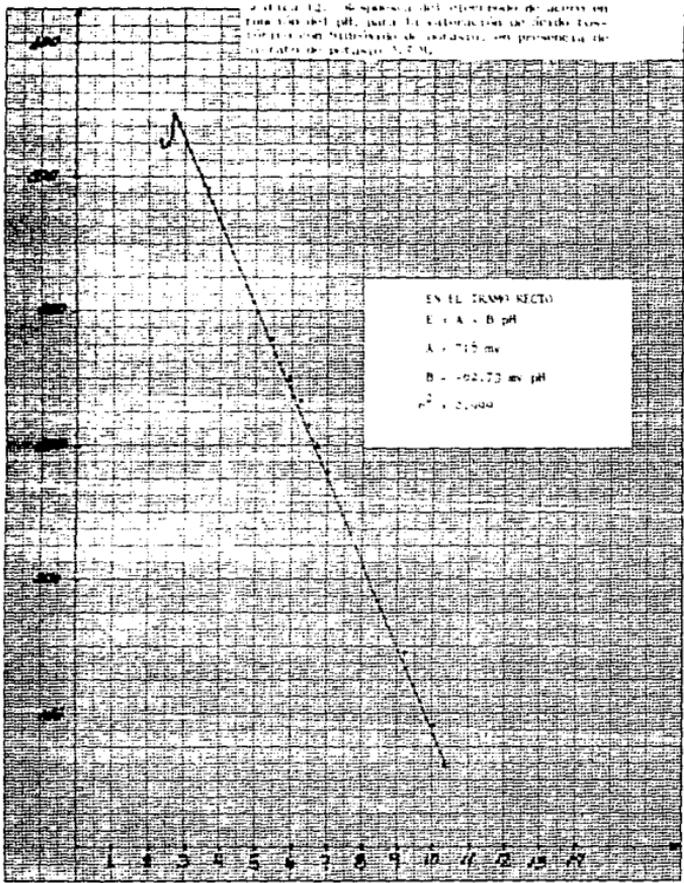
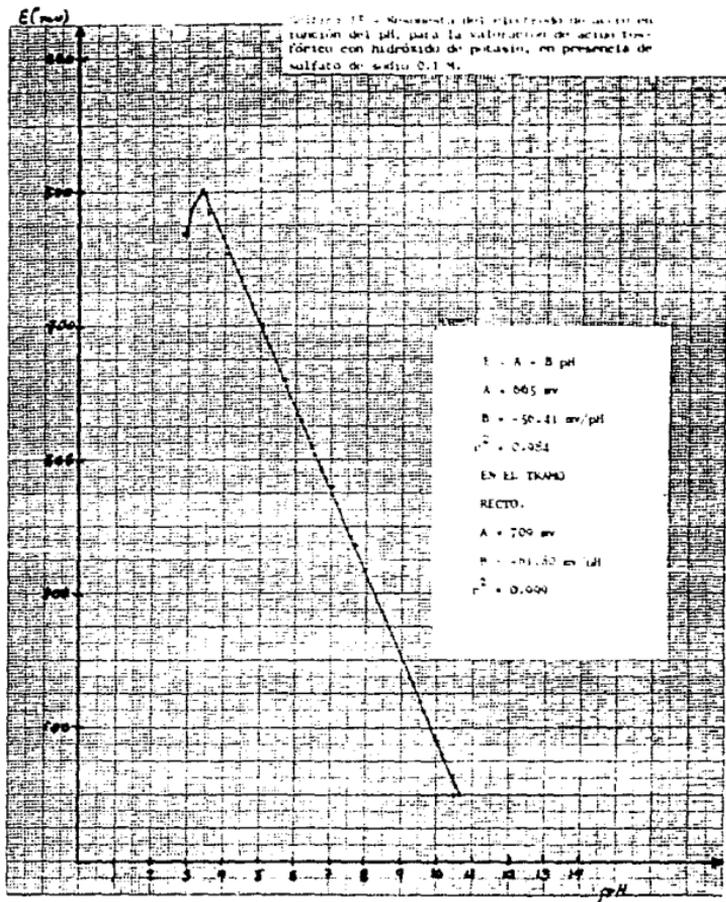
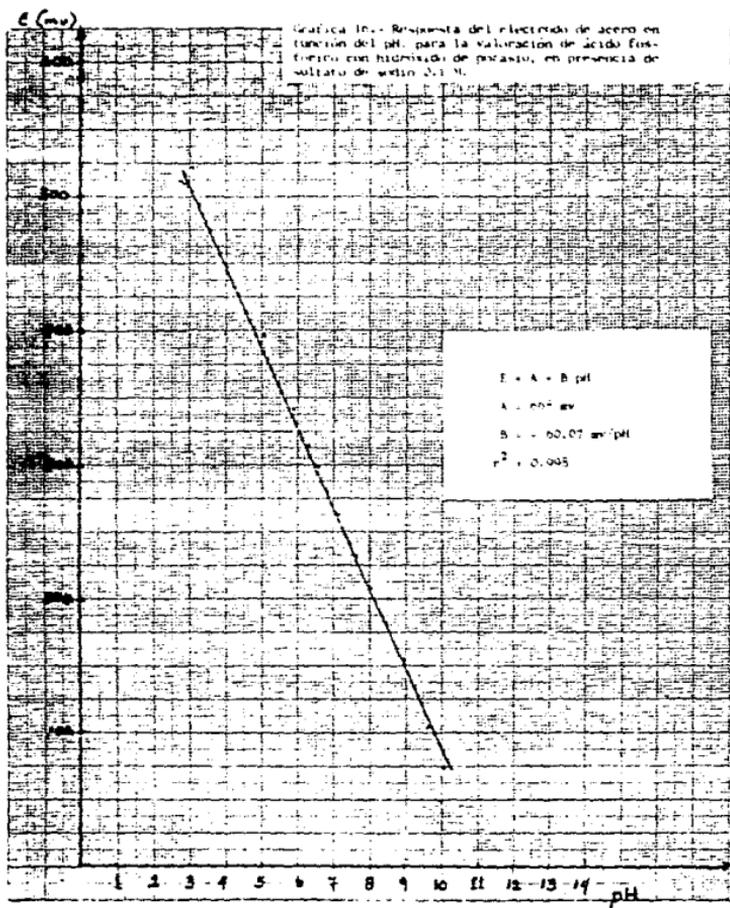


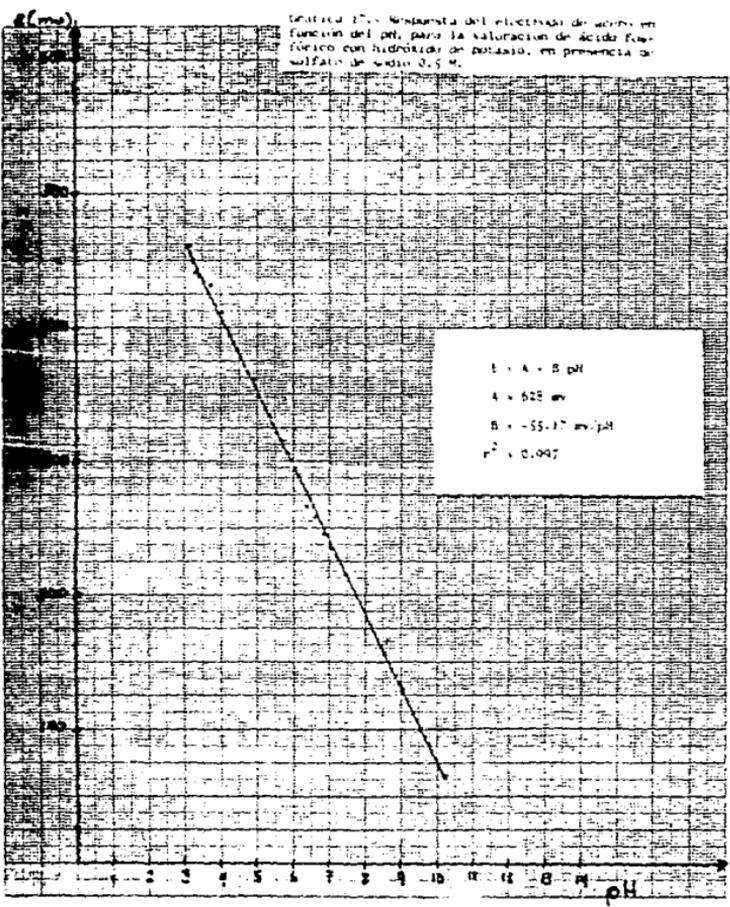


Figura 12. Suspensión de los electrodos de acero en  
 una solución pH, para la valoración con un ácido fuerte  
 (HCl) con Nitrobarb de sodio, con presencia de  
 un catión de potasio 0,2 M.

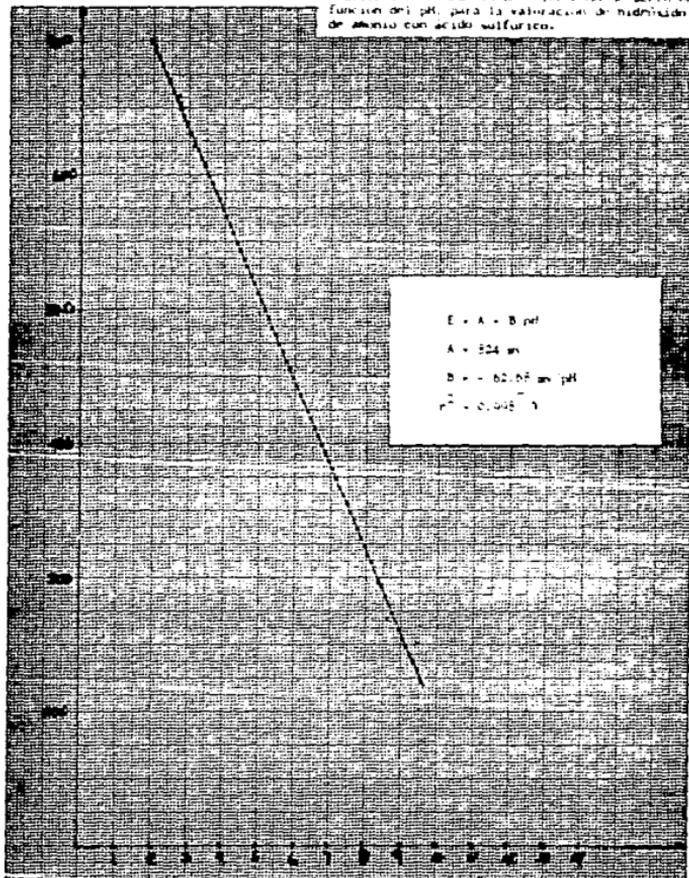








Gráfica 17.- Relación del potencial de oxido en función del pH, para la valoración de hidruído de amonio con ácido sulfúrico.



## ANEXO 3

ENSAYO DE PRUEBA DE HIPOTESIS PARA LOS RESULTADOS  
DE LAS 10 VALORACIONES DE ACIDO FOSFORICO  
POR HIDROXIDO DE SODIO

Con el fin de probar si el electrodo muestra una respuesta de tipo nernstiana, durante el periodo de tiempo trabajado, se presenta a continuación un ensayo de hipótesis aplicado sobre las pendientes de las rectas de regresión obtenidas para cada una de las diez valoraciones de ácido fosfórico por hidróxido de sodio.

Para conocer si todas las medidas realizadas, tienen una relación estrecha entre si o pudo haber un error desconocido, que haga que determinado valor este fuera de situación, se evaluaron los datos en los puntos extremos. De acuerdo al estimador  $t_{(20)}$  (no es el estimador  $T$  de student), si el valor calculado, es mayor que el valor obtenido de tablas, se considera ese valor como medida inválida.

Pendientes de las rectas de regresión:

n	B(mv/pH)
1	-59.79
2	-59.94
3	-57.66
4	-56.66
5	-58.87
6	-60.07
7	-60.69
8	-56.90
9	-57.86
10	-59.75

n=10

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \bar{x} = 58.819 \text{ mv/pH}$$

Rango = Dato mayor - dato menor

$$R = -56.66 - (-60.69) \quad R = 4.03$$

$$t_i = \frac{|x_i - \bar{x}|}{R}$$

Para los valores de -60.69 y -56.66 tenemos que:

$$t_1 = \frac{|-60.69 - (-58.19)|}{4.03} \quad t_1 = 0.416$$

$$t_2 = \frac{|-56.66 - (-58.19)|}{4.03} \quad t_2 = 0.535$$

De tablas tenemos que para  $n=10$ ,  $t_{\alpha}$  tiene un valor de 0.58, por lo anteriormente mencionado se observa que todas las medidas son válidas. De tal manera que se procede entonces a realizar el ensayo de prueba de hipótesis.

Se propone la hipótesis  $H_0$  contra la hipótesis nula  $H_1$ , siendo  $\mu$  la media poblacional esperada.

$H_0; \mu = 59 \text{ mv/pH} \implies$  el electrodo tiene una respuesta de tipo nernstiana.

$H_1; \mu \neq 59 \text{ mv/pH} \implies$  el electrodo no tiene una respuesta de tipo nernstiana.

en donde el estimador estadístico correspondiente  $T$  ( $T$  de student), lo designamos por:

$$T = \frac{\bar{x} - \mu}{s / \sqrt{n-1}}$$

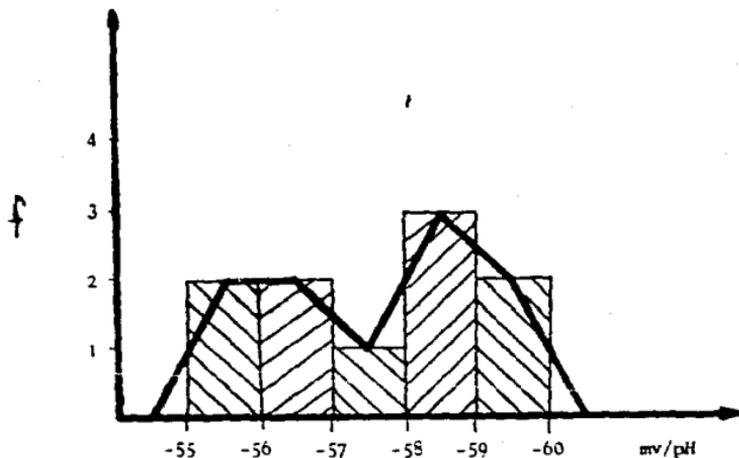
donde  $\bar{X}$  es la media de una muestra de tamaño  $n$  con una varianza muestral  $S$ .

Se aprobará  $H_0$  si  $T$  se encuentra entre los valores críticos de  $-t_c$  y  $+t_c$ , con un intervalo de confianza del 90%.

Retomando los datos de las pendientes de las rectas de regresión tenemos que:

n	B(mv/pH)	Intervalos de clase		Frecuencia
1	-59.79			
2	-59.94			
3	-57.66	-56.00	-56.90	2
4	-56.66	-57.00	-57.90	2
5	-58.87	-58.00	-58.90	1
6	-60.07	-59.00	-59.00	3
7	-60.69	-60.00	-60.90	2
8	-56.90			
9	-57.86			
10	-59.75			

Tal y como lo muestra la gráfica 19. se observa que la curva no es normal, pero tiene un sesgo hacia el lado derecho.



Gráfica 19.- Distribución de frecuencias para los datos de las pendientes de las rectas obtenidas por el método de mínimos cuadrados.

Evaluando la desviación estandar del grupo de datos obtenemos:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}} \quad S = 1.3689 \text{ mv/pH}$$

de donde el estimador T muestra el siguiente valor:

$$T = \frac{\bar{x} - \mu}{S / \sqrt{n-1}} \quad T = -0.3966$$

Buscando en tablas con n-1 grados de libertad tenemos:

coef de conf.	t.00	t.70	t.80	t.90	t.95
gl → 9	.261	.543	.883	1.38	1.83

de donde observamos, que T si se encuentra entre los valores de  $-t_c$  y  $+t_c$ , por lo que se hacepta  $H_0$ , implicando que el electrodo si tiene una respuesta de tipo nernstiana respecto al pH.

## BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Nomura K., and Ujihira Y.

Response of Oxide Films on Stainless Steel as a pH Sensor.  
Anal. Chem. 1988, 60, 2564-2567.

- 2.- Akiyama T., Ujihira Y., Okabe Y., Sugano T.

Ion-Sensitive Field-Effect Transistors With Inorganic Gate  
Oxide for pH Sensing.

IEEE Transaction on Electron Devices, 1982, 29, 1936-1941.

- 3.- Gerhart J., Friedrich K.

Análisis Volumétrico.

1961

U.T.H.E.A.

- 4.- Martín P. A.

Métodos Fisicoquímicos de Análisis.

1975

U.R.M.O.

5.- Flaschka H. A., Barnard A. J., Sturrock P. E.

Química Analítica Cuantitativa. V-I.

1984

C.E.C.S.A.

6.- Vogel A. I.

Química Analítica Cuantitativa. V-I

1974

Ed. Kapelusz.

7.-Castellan G. W.

Fisicoquímica.

2<sup>a</sup> Edición 1987

S.I.T.E.S.A.

8.- Pecsok R. L., Shields L. D.

Metodos Modernos de Analisis Químicos.

1983

L.I.M.U.S.A.

9.- Skoog D. A., West D. M.

Análisis Instrumental.

2<sup>a</sup> Edición 1986

Nva. Ed. Interamericana.

10.- Sanchez B. F.

Química Electroanalítica. Fundamentos y Aplicaciones.

1981

Ed. Alhambra.

11.- Ayres H. G.

Análisis Químico Cuantitativo.

2<sup>a</sup> Edición 1970

Ed. Haria.

12.- Pietrak D. J., Frank C. W.

Química Analítica.

2<sup>a</sup> Edición 1983

Nva. Ed. Interamericana.

13.- Gary D. C.

Química Analítica.

2<sup>a</sup> Edición 1988

L.I.M.U.S.A.

14.- Laitinen H. A., Harris W. E.

Análisis Químico.

1982

15.- Spiegel M. R.

Teoría y Problemas de Probabilidad y Estadística.

1976

McGraw Hill.

16.- Bauer E. L.

Manual de Ingenieros para Químicos.

1974

Ed. Alhambra.

## CITA BIBLIOGRAFICA

## REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

## PIE DE PAGINA

1	1	2564-2567
2	2	1936-1942
3	3	296
4	4	146-147
5	5	291
6	5	292-293
7	6	108-109
8	7	395
9	8	312
10	8	299-300
11	9	533
12	10	108-109
13	9	579
14	9	533
15	11	522-523
16	12	284-285
17	9	255-256
18	9	553-555
19	11	523-524
20	4	149-152

## CITA BIBLIOGRAFICA

## REFERENCIA BIBLIOGRAFICA

## PIE DE PAGINA

21	9	562-563
22	13	359-363
23	14	253
24	5	307-309
25	14	255-259
26	8	318
27	12	292-293
28	15	258-261
		263-264
29	15	161-215
30	16	22