

70



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



DIPLOMADOS PROFESIONALES FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE LA 1-FUROIL-3 CICLOHEXIL TIUREA COMO RECONOCEDOR SELECTIVO DE CATIONES EN ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES (ESI)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE: INGENIERO QUIMICO PRESENTA:

OLIVER GUTIERREZ LOZANO



MEXICO, D. F.

2000

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE PROF. ELIZABETH MARTÍNEZ CÁMARA
VOCAL PROF. MERCEDES MEIJUEIRO MOROSINI
SECRETARIO PROF. LEONEL PÉREZ MARÍN
1er. SUPLENTE PROF. ANA ISABEL CARRANCO PÉREZ
2º. SUPLENTE PROF. JOSEFINA ELIZALDE TORRES

**EL ESTUDIO FUE REALIZADO EN EL LABORATORIO DE RECONOCIMIENTO
MOLECULAR DE LA GERENCIA DE CIENCIAS AMBIENTALES DEL INSTITUTO
NACIONAL DE INVESTIGACIONES NUCLEARES (ININ).**

ASESOR DEL TEMA

SUSTENTANTE



DR. LEONEL PÉREZ MARÍN



OLIVER GUTIÉRREZ LOZANO

Agradezco a todas y cada una de las personas que hicieron posible este trabajo, quisiera poder ponerlas a todas, pero me llevaría otra tesis del mismo tamaño escribiendo lo que pienso y siento por ellas, pero de lo más profundo de mi ser les doy las gracias por haber estado ahí.

EmmaLuz : Oscuridad y Luz

Sergio: Enseñanza y Calor

Margara: Fortaleza y Lluvia

Carnal: Carácter y Cura

Mayzoro: Consentimiento y Apoyo

WAGOF: Hermandad y Despertar

Los Chavos: Fuerza y Sonrisa

Dr. Leonel: Sabiduría y Marea

Chu-chu: Capacidad y Sombra

Compadre: Esperanza y Recuerdo

Heidy: Velocidad y Risa

Lalo: Mounstro y Sinceridad

Giovis, Lupita, Fanny, Toño, Angie, Bitá, Chayo, Cristian, LuisAngel, Lore: Aprendizaje y Alegría

Mis Tíos y Tías, primos, etc., etc...

Lupita: Gratitude y Brisa

Pedro: Confianza y Visión

Güerito: Amistad y Río

Capi: Platicas y Círculo

Aztk´s: Desfogue y Tranquilidad

Sr. Franco y Sra. Alma: Palabra y Abrigo

Chely y Sammy: Calidez y Aurora

Abuelita: Cuidado y Repetición

Horacio y Lulú: Hogar y Arbol

Liliana: Misterio y Profundo

Beto y Monse: Unión y Bosque

... GRACIAS

Y la noche atrapó la nostalgia del ayer,
y tus besos sembraron en mi alma
la esperanza de un atardecer...

En el aura de la inconsciencia,
tus lágrimas conmueven la locura
de mi despertar...

Aterdece y el silencio penetra por
el hilo de tus anhelos,
eclipsando cualquier recuerdo que
tuvieses de la oscuridad ..

Y en el adiós de la melancolía

mis versos atrapan la pasión
que envolvió como alas de mariposa,
Atrapadas en el remolino de la

Realidad...

En donde nadie pudo creer en la oscuridad,
que vierte su llanto sobre el regazo
de mis ilusiones.

Te encuentras con la
piedra que atraviesa tu alma en
fragmentos delicados de alegría para
perecer en el limbo del que estuvo bien
por haber existido...

.. O

CAPÍTULO 1

OBJETIVOS	1
2.1 Objetivo general.	2
2.2 Aspectos específicos de estudio.	2

CAPÍTULO 2

INTRODUCCIÓN	4
2.1 Contaminación química de las aguas	5
2.2 Fuentes de los metales tóxicos	6
2.3 El mercurio. Fuentes de contaminación.	8
2.3.1 Toxicidad del mercurio	12
2.3.2 Métodos de análisis empleados para la determinación del mercurio	13
2.4 Sensores químicos	15
2.4.1 Electrodo selectivo de iones (ESIs).	16
2.4.2 Electrodo de portador móvil neutro.	18
2.4.2.1 Composición de la membrana.	19
2.4.2.2 Disolvente mediador o plastificante.	19
2.4.2.3 La matriz.	20
2.4.3 Electrodo selectivo al ion mercurio	21
2.4.4 Compuestos selectivos	22
2.4.5 Tioureas	26

CAPÍTULO 3

EXPERIMENTAL	28
3.1 Reactivos utilizados.	28
3.2 Composición de las membranas.	29
3.3 Construcción de los electrodos.	32
3.4 Composición de la membrana.	33

CAPÍTULO 4

METODOLOGÍA DE CÁLCULO	36
4.1 Calibración de las membranas	38
4.2 Límite inferior de respuesta lineal (LIRL)	40
4.3 Límite práctico de detección (LPD)	41
4.4 Tiempo de respuesta	42
4.5 Evaluación del efecto del pH	43
4.6 Análisis de interferencias	44
4.6.1 Método de las Interferencias Fijas (MIF)	44
4.6.2 Método de las Soluciones Separadas (MSS)	47
4.6.3 Método de la Igualación de Potencial (MIP)	48
4.6.4 Método de Bakker (MB)	49
4.7 Tiempo de vida	50
4.8 Tratamiento de los datos obtenidos	52
4.9 Fórmulas estadísticas	52

CAPÍTULO 5

RESULTADOS Y DISCUSIÓN	54
5.1 Estudio de solubilidad	55
5.2 Medición de la impedancia del composite	57
5.3 Calibración de los electrodos	58
5.3.1 Calibración de electrodos activados en cadmio	60
5.3.2 Calibración de electrodos activados en cobalto	62
5.3.3 Calibración de electrodos activados en cobre	63
5.3.4 Calibración de electrodos activados en mercurio	65
5.3.5 Calibración de electrodos activados en estroncio	67
5.3.6 Calibración de electrodos activados en plata	69
5.3.7 Calibración de electrodos activados en plomo	71
5.3.8 Calibración de electrodos activados en zinc	74
5.4 Selección del ion metálico que determina el ligando	75

5.5 Análisis de las propiedades del ESI de $(\text{HgOH})^+$	76
5.5.1 Características de un ESI de $(\text{HgOH})^+$	77
5.5.2 Estadísticas de los ESI de mercurio a pH neutro.	78
5.6 Selectividad del ESI de $(\text{HgOH})^+$	81
5.6.1 Método de las interferencias fijas (MIF).	81
5.6.2 Método de las soluciones separadas (MSS).	83
5.6.3 Método de la igualación de potenciales (MIP).	84
5.6.4 Método de Bakker (MB).	86
5.6.5 Comparación de los métodos.	88
5.7 Estudio de pH.	89
5.8 Mecanismo de respuesta.	92

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES	94
---------------------------	----

CAPÍTULO 7

GLOSARIO	96
-----------------------	----

CAPÍTULO 8

BIBLIOGRAFÍA	100
---------------------------	-----

1. OBJETIVOS

La química analítica juega un importante papel en la protección del medio ambiente. Sus aplicaciones incluyen la determinación de contaminantes, de forma cualitativa y cuantitativa, en la biosfera.

Muchas aplicaciones involucran el análisis de trazas, frecuentemente del orden de las ppb. Una alta sensibilidad no es por supuesto el único criterio a tener en cuenta para utilizar un método en particular, la selectividad, precisión y exactitud de un método también son criterios muy importantes. La simple preparación y tratamiento de la muestra para el análisis y la rapidez de éste son factores que también deben ser considerados. Escoger un método u otro para un análisis lógicamente está afectado por el costo de la instrumentación. Como el análisis medioambiental generalmente involucra análisis en serie, se prefieren métodos que puedan ser automatizados, desde la toma de la muestra hasta la obtención de los resultados.

La monitorización de compuestos tóxicos presentes en el medio natural ha adquirido mucha importancia actualmente. El uso de sensores químicos y biosensores para el control de la polución es un nuevo campo de la investigación aplicada que está teniendo un gran auge actualmente. El objetivo prioritario es la obtención de sensores de elevada selectividad, reproducibles y con límites de detección bajos.

La preocupación por la determinación de mercurio y otros metales pesados se ha incrementado durante los últimos años debido a su elevada toxicidad que ha provocado la aparición de numerosos episodios de contaminación fundamentalmente en aguas.

2.1 Objetivo general

El objetivo del presente trabajo es proponer un sensor selectivo a algún ion metálico, basándose en un compuesto de la familia de las tioureas, que nos permita la determinación de un metal en solución acuática para muestras medioambientales y de interés industrial.

2.2 Aspectos específicos del estudio

- Selección del % en peso de la 1-furiol-3-ciclohexil tiourea dentro de la membrana del ESI.
- Pruebas de solubilidad del ligando con diferentes mediadores.
- Elaboración de membranas basadas en la 1-furiol-3-ciclohexil tiourea como ligando sensor.
- Activación y calibración de los electrodos para diferentes soluciones metálicas

- Selección del metal que sensa el electrodo, y desarrollo del ESI de ion metálico.
- Características del ESI (pendiente, LIRL, LPD, tiempo de vida y tiempo de respuesta).
- Determinar la selectividad del ESI del metal sensado.
- Obtener el intervalo de pH en donde trabaja el ESI.

Se analizará la técnica de construcción de los electrodos selectivos de iones.

2. INTRODUCCIÓN

La contaminación del medio acuático natural por las materias residuales que resultan de la actividad humana es uno de los problemas más importantes y complejos al que se enfrenta la humanidad actualmente. La contaminación de las aguas implica necesariamente una restricción en el uso de las mismas, admitiéndose diferentes niveles o grados de contaminación según sea su destino final (consumo humano, actividades industriales, etc.)⁽¹⁾.

En general, la contaminación implica la presencia de sustancias o formas de energía (como un aumento en la temperatura en algún lago puede causar que muchas especies mueran) que afectan de modo adverso a alguno de los usos que pudiera darse a un agua determinada. Podemos clasificarla según su origen en natural o antropogénica, según su causa en consciente o accidental, según su vía de entrada en intensiva o extensiva y según su naturaleza en física, química o biológica⁽²⁾.

La contaminación de origen antropogénico es muy variada. Podemos citar como ejemplos las aguas residuales urbanas, los vertidos procedentes de actividades industriales o la contaminación generada por el uso extensivo de plaguicidas en la agricultura.

Una contaminación consciente es la que se produce previsiblemente como consecuencia de determinadas circunstancias, por ejemplo la provocada por una población que vierta sus aguas residuales al río. Para evitar o minimizar esta contaminación se toman una serie de precauciones y medidas técnicas. En cambio, sobre la contaminación accidental, como las derivadas de una erupción volcánica, no es posible tomar ninguna medida.

Otro tipo de contaminación es la intensiva, la misma se produce a través de canales bien definidos en el tiempo y en el espacio, por ejemplo un vertido urbano o procedente de las fábricas. La extensiva es la que alcanza las aguas por unas vías más imprecisas como las de la lluvia ácida o las de aportes de nutrientes a través de las aguas de escurrimiento.

Según la naturaleza del contaminante, tendremos contaminación física, química y biológica. Muy frecuentemente, en el agua residual nos encontraremos más de un tipo de contaminación. Así, las aguas de un río afectadas por un vertido residual urbano presentará contaminación física debida a la presencia de sólidos y sustancias que puedan modificar sus características organolépticas, contaminación biológica debido a la presencia de microorganismos que proceden del cuerpo humano, y contaminación química como consecuencia de abundante materia orgánica (restos de proteínas, carbohidratos, grasas, etc.) y material inorgánico (amoníaco, sulfuros, metales pesados, etc.).

2.1 Contaminación química de las aguas

La contaminación química de las aguas está muy ligada al desarrollo industrial, por lo que nuestros esfuerzos deberán dirigirse a su prevención mediante la creación de nuevas tecnologías que la reduzcan al mínimo y sean compatibles con el desarrollo socioeconómico de los países.

El hombre está expuesto a una gran cantidad de elementos químicos que se encuentran en la hidrósfera. Algunos de éstos son beneficiosos y esenciales para sus procesos vitales, en cambio otros son muy tóxicos.

La presencia de metales en aguas es motivo de preocupación, principalmente por sus efectos tóxicos y su bioacumulación en la cadena trófica. Algunos metales son necesarios para la vida: alcalinos (Na y K), alcalinotérreos (Ca y Mg) y metales de transición (Fe, Mn, Cu, Zn, Cr, Ni, etc.), pero hay otros (Hg, Cd, Pb) que son metales no esenciales y tienen efectos tóxicos sobre el organismo humano.

Desde el punto de vista de la contaminación ambiental, los metales pueden clasificarse como metales esenciales, tóxicos pero no disponibles y muy tóxicos y relativamente accesibles^[2]. Los metales pesados son los que causan mayores problemas, ya que los mismos son empleados en grandes cantidades y abundan mucho en la actual sociedad industrial. En la Tabla 2.1 se muestra una clasificación teniendo en cuenta la toxicidad.

ESENCIALES			TÓXICOS PERO NO DISPONIBLES		TÓXICOS Y ACCESIBLES		
Na	C	Li	Ti	Ga	Be	As	Au
K	P	Rb	Hf	La	Cu	Se	Hg
Mg	Fe	Sr	Zr	Os	Zn	Te	Tl
Ca	Co	Al	W	Rh	Sn	Pd	Pb
Ni			Nb	Ir	Cd	Ag	Sb
			Ta	Ru	Bi	Pt	
			Re	Ba			

Tabla 2.1 Clasificación de los metales según toxicidad y biodisponibilidad

2.2 Fuentes de los metales tóxicos

Los metales tienen muchas propiedades que hacen interesante su estudio. Muchos de los elementos metálicos son micronutrientes, es decir necesarios para el desarrollo de los organismos vivos y su deficiencia puede conducir a enfermedades, por ejemplo, la ingestión de una cantidad insuficiente de hierro causa anemia. Al mismo tiempo, los metales que, en pequeñas cantidades, son necesarios para un buen estado de salud, pueden llegar a ser tóxicos si se ingieren en grandes dosis^[3].

Otros metales como el mercurio, cadmio y plomo, no tienen funciones conocidas en el organismo y es posible que la exposición interna sea peligrosa. Otra propiedad importante de los metales es que nunca se degradan. A diferencia de muchos contaminantes orgánicos que se descomponen con la exposición a la luz solar o al calor, los metales persisten. Pueden ser enterrados en el suelo o lavados dentro de sedimentos, pero nunca desaparecen por completo.

Los metales se encuentran en casi todos los tipos de rocas. Son llevados hacia la superficie de manera natural mediante la erosión y la actividad volcánica, y son lavados en arroyos siendo depositados a la larga con los sedimentos en los ríos, lagos y océanos. Se incrustan en las rocas del sedimento donde, a lo largo del tiempo, se desprenden para reiniciar el ciclo^[1]. Las acciones humanas han alterado, en gran parte, el ciclo natural de los metales y en muchos casos las contribuciones del hombre son mucho mayores que aquellas provenientes de las fuentes naturales.

Algunas formas en que se movilizan los metales son totalmente obvias, mientras que otras son bastante más sutiles. La quema de carbón y petróleo libera grandes cantidades de metales al aire debido a que son contaminantes naturales del combustible. Los productos de desecho que contienen metales se entierran en los basureros junto con las cenizas que también contiene metales provenientes del carbón y la quema de basura. Estos terrenos suelen lixiviar metales hacia las corrientes subterráneas de agua.

Como se mencionó con anterioridad, los aportes antropogénicos son la causa de contaminación más importante y van unidos directamente al desarrollo industrial de los países. Así los países con un mayor desarrollo tecnológico contaminan más las aguas y la atmósfera. En la Tabla 2.2 se recoge una estimación del aporte de metales pesados al medio natural a través de las aguas residuales.

METAL/ORIGEN	INDUSTRIAL	COMERCIAL	DOMÉSTICO	TOTAL
Arsénico	0	0.135	0.815	0.95
Cadmio	1.13	0.04	0.18	1.35
Cromo	2.94	0.09	0.77	3.80
Cobre	8.83	1.81	9.33	19.97
Plomo	8.38	0.23	1.36	9.97
Mercurio	0.14	0.04	0.18	0.36
Níquel	4.08	0.36	2.26	6.70
Plata	2.31	0.04	0.23	2.58
Zinc	22.47	7.75	43.94	74.16

Tabla 2.2 Aportes de metales pesados (kg/d) vía aguas residuales en una ciudad de Norteamérica 1,000,000 de habitantes.

Los elementos metálicos son utilizados por la industria en grandes cantidades y para una variada gama de aplicaciones^[4], por ejemplo catalizadores, pinturas, detergentes, material de construcción, aditivos, pesticidas, etc. Buena parte de la cantidad utilizada en estas actividades termina por incorporarse al medio en forma iónica y por tanto soluble.

Muchos de los elementos que se muestran en la Tabla 2.2 tienen afinidad por el azufre, con lo que atacan los enlaces que forma este elemento en las enzimas, produciendo la inhibición de estas^[5]. Por otra parte, metales como el Cd, Cu o Pb en su forma iónica forman complejos

estables con los grupos amino (-NH₂) y carboxílicos (-COOH), dificultando los procesos de transporte a través de las paredes celulares.

Los metales, una vez que se encuentran en el medio acuático, pueden estar en forma libre o formando complejos, ya sea con ligandos inorgánicos (Cl⁻, OH⁻, CN⁻), o con orgánicos (EDTA, NTA, ácidos cítrico, oxálico, húmico, fúlvicos, proteínas, etc.). Otra posibilidad es que el ion metálico se incorpore en la fase sólida (sedimentos), bien sea por precipitación, fundamentalmente como hidróxido, óxido o carbonato, o bien a través de procesos de adsorción y coprecipitación.

2.3 El Mercurio. Fuentes de contaminación

El mercurio es uno de los primeros elementos metálicos conocidos por el hombre, encontrándose vestigios de él en el siglo XVI antes de Cristo. En la Roma antigua se le denominó *azogue* (metal vivo), nombre por el cual también se le conoce en la actualidad. El mercurio es un componente menor, pero ampliamente difundido de la corteza terrestre, donde forma parte de muchas sales. Se encuentra concentrado fundamentalmente en el cinabrio (HgS) de color rojo escarlata, utilizándose este depósito mineral como única fuente de obtención de este elemento. El mercurio se encuentra cerca de donde existe actividad volcánica en forma de cinabrio, de donde se extraen aproximadamente 60,000 toneladas por año en un ámbito mundial^[6]. Este elemento tiene la cualidad de mezclarse con otros metales y formar aleaciones útiles; debido a ésta características, fue y es muy utilizado para la extracción de oro y plata, pues forma amalgamas con estos metales y después se desprende de ellos por una simple destilación^[6,7].

El mercurio existente en el medio ambiente puede provenir de fuentes naturales y antropogénicas. Las fuentes naturales de mercurio comprenden el desgaste geológico y las emisiones volcánicas; las emisiones por el hombre comprenden los diferentes usos que se le da a éste metal, teniendo emisiones industriales, agropecuarias, de laboratorios, de hogares, etc.

Sus aplicaciones como producto de partida en diversas industrias son tan variadas, que los posibles focos de contaminación son amplios. En la Tabla 2.3 se muestra algunas de las aplicaciones más importantes de este metal y sus compuestos^[6-8].

APLICACIONES	CONSUMO (Ton.)	PORCENTAJE SOBRE EL CONSUMO TOTAL
Plantas de Cloro-Alcalí	381	31
Baterías	250	21
Pinturas	192	16
Aparatos eléctricos e interruptores	141	12
Instrumentos de medición y control	87	7
Pigmentos, farmacéuticas, catalizadores	40	3
Dentales (amalgamas)	39	3
Misceláneos	35	3
Lámparas eléctricas	31	3
Usos en laboratorios	18	1

Tabla 2.3 Principales aplicaciones del mercurio en Estados Unidos.

Como se ve en la tabla 2.3 el mercurio tiene muchas aplicaciones y usos, pero de estas se desprende colateralmente la contaminación del entorno donde se encuentran estas industrias por cantidades en algunos casos bastante significativas del metal. Así el desarrollo de la industria conlleva una contaminación del ecosistema en donde se encuentran las industrias.

La emisión del mercurio procedente de fuentes fijas, móviles y naturales tienen lugar, principalmente, a través de las aguas y el suelo. La mayor parte de las emisiones de mercurio se depositan cerca de las fuentes emisoras, aunque algunas partículas recorren grandes distancias y contaminan lugares remotos como es el caso de los glaciales árticos.

Existe registro de que el mercurio ha causado grandes daños para el ser humano, en una industria de Japón que vertía sus desperdicios en un río cercano, estos desperdicio contenían una cantidad importante de mercurio, que se quedo en los tejidos de los peces, posteriormente consumieron los humanos y gran parte de la población tuvo graves daños e incluso muchos de ellos murieron.

Muchos estudios han demostrado la relación que existe entre las emisiones de mercurio a la atmósfera y su deposición en muchas superficies medioambientales (como son la vegetación, el suelo, el polvo y el agua). Éstas superficies constituyen un entorno con el cual interacciona el organismo humano constantemente. En la Figura 2.1 aparece reflejado un esquema que resume la trayectoria del mercurio hasta llegar al organismo humano.

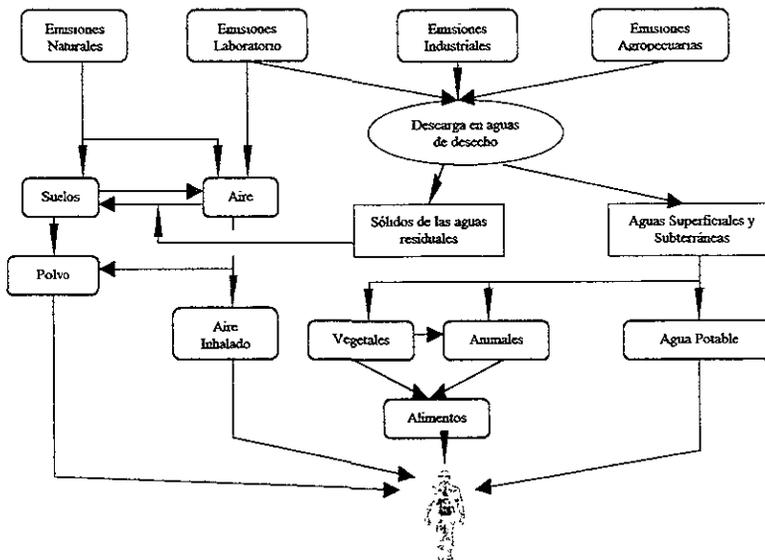


Figura 2.1 Esquema de la trayectoria del mercurio desde diferentes fuentes hacia el organismo humano.

El mercurio puede contribuir a la contaminación del ser humano, mediante su deposición en los tejidos de los peces; el aire, el polvo, o por ingestión directa de compuestos de mercurio en solución. Pueden descargarse grandes cantidades de mercurio en el suelo y en el agua, sin embargo muy poco del mercurio descargado en los suelos se transporta a las aguas superficiales o subterráneas, salvo mediante la erosión o el desgaste geoquímico. Normalmente el mercurio está ligado a la materia orgánica de forma bastante estrecha, generalmente formando complejos^[6,8].

La contaminación de las aguas superficiales por el mercurio se debe a los efluentes de las industrias en donde se utiliza este metal de manera directa o indirecta. El agua del subsuelo y el agua superficial raramente contienen mercurio en concentraciones que excedan los 10 ng/L^[7]. En los procesos de tratamiento de agua tienen lugar una serie de procesos como son: control de pH, preoxidación, remineralización, etc. en los cuales no interviene ninguna sal de mercurio. Por esta razón, podemos afirmar que los niveles de mercurio no se incrementan por esta vía.

El mercurio presenta tres formas químicas principales que pueden ser nocivas para el ser humano, mercurio elemental (vapor de mercurio), sales de mercurio y mercuriales orgánicas. La exposición al vapor de mercurio es principalmente ocupacional, en los trabajadores de empresas electrónicas, productoras de cloro-alcalis, plásticos, fungicidas, de elaboración de amalgamas dentales o de termómetros. Así como en algunos laboratorios y hospitales en donde se rompen los termómetros por ejemplo en Canadá se rompen alrededor de 3 millones de termómetros cada año (6 toneladas de mercurio por año)^[6]. La exposición crónica a los vapores de mercurio se lleva en lugares poco ventilados y son inhalados en forma inadvertida.

Por lo que respecta a las sales de mercurio, este metal se va a presentar en dos formas de oxidación, Hg(I) monovalente y Hg(II) divalente. El cloruro mercurioso, HgCl, es también conocido como calomel, actualmente se utiliza como electrodo en algunos trabajos analíticos o fisicoquímicos, fue usado hace algunos años como antiséptico en cremas cutáneas o como diurético. Las sales de mercurio en general se utilizan en algunas empresas, por lo que se han convertido en un serio problema cuando estas instituciones tiran dichas sales a los cuerpos de agua (ríos, lagos, etc.).

Los organomercuriales son derivados de este metal en donde se presentan enlaces covalentes con compuestos de carbono. Dentro de este grupo destacan los alquilmercúricos por su peligrosidad, siendo el metilmercurio el representante más estudiado por su uso en los fungicidas. El riesgo de exposición más frecuente a esta forma mercurial, lo constituye el consumo de semillas mal lavadas y contaminadas por este tipo de compuestos o por el consumo de carnes de animales alimentados con dichas semillas o harinas y por pescados que viven en los lagos, ríos y mares contaminados por estos organomercuriales. Uno de los ejemplos más citados en la bibliografía, se denomina la enfermedad de Minamata, que se presentó en Japón, por el consumo de pescado crudo con altos niveles de metilmercurio formado por la biotransformación del mercurio inorgánico en los ríos y lagos arrojado como desecho de varias empresas, en donde cientos de personas murieron^[7].

En la tabla 2.4 se muestra los niveles de concentración de mercurio en algunos medios

MEDIO	RANGO DE CONCENTRACIONES TÍPICAS	
	Rural o Lejano	Urbano
• Aire		
Gas	1 - 4 ng/m ³	1.5 - 4 ng/m ³
Precipitación	5 - 25 ng/L	0.80 - 1.14 µg/L
Partículas	0.001 - 0.05 ng/m ³	1 - 1.5 n/m ³
Límite tóxico para vapor de mercurio	0.1 mg/m ³	0.1 mg/m ³
• Agua		
Lagos	1 - 5 ng/L	500 ng/kg
Ríos	0.2 - 0.7 ng/L	
Subterránea	0.5 - 1.3 ng/L	
Océano	0.3 - 1.0 ng/L	0.4 - 8 ng/L
Desembocaduras de ríos	5 - 10 ng/L	
Partículas suspendidas		500 ng/kg
• Suelos		
Suelo superficial	1 - 10 mg/kg	0.20 - 1.0 mg/kg
Sedimentos	50 - 100 ng/kg	1 - 10 mg/kg
• Alimentos		0.001 - 10 ppm
Máximo nivel permitido (OMS)	0.05 ppm	0.05 ppm

Tabla 2.4 Concentraciones de mercurio en algunos medios

2.3.1 Toxicidad del mercurio

Los vapores de mercurio se absorben en forma muy escasa en el tracto gastrointestinal. Sin embargo su inhalación alcanza rápidamente al pulmón en donde se oxida a la forma divalente por la acción de la catalasa eritrocitaria. Dado que una cantidad de vapor de mercurio no se oxida, es en esa forma como alcanza a llegar al cerebro. La exposición breve a los vapores de mercurio produce síntomas como escalofríos, sabor metálico, náuseas, debilidad, diarrea, tos y una sensación de opresión torácica. Las exposiciones crónicas provocan el síndrome vegetativo asténico, que es un trastorno neurológico así como salivación intensa y la gingivitis, si la exposición es muy prolongada se pueden presentar cambios psicológicos como depresión, irritabilidad, confusión, enrojecimiento corporal incontrolado (eritismo)^[9].

Las sales inorgánicas del mercurio que son solubles en el agua en forma divalente se absorben en un 10% por el tracto gastrointestinal aunque una cantidad adicional se va a quedar unida a las mucosas intestinales. Una vez que atraviesa el tracto gastrointestinal, las sales de mercurio se distribuyen principalmente en los riñones. Las sales de mercurio no logran atravesar la barrera hematoencefálica ni la placenta. Se eliminan por la orina y las heces, presentando una vida media de alrededor de 60 días. Las sales de mercurio provocan la precipitación de las proteínas de las mucosas lo que va a producir un color grisáceo en la boca, la faringe e intestino, acompañado de dolor intenso y vómito en la intoxicación aguda. En las exposiciones prolongadas se presenta como un eritema de las extremidades, el tórax y la cara, con fotofobia, anorexia, taquicardia y constipación o diarrea; este conjunto de síntomas se cree que resulta de las reacciones de hipersensibilidad^[9-11].

Los compuestos organomercuriales se absorben con mayor facilidad y de forma casi completa por su mayor liposolubilidad. Por estas mismas características, logran atravesar la barrera hematoencefálica y la placenta. Su distribución es más uniforme en todo el organismo. Sin embargo, una porción importante se encuentra en los eritrocitos. Aunque esta cantidad depende del tipo de compuesto organomercurial, la unión carbono-mercurio en los anilmercurios son débiles, por lo que la toxicidad de estos compuestos se debe a la forma inorgánica divalente del metal. En los seres humanos la excreción del metilmercurio se realiza principalmente por las heces. La vida media del metilmercurio en el hombre es de alrededor de 65 días. Los organomercuriales provocan daños principalmente del tipo neurológico que consisten en alteraciones en el campo visual, ataxia (desordenes en la función del sistema nervioso), neurastenia (debilidad del sistema nerviosa), pérdida de la audición, temblor muscular, alteraciones en el movimiento corporal; con exposiciones prolongadas parálisis y muerte^[10].

2.3.2 Métodos de análisis empleados para la determinación de mercurio

Existen varios métodos para la determinación del mercurio en muestras ambientales y biológicas. Estos métodos difieren fundamentalmente en el costo del equipamiento, la infraestructura y las condiciones de laboratorio a las que tienen que estar sometidos.

En los Estados Unidos el Centro de Investigación del Agua ha descrito un análisis de mercurio en el agua basado en una amalgamación con oro y Espectrofotometría de Absorción Atómica con Vapor Frío (EAAVF) utilizando equipo estándar (Perkin Elmer), con un límite de detección de 2ng/kg (200mL muestra) ^[6]. Las muestras son tratadas con HBr/Br, y el mercurio es reducido por SnCl₂. La EAAVF usando absorción ultravioleta al vacío a 185.0nm es teóricamente más sensible que la espectrofotometría de absorción a 253.7nm, pero es experimentalmente más difícil debido a la interferencia de absorción por el oxígeno molecular y a la absorción de fondo mediante moléculas producidas en el proceso de atomización; se han obtenido límites de detección abajo de 0.01ng (0 1ng/kg) ^[7]. La técnica más prometedora, barata y fácil de manejar, es la Espectrofotometría de Fluorescencia Atómica (EFA), la cual a 253.7nm, se ha usado como un procedimiento de determinación, en conjunto con el principio de vapor frío con oro, para el análisis en aguas naturales ^[8,12].

La necesidad del seguimiento o control de procesos ambientales como es la determinación de compuestos tóxicos en agua al nivel de trazas, ha impulsado el desarrollo de una amplia variedad de técnicas analíticas auxiliadas por sistemas de adquisición y tratamiento de las señales analíticas.

Conjuntamente con los grandes y complejos equipos automatizados de análisis de uso en los laboratorios centrales de control analítico, se han ido desarrollando dispositivos menos sofisticados denominados sensores químicos que por su simplicidad, robustez y bajo costo poseen una filosofía de uso alternativa. En general los sensores constituyen un complemento indispensable de las grandes instalaciones, ya que permiten la obtención de información útil en tiempo real. Estos dispositivos son portátiles, no necesitan de cuidados excesivos de laboratorio, no requieren prácticamente mantenimiento y son fácilmente integrables en sistemas automáticos. Por todo ello su desarrollo ha sido rápido y su uso se ha extendido en diferentes áreas, existiendo actualmente un gran número de sensores de cationes y aniones disponibles comercialmente ^[13-16]. Se han desarrollado métodos potenciométricos para la detección del mercurio, estos se verán más adelante en las secciones 2.4.3 y 2.4.4.

2.4 Sensores Químicos

Un sensor químico es un dispositivo analítico que está compuesto básicamente por dos partes: un elemento de reconocimiento molecular, que interacciona selectiva o específicamente con un determinado analito de la muestra, y un componente instrumental, integrado fundamentalmente por el transductor. Ambas partes pueden encontrarse físicamente separadas o integradas en el transductor propiamente dicho, el cual convierte la señal de reconocimiento (electroquímica, óptica, térmica o másica) en una señal eléctrica.

En la Figura 2.2 se muestra el diagrama esquemático del funcionamiento de un sensor químico.

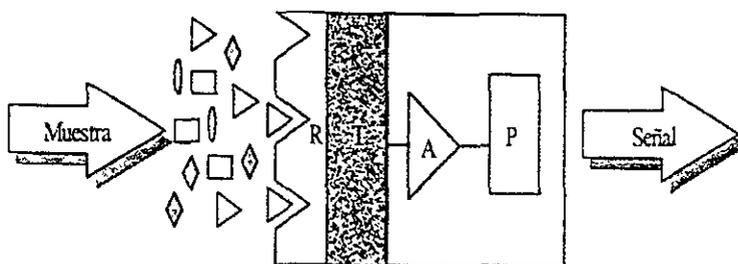


Figura 2.2 Diagrama esquemático del funcionamiento de un sensor químico (R-receptor o sistema de reconocimiento, T- transductor, A- amplificador de la señal y P-procesador de la misma).

Los sensores químicos de estado sólido^[17-21] son aquellos que están formados en su totalidad por materiales sólidos, que pueden ser metales, semiconductores o membranas orgánicas. Estos sensores tienen una serie de ventajas como son la robustez, su pequeño tamaño y bajo costo de producción. Además, tienen un régimen de funcionamiento inmediato, mínimo tratamiento de la muestra, el consumo de reactivo es bajo y son fácilmente integrables en sistemas automáticos. La simplicidad conceptual y tecnológica de estos dispositivos hace que tengan, en general, un funcionamiento sencillo, lo que los diferencia de otras técnicas de análisis. En la Tabla 2.5 se muestra una clasificación general de los sensores de estado sólido.

ELECTROQUÍMICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Electrodos formados por metal/óxido de metal • ISFETs • Sensores de gases • Sensores de tecnología "screen printing"
ÓPTICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Guías de onda cilíndricas • Guías de onda planas
MÁSICOS	<ul style="list-style-type: none"> • Piezoeléctricos • Sensores de onda acústica superficial (SAW)

Tabla 2.5 Clasificación de los sensores químicos de estado sólido.

2.4.1 Electrodo selectivo de iones (ESIs)

Los electrodos selectivos a iones son un tipo de sensor electroquímico basados en membranas permeoselectivas. Éstas son capas continuas que separan dos fases distintas y son las responsables de la respuesta de potencial y de la selectividad del electrodo.

El funcionamiento básico de un ESI se basa en el establecimiento de un potencial entre la superficie de la membrana sensora y la solución debido a la interacción del analito con el elemento de reconocimiento, que se encuentra confinado en el seno de la membrana. Estos dispositivos han sido ampliamente desarrollados a lo largo de los años^[22-24].

En función de sus características las membranas utilizadas en los ESIs pueden clasificarse en^[25].

- Membranas sólidas (los sitios intercambiadores de iones son fijos)
 - homogéneas: membrana de vidrio y membrana cristalina
 - heterogéneas: sustancia cristalina dispersa en una matriz inerte
- Membranas líquidas (los sitios intercambiadores de iones son móviles)
 - intercambiador de iones clásico
 - portador cargado
 - portador neutro
- Membrana de electrodos especiales
 - electrodo sensible a gases
 - electrodo enzimático

Como resultado de los diferentes tipos de membranas, se deriva también una clasificación general^[26] de los electrodos selectivos que englobaría los siguientes subgrupos:

➤ ***Electrodos primarios***

Electrodos cristalinos: Pueden ser homogéneos y heterogéneos.

- Electrodo de membrana homogénea: electrodos en los que la membrana es un material cristalino preparado a partir de un compuesto único o bien a partir de una mezcla homogénea de compuestos (Ag_2S , $\text{AgI}/\text{Ag}_2\text{S}$).
- Electrodos de membrana heterogénea: electrodos formados por un material cristalino mezclado con una matriz inerte como goma de silicona o PVC o aplicado sobre grafito hidrofóbico, resina epoxi, etc.

Electrodos no cristalinos: en estos electrodos, un soporte que contiene una especie iónica (catiónica o aniónica), o una no cargada, forma la membrana selectiva de iones, la cual se encuentra entre dos soluciones acuosas. El soporte puede ser poroso (filtro Millipore, vidrio sintetizado, etc.) o no poroso (vidrio o material polimérico inerte, como PVC). Estos electrodos exhiben una respuesta a causa de la presencia del material intercambiador de iones presente en la membrana.

➤ ***Electrodos de portador móvil***

Cargados positivamente: cationes voluminosos (por ejemplo sales cuaternarias de amonio (NR_4^+) siendo R un radical orgánico voluminoso) que disueltos en un disolvente orgánico adecuado e introducidos en un soporte inerte (como el filtro Millipore o PVC), forman membranas que son sensibles a los cambios de actividad de los aniones.

Cargados negativamente: agentes complejantes del tipo $(\text{RO})_2\text{PO}_2^-$ o aniones voluminosos (como el anión tetra-*p*-clorofenilborato), que disueltos en un disolvente orgánico adecuado e introducidos en un soporte inerte, como los referidos anteriormente, forman membranas que son sensibles a los cambios de actividad de los cationes.

Portadores no cargados o neutros: electrodos basados en portadores moleculares como por ejemplo antibióticos, compuestos macrocíclicos u otros agentes complejantes, que pueden ser empleados en preparaciones de membranas las cuales presentan sensibilidad a cationes y aniones.

➤ *Electrodos selectivos a iones sensibilizados*

Electrodos sensibles a gases: estos forman un grupo muy importante, por su selectividad natural, ya que se utilizan dos membranas para generar la respuesta. Por ejemplo, el electrodo sensible al CO_2 , consta de un electrodo de pH, en contacto con una disolución de NaHCO_3 . La membrana externa es hidrófoba (generalmente teflón) de manera que impedirá el paso de disolución acuosa a través de ella. La disolución acuosa estará situada entre la membrana permeable y el electrodo de pH. Este conjunto se sumerge en la disolución que se desea analizar, el CO_2 atravesará la membrana y originará un cambio de pH que será proporcional a la presión parcial de esta especie en la muestra. Como otros ejemplos de electrodos sensibles a gases podemos mencionar al electrodo de NH_3 y de H_2S . En ocasiones, en lugar de un electrodo de pH se puede utilizar un electrodo selectivo de iones diferente.

Electrodos de substrato enzimático: sensores en los que un electrodo selectivo de iones se cubre con una capa que contiene un enzima que reacciona con una sustancia orgánica o inorgánico, produciendo una especie a la que responde el electrodo.

2.4.2 Electrodos de portador móvil neutro

Los ESIs basados en membranas líquidas de portador móvil neutro, forman parte de los sensores de estado sólido de naturaleza potenciométrica. Su respuesta se fundamenta en la ecuación de Nernst^[22-27], que describe el cambio de potencial a corriente nula, originado por la variación de la actividad, en la solución de trabajo, de una especie iónica, a la cual es selectiva.

2.4.2.1 Composición de la membrana

La membrana constituye una fase orgánica que actúa de barrera permeoselectiva. El portador neutro tiene la capacidad de extraer selectivamente iones desde la disolución acuosa hacia la membrana^[28].

La membrana líquida de estos electrodos está constituida básicamente por tres componentes: el portador neutro, el disolvente mediador o plastificante y la matriz. El más importante de ellos es el portador neutro, denominado también ionóforo, que es el responsable de la respuesta, ya que es capaz de distinguir a una especie química determinada entre otras. Generalmente se emplean moléculas altamente lipofílicas, ya que de esta forma se evita la exudación de este componente de la fase de la membrana, hecho que si ocurriese provocaría pérdidas de las características de respuesta de los electrodos, pues parte de la membrana se disolvería en la solución del metal a determinar^[28-30].

2.4.2.2 Disolvente mediador o plastificante

El disolvente mediador y la matriz, que suele ser de naturaleza polimérica, también juegan un papel importante en las propiedades de la membrana. La selección del disolvente mediador o plastificante constituye una etapa difícil en la preparación de ésta.

El plastificante debe reunir una serie de requisitos que lo convierten en disolvente con utilidad práctica para membranas líquidas^[31-33]. Debe ser estable químicamente, presentar inercia química respecto a la formación del complejo receptor-sustrato, tener una viscosidad y una constante dieléctrica adecuadas, presentar propiedades solubilizantes para el sustrato y demás aditivos de la membrana, además de tener una lipofilicidad adecuada y una baja toxicidad.

La constante dieléctrica del plastificante (ϵ_r) es una propiedad importante a tomar en cuenta en electrodos selectivos de iones. En la Tabla 2.6 se muestran los plastificantes más comúnmente utilizados con el valor de la constante dieléctrica para cada caso.

PLASTIFICANTES	ϵ_r
Adipatos	~ 4
Sebacatos	~ 4
Ftalatos	~ 4
Nitroaromáticos	~ 24
Carbonatos	~ 65

Tabla 2. 6 Constantes dieléctricas en los plastificantes más comunes.

Por ejemplo, si se pretende seleccionar iones divalentes sobre monovalentes, se escogen plastificantes de elevada constante dieléctrica y, por el contrario, un material con baja constante dieléctrica es aconsejable cuando lo que se desea es lograr selectividad sobre iones monovalentes enfrente de divalentes^[25].

Las membranas selectivas a iones son usualmente fabricadas con aproximadamente un 62 % de mediador. Estudios han demostrado que las características del electrodo se deterioran al disminuir el contenido del plastificante en la fase de la membrana^[34-35]. Por lo que una cantidad elevada de disolvente en la membrana le dan propiedades física óptimas^[35]. Además deberá ser compatible con la matriz empleada en la membrana para formar una fase orgánica homogénea.

La selección del plastificante es una de las más importantes, ya que éste tiene influencia sobre la Energía Libre de Gibbs estándar de los iones en el agua y en la fase orgánica, determinando su valor del potencial de respuesta obtenido al calibrar los electrodos elaborados con membranas de esos plastificantes^[36-37]. Esto da como resultado una fuerte influencia sobre las características del electrodo como son el límite práctico de detección (LPD) y el límite inferior de respuesta lineal (LIRL). Otro factor altamente influenciado por el plastificante es la formación de pares de iones. Estos entre iones complejados y contraiones de la membrana^[38-40], al parecer esta formación es despreciable en membranas polares, pero son relevantes en membranas no polares^[39].

2.4.2.3 La matriz

La matriz, la cual constituye otro elemento clave en la membrana, ha sido ampliamente estudiada y se han ensayado una gran variedad de compuestos como son: poliuretano, epoxi, silicona, cloruro de polivinilo (PVC), etc.^[41-43]. De todos ellos, el más popular y el que mejor se adapta a los requerimientos de la membrana es el PVC, el cual constituye un soporte del portador,

caracterizado por una elevada estabilidad mecánica y química, baja resistencia eléctrica e inercia química. El contenido típico de PVC es alrededor de un 33% relativo al peso total de la membrana.

Como resultado de estudios recientes se ha aceptado que en las membranas de PVC existen una serie de impurezas aniónicas inherentes al PVC^[44,45]. Éstas impurezas generan permeoselectividad a cationes en membranas libres de ionóforos. Su presencia puede tener una influencia importante en el correcto funcionamiento de los ESIs.

Aparte de los componentes básicos de la membrana descritos, en algunas ocasiones están presentes otros elementos considerados aditivos como son: centros aniónicos lipofílicos y sales altamente lipofílicas.

Las sales alcalinas con aniones lipofílicos poseen gran importancia en ESIs de portador móvil neutro, ya que en algunas ocasiones la incorporación de estos centros móviles en la membrana ha resultado beneficiosa en muchos aspectos. El aditivo reduce o elimina las interferencias causadas por aniones lipofílicos^[46], produciendo cambios significativos en la selectividad^[47-49]. Adicionalmente disminuye la resistencia eléctrica de la membrana, además de reducir el tiempo de respuesta de las mismas^[50]. El tetrafenilborato de sodio o su análogo más lipofílico el tetrakis-p-clorofenilborato de potasio (KTpCIPB) son las dos sales más comúnmente utilizadas.

La adición de aditivos iónicos a la membrana basada en portadores neutros es una nueva técnica de optimizar las características de selectividad. El aditivo KTpCIPB es una sal lipofílica que introduce sitios aniónicos permanentes dentro de la fase de la membrana, lo cual tiene un efecto decisivo en la extracción del catión desde la solución hacia la fase de la membrana.

2.4.3 Electroodos selectivos al ion mercurio

Los resultados obtenidos con los sensores de iones de metales pesados desarrollados hasta el momento, no son de forma general, lo suficientemente satisfactorios, siendo necesario el incremento de la selectividad frente a metales alcalinos y alcalinotérreos, así como la disminución de los límites de detección obtenidos.

En el caso particular del ion mercurio, los estudios han abarcado desde los electrodos de estado sólido con membrana cristalina, hasta los más recientes sensores basados en el uso de membranas poliméricas de PVC.

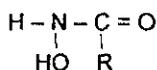
La revisión bibliográfica realizada sobre este tema, permite constatar que existe un creciente interés en el desarrollo de electrodos selectivos a ion mercurio. El objetivo prioritario es, en la inmensa mayoría de los casos, la obtención de sensores con límites de detección bajos, que nos permitan determinar la presencia de este ion a un nivel de concentración debajo de 2.50×10^{-8} M (5 ppb) que es el nivel máximo permitido en aguas superficiales^[61]. Además es importante que el material activo escogido para el reconocimiento selectivo, limite o reduzca al mínimo las interferencias causadas por metales alcalinos, alcalinotérreos y metales de transición, teniendo en cuenta que es muy frecuente encontrar estos metales en aguas superficiales.

Algunos compuestos orgánicos han sido utilizados como materiales electroactivos con este fin en ESIs. Los éteres corona principalmente y un ácido sebácico han sido utilizados como fase activa en la preparación de electrodos cristalinos de membrana homogénea. En la literatura aparecen reportados varios trabajos basados en estos materiales^[15,52-55].

Para este tipo de electrodos, otros cationes como por ejemplo Pb^{2+} y Ag^+ , ocasionan seria interferencia en la determinación de Hg^{2+} , debido a que también forman sales insolubles con el S^{2-} . En cambio, la influencia de los metales alcalinos y alcalinotérreos es despreciable.

2.4.4 Compuestos selectivos

A partir de numerosos estudios se ha demostrado que el ácido hidroxámico forma complejos muy estables con los iones metálicos^[56,57].

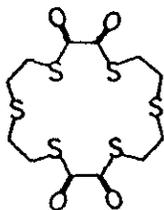


Ácido hidroxámico

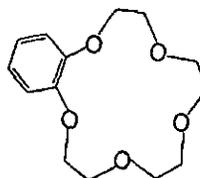
Su uso ha estado extensamente demostrado en extracciones, purificaciones y separaciones de iones metálicos^[56]. Teniendo en cuenta esta característica se ha explorado el uso de este compuesto como sensor catiónico en electrodos selectivos a iones. Este compuesto no es soluble en muchos disolventes orgánicos, por lo que para la preparación de la membrana sensora se hace uso de una matriz de goma de silicona que actuará de soporte del ácido hidroxámico en una membrana heterogénea. Los resultados que se obtienen en la determinación del ion mercurio con este material no son nada favorables desde el punto de vista de la interferencia causada por los iones metálicos. El Fe^{3+} provoca un envenenamiento del electrodo, el Ni^{2+} y el Pb^{2+} constituyen serias interferencias, mientras que el Cu^{2+} , Ag^+ , Co^{2+} , Na^+ , K^+ , Zn^{2+} y Cd^{2+} , presentan una interferencia mínima.

Durante los últimos años, el interés por el desarrollo de electrodos de membrana polimérica ha aumentado considerablemente^[59-60]. Este interés se deriva de los magníficos resultados obtenidos con la introducción de la valinomicina como ionóforo de potasio^[61]. Desde entonces muchas investigaciones han estado dirigidas a la preparación de portadores moleculares que sean eléctricamente neutros, que posean cierto carácter lipofílico y que tengan capacidad para formar un enlace selectivo y reversible con diferentes iones metálicos^[59].

Los éteres corona fueron una de las primeras familias de compuestos exploradas para su aplicación en el campo de los ESI de metales. Estos compuestos han desempeñado un importante papel como ionóforos por su selectividad específica y su eficiente extracción para iones metálicos^[62]. Teniendo en cuenta estas ventajas y su alto poder selectivo entre varios iones metálicos, estos compuestos han demostrado ser materiales altamente aconsejables para el desarrollo de sensores de iones metálicos.



Hexatia-18-corona-6-tetraona

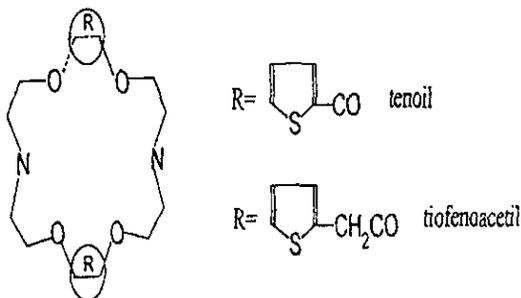


Benzo-15-corona-5

El empleo de los éteres corona, en membranas selectivas a iones, estaba limitado a metales alcalinos y alcalinotérreos^[63-65] y unos pocos estudios para otros iones metálicos^[66]. La utilización del éter hexatia-18-corona-6-tetraona como ionóforo en ISEs de mercurio aparece detallado en trabajos de Fakhari, et al.^[55]. El benzo-15-corona-5 había sido utilizado solamente como ligando complejante de metales alcalinos, pero no había sido explorado hasta entonces el uso de éste como fase electroactiva en medidas de la actividad de un metal. La respuesta de los sensores preparados con este éter es comparable y en muchos aspectos superior a la de otros sensores reportados en la literatura. A pesar de todo, la interferencia provocada por los metales alcalinos se considera importante en la determinación del ion mercurio.

Se han realizado estudios con los compuestos azo éteres corona. Éstos tiene una serie de propiedades intermedias entre los éteres, donde todos los átomos del ciclo son oxígenos y los éteres donde todos los átomos del ciclo son nitrógeno. Los primeros complejan fuertemente los metales alcalinos y alcalinotérreos y los segundos forman complejos estables con metales pesados^[67-72].

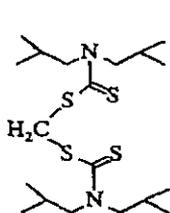
Esta mezcla de propiedades de complejación ha hecho posible que los azo éteres sean candidatos ideales para ser utilizados en ESIs de metales pesados. Los antecedentes de estos compuestos es su utilización en reacciones de transferencia de fases y también han sido utilizados en transporte de cationes a través de membranas^[73,74].



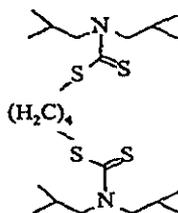
Derivados de los azo éteres

Las investigaciones realizadas han conllevado a la incorporación en estos compuestos de grupos ditenoil y grupos ditiofenoacetil, estudiándose estos derivados como posibles ionóforos en ESIs de mercurio. Los resultados obtenidos con los derivados del éter ditiofenodiazocorona están en correspondencia con lo esperado por la ley de Nernst: presentan pendientes de alrededor de 29 y 40 mV/dec para los casos, exhiben una rápida respuesta, alta sensibilidad y selectividad sobre mercurio respecto a otros iones, aunque hay que considerar que iones como el Pb^{2+} y Ag^+ interfieren seriamente. A pesar de esto, los resultados obtenidos con estos derivados son comparables a otros reportados en la literatura. Como es conocido, el átomo de azufre coordina preferentemente con metales de transición formando complejos, generalmente estables. Varios compuestos organosulfurados han sido examinados como ESIs de cobre, demostrando ser buenos materiales sensores para este elemento^[74,75]. Teniendo en cuenta los buenos resultados obtenidos para el cobre, se han estudiado ligandos con átomos de azufre donador en el desarrollo de materiales sensores a ion mercurio. La presencia del átomo de azufre sería una ventaja en lo que se refiere a metales alcalinos y alcalinotérreos, ya que la coordinación preferente del Hg^{2+} superaría a estos metales, pero en lo que respecta a metales de transición esto sería una limitación ya que en algunos casos la posibilidad de coordinación es muy similar.

El metil bis-diisobutilditiocarbamato y su análogo tetrametil bis-diisobutilditiocarbamato han sido dos de los compuestos estudiados^[76].



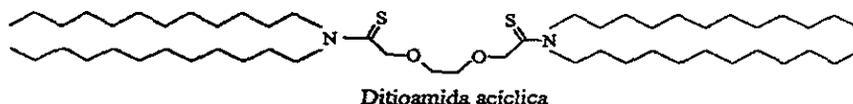
metil bis-diisobutilditiocarbamato



tetrametil bis-diisobutilditiocarbamato

Estos dos compuestos se diferencian solamente en el tamaño de la cavidad que sostiene los cuatro átomos de azufre lo cual repercute en la fuerza del enlace con el elemento metálico. Las membranas de PVC construidas con estos ionóforos muestran una respuesta Nemstiana de 28 mV/dec aproximadamente, en un rango de concentraciones comprendido entre 10^{-2} y 10^{-6} M. Se obtienen buenos coeficientes de selectividad respecto a metales alcalinos, alcalinotérreos y de transición, excepto para el Cu^{2+} , lo cual indica que los cuatro átomos de azufre pueden formar

complejo fácilmente con este ion. Además es importante comentar que los electrodos basados en estos ionóforos se envenenan en presencia de Ag^+ y Pb^{2+} .



Desde hace ya algunos años se vienen utilizando también las amidas y ditioamidas, tanto en electrodos con transducción potenciométrica como óptica^[77-80], obteniéndose muy buenos resultados con ambas familias.

También se han desarrollado ISFETs basados en membranas fotocurables^[81]. Para este propósito se han utilizado derivados de las dioxidiamidas y ditioamidas, mostrando buena selectividad sobre metales alcalinos y de transición. Las limitaciones en el uso de los ISFETs, en ocasiones, se deben a la pobre adhesión de la membrana en la puerta del ISFETs, además de que pueden presentarse problemas con el transistor o durante el encapsulado.

Tomando como base los resultados obtenidos con las diferentes familias estudiadas, se continúa buscando y explorando nuevos ionóforos que permitan llegar a obtener el sensor adecuado, con límites de detección lo suficientemente bajos y constantes de selectividad idóneas que nos permitan la determinación de este elemento tóxico en aguas.

2.4.5 Tioureas

Las tioureas no han sido utilizadas anteriormente como ionóforos en el desarrollo de ESI, y no se dispone de mucha información sobre su selectividad por iones de metales pesados, específicamente por los iones Ag^+ , Hg^{2+} y Pb^{2+} . En la actualidad se están realizando varios estudios con diferentes compuestos de la familia de las tioureas, para ver si algunos de ellos funcionan como sensores selectivos de iones metálicos, algunos de ellos ya han dado resultado para iones como el Pb^{2+} que se determina con la 1-furoil-3-fenil tiourea^[82]. También se han probado otros dando resultados para iones como Ag^+ , Cd^{2+} , Hg^+ y Hg^{2+} ^[83]. Teniendo condiciones de operación similares y siendo reproducibles sus resultados. También se están realizando

estudios de mecánica cuántica sobre estos compuestos, con lo cual se pueden comparar las características de estos compuestos de la familia de las tioureas.

Los ionóforos evaluados fueron seleccionados teniendo en consideración sus posibilidades de enlace con los metales pesados. Se piensa que debido a la presencia en su estructura de un átomo de azufre donante, estos compuestos pueden ser empleados como sensores de iones Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , etc. ya que modificando la estructura del ligando, se puede mejorar la selectividad, tal y como ha sido reportado por otros autores^[62-67].

Primeramente, la estrategia en el diseño molecular de estos ionóforos tuvo en cuenta la variación de los sustituyentes más cercanos al grupo tiocarbonilo, de manera que fuera posible realizar un primer análisis del comportamiento de estas sustancias en los ESI, luego de estas variaciones estructurales. Las 1-furoil tioureas-3-sustituidas y 3,3 disustituidas evaluadas se muestran en la figura 2.3.

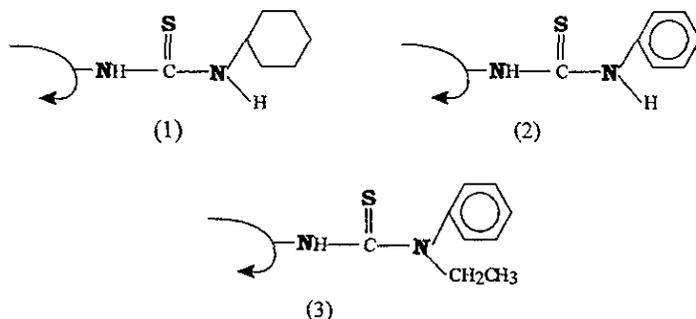


Fig. 2.3 1-furoil tioureas-3-sustituidas y 3,3 disustituidas evaluadas: 1) FCT, 2) FFT, 3) FEFT.

El presente desarrollo de este experimento tiene como objetivo determinar a que ion metálico es selectivo la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea que no se ha reportado en la literatura anteriormente, y así determinar las características del ESI encontrado.

3. EXPERIMENTAL

La experimentación se llevó a cabo en el laboratorio de Reconocimiento Molecular de la Gerencia de Ciencias Ambientales del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ). En el presente capítulo se detallará el instrumental utilizado para realizar cada una de las mediciones, así como la procedencia de cada uno de los reactivos empleados. Se dará a conocer el tipo de equipos e instrumentos que se utilizaron. Se hará referencia al modo de fabricación de los electrodos, su configuración y se describirá el contenido de la mezcla sensora y la forma de prepararla para la membrana estudiada.

3.1 Reactivos utilizados

En la preparación de cada una de las disoluciones se emplea agua bidestilada y reactivos grado analítico o similar. A continuación se describe en detalle la procedencia de cada uno de ellos.

En la preparación del composite conductor epoxi-grafito se ha utilizado: grafito Merck, epoxy Araldita M Ciba-Geigy y Endurecedor HR Ciba-Geigy.

Para preparar la membrana se han empleado como ionóforo, 1-furoil-3-ciclohexil tiourea (sintetizada por el M. en C. Osvaldo Estévez en el laboratorio de sustancias especiales de la Universidad de La Habana, Cuba, que dirige la Dra. Elena M. Otazo Sánchez), las moléculas fueron caracterizadas rigurosamente por todas las técnicas actuales, para ser utilizadas como ionóforos. Consideramos oportuno mostrar el esquema de síntesis seguido para la obtención de las tioureas utilizadas (esquema 3.1), a pesar de que la misma no se realizó en este trabajo experimental.

Como disolventes mediadores se utilizaron el orto-nitrofenil octil éter (o-NPOE) (Merck), bis-2-etilhexil sebacate (b-EHS) (Aldrich), tris-2-etilhexil fosfato (TEHP) (Aldrich), dioctil fosfato (DOP) (Merck), dibutil ftalato (DBP) (Merck) y 3-nitro-orto-xileno (NOX) (Aldrich), en la matriz se utilizó PVC (Ciba-Geigy). El resto de los reactivos utilizados aparecen en la Tabla 3.1.

REACTIVOS	MARCA	REACTIVOS	MARCA
NH_4NO_3	Aldrich	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Ciba-Geigy
KNO_3	Aldrich	NaNO_3	Merck
NaNO_3	Merck	$\text{CO}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Ciba-Geigy	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Merck
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Merck	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich	AgNO_3	Merck
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Merck	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$	Ciba-Geigy
$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich		

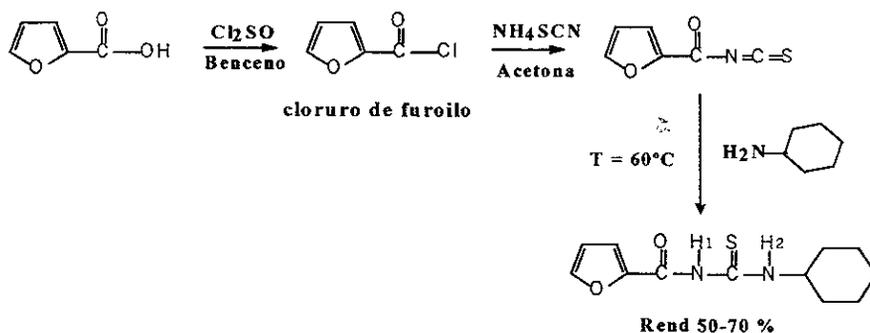
Tabla 3.1 Reactivos utilizados en el trabajo experimental.

3.2 Composición de las membranas

En el desarrollo de nuevos sensores de portador móvil neutro, la experiencia demuestra que el diseño directo resulta difícil y se han evaluado una gran variedad de compuestos, tanto de naturaleza cíclica como macrocíclica. Estos últimos generalmente son más difíciles de sintetizar y los rendimientos son bajos.

Las tioureas utilizadas en esta memoria presentan ventajosas condiciones de síntesis, purificación y estabilidad para ser utilizadas como ionóforos. Consideramos oportuno mostrar el esquema de *síntesis seguido para la obtención de las tioureas utilizadas, a pesar de que la misma no se realizó en este trabajo experimental.*

ESQUEMA DE SÍNTESIS



1-furoil-3-ciclohexiltiourea

Esquema 3.1 Síntesis de la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea a partir del ácido furanóico.

En los laboratorios del IMRE se dispone de un grupo de tioureas sintetizadas en el laboratorio de Materiales Orgánicos. Estos compuestos presentan en su estructura el grupo aciltioureido (figura 3.1) que contiene tres heteroátomos de distinta dureza (S, N, O).

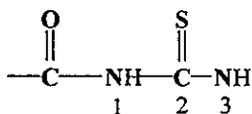


Figura 3.1 Grupo aciltioureido.

La síntesis de estos compuestos no resulta muy difícil, los rendimientos son buenos y se obtienen productos muy estables.

En las moléculas analizadas el centro de coordinación más importante es el átomo de azufre, el cual, como es conocido, tiene una fuerte afinidad por los iones metálicos, aunque no se descarta la posibilidad de coordinación por los otros heteroátomos. La presencia de los diferentes sustituyentes en las posiciones 1 y 3 también debe repercutir en la respuesta de los ESI. Es por ello que se procedió a estudiar las características de los sensores basados en diferentes tioureas, cuyas estructuras se muestran en la figura 3.2.

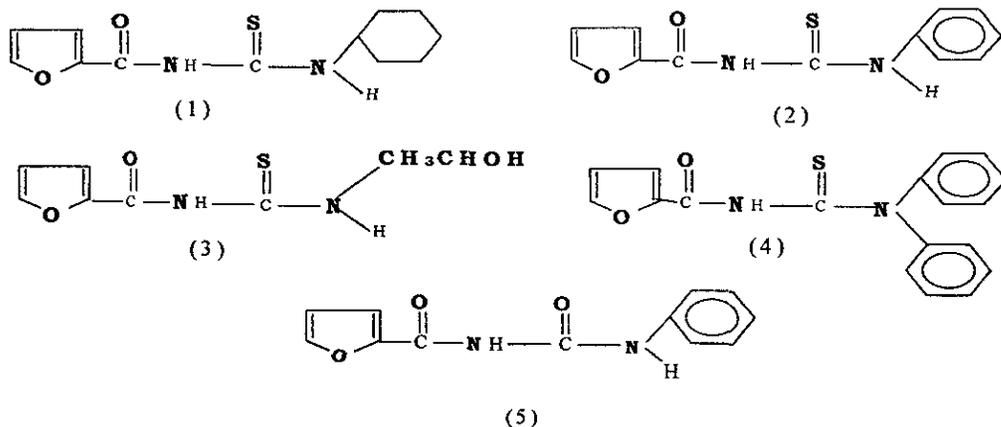


Figura. 3.2. Estructura de diferentes ionóforos: 1) 1-furoil-3-ciclohexil tiourea (FCT); 2) 1-furoil-3-fenil tiourea (FFT); 3) 1-furoil-3-(2-hidroxiétil) tiourea (FHET); 4) 1-furoil-3-difenil tiourea (FdFT); 5) 1-furoil-3-fenil urea (FFU).

En este grupo de ionóforos se encuentran dos 1-furoil tioureas 3 sustituidas; la FCT y la FFT. En la primera, el sustituyente en la posición 3 es alifático (ciclohexilo), mientras que en la otra el sustituyente es aromático (fenilo). En ambos casos se plantea la presencia de un puente de hidrógeno intramolecular entre el N(3)-H y el oxígeno del grupo carbonilo (figura. 3.3).

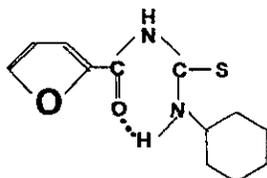


Fig.3.3 Estructura molecular planteada para las 1-furoil-3-clohexil tioureas en solución de cloroformo.

También se estudia el comportamiento de una 1-furoil tiourea 3,3 disustituida, la FdFT, en la cual no existen interacciones por puente de hidrógeno. Por otra parte, la FHET y la FFU son similares a la FFT, presentan puente de hidrógeno intramolecular, en la FHET existe un gran intercambio electrónico, debido a los grupo furánico e hidroxilo, y en la FFU se sustituye el átomo de azufre por un átomo de oxígeno. La evaluación de la FCT usada como ionóforo en electrodos de membrana líquida se llevó a cabo mediante el uso de electrodos que se prepararon íntegramente en este trabajo.

3.3 Construcción de los electrodos

Los electrodos preparados en este estudio tienen la configuración convencional^[88,89], de forma alargada (ver Figura 3.4).

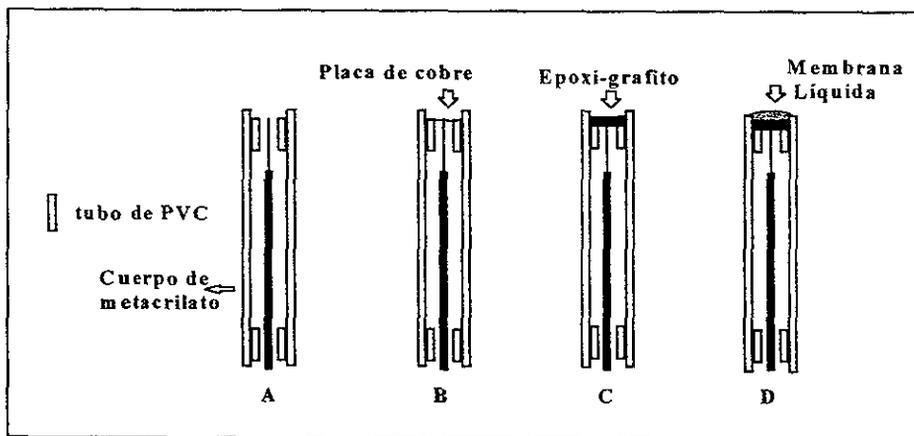


Figura 3.4. Esquema que muestra las etapas de construcción de los electrodos tipo convencional.

En el proceso de construcción de los electrodos se parte de un tubo de metacrilato de 10-12 cm de longitud y 0.9 mm de diámetro interior (Figura 3.4 A). Por uno de los extremos del tubo se coloca un pequeño trozo de un tubo de PVC, dejando en uno de los extremos una separación de aproximadamente 0.5 cm (el otro extremo pegado al borde), se introduce un cable al cual se le ha soldado una placa de cobre (Figura 3.4 B), esta placa queda soportada sobre el trozo de PVC colocado en el extremo. El cable se fija por el otro extremo con cinta adhesiva.

Encima de la placa de cobre se deposita la pasta conductora epoxi-grafito (Figura 3.4 C) que posteriormente soportará la membrana sensora. Esta pasta se prepara con una proporción de 1grafito:1epoxy, siendo el epoxi una mezcla de Araldita M + Endurecedor HR^[89]. El conjunto se mezcla bien con la ayuda de una varilla de vidrio, de manera que la pasta conductora sea lo más homogénea posible y evitando que queden burbujas de aire en el interior. Posteriormente se deja secar esta pasta en una estufa a 40 °C durante 24 horas.

Esta pasta conductora actúa como contacto interno sólido. La ausencia de un contacto interno líquido permite a este tipo de sensores potenciométricos poder ser utilizados en cualquier posición (horizontal, vertical, etc.) y en una gran variedad de situaciones y configuraciones. El procedimiento de construcción es simple, económico y fácil de implementar.

A continuación se pule la superficie de la pasta hasta lograr una profundidad de 0.3 mm para la aplicación posterior de la membrana (Figura 3.4 D). Antes de realizar la deposición de la membrana se mide su impedancia con un ohm-metro, el control de la impedancia del cuerpo del electrodo debe estar en el rango de 2,000 - 40 ohm. Se limpia bien la superficie con una lija fina, esto se hace para evitar la presencia de suciedad que pueda afectar la buena adherencia de la membrana a la resina conductora. Se va añadiendo la mezcla sensora gota a gota sobre el electrodo, en varias etapas, esperando un tiempo prudencial entre adición y adición y evitando que queden atrapadas burbujas.

3.4 Composición de la membrana

La membrana líquida en estudio pertenece a las denominadas de portador móvil neutro, que están compuestas por tres elementos: el portador, la matriz y el disolvente mediador. En la preparación de las membranas, además del ionóforo, hay dos cuestiones fundamentales a estudiar en primer lugar, la elección de los componentes, y en segundo lugar, la proporción adecuada de los mismos. De aquí se deriva la necesidad de ensayar diversas composiciones para que la membrana resultante tenga el comportamiento adecuado.

En la actualidad, la matriz polimérica por excelencia en este tipo de membranas es el PVC, el cual se adapta perfectamente a nuestra necesidad. En consecuencia, se ha seleccionado esta matriz como soporte de la membrana en estudio.

Para seleccionar el mediador más adecuado para nuestros propósitos, se realiza primeramente una prueba cualitativa de solubilidad de la tiourea en los disolventes mediadores, en la cual se pesan 2mg de la FCT en una cápsula de vidrio y se le agregan alícuotas de 1 μ L hasta adicionar 20 μ L, anotando los cambios del compuesto -que tanto se disuelve-, este procedimiento se lleva a cabo para todos los mediadores disolventes disponibles, seleccionando el mediador que disuelva de una manera más óptima al ligando.

Después de seleccionar cada uno de los componentes de la membrana se procede a la preparación de la misma. Para ello se mezclan todos los componentes y se le añade tetrahidrofurano (THF) que tiene la función de solubilizarlos entre sí. Posteriormente, se deja evaporar el THF de la mezcla sensora obteniéndose la membrana sensora.

En la preparación de las membranas se pesa el 5% del ionóforo, el 60% del plastificante o mediador y se disuelven perfectamente, después se le añade el 35% de PVC, y por último se añade el THF, teniendo en cuenta que será 0.05 mL por cada mg de PVC^[86-89]. Se homogeneiza la disolución empleando el agitador de membranas durante unos 20 minutos. A 25°C Se añade gota a gota esta mezcla sensora sobre la superficie del epoxi-grafito (Figura 3.4 D) dejándose evaporar el THF en una campana de extracción durante 15 minutos y agregándose más mezcla hasta la superficie del electrodo (0.3 mm de espesor).

Una vez preparadas las membranas se dejan secar durante 24 horas y posteriormente se ponen a acondicionar en una solución 10^{-2} M de las sales metálicas también durante 24 horas^[90]. Transcurrido este tiempo se considera que el sensor es operativo y se comienzan a calibrar las membranas preparadas.

Antes de calibrar el electrodo se enjuaga en un frasco con agua bidestilada mediante agitación por 15 minutos. El calibrado se realiza formando una celda electroquímica en donde se coloca el electrodo de referencia (con solución interna de Ag/AgCl/KCl) y el electrodo construido se colocan en un vaso de precipitado agregándole 25mL de agua bidestilada y con agitación moderada se sumergen los dos electrodos a la misma altura. La celda se conecta a un potenciómetro donde se medirá el potencial de la celda con agua bidestilada (Figura 3.5). Utilizando el método de las adiciones^[91-94] se le añade una adición en μL de concentración conocida de un ion metálico y se anota el potencial que tiene la celda cuando se estabiliza la medición (en el equilibrio) esto se efectúa para todos los iones metálicos en estudio. Se hacen sucesivos calibrados y de esta forma se evalúan las características de respuesta de los electrodos preparados. El análisis de los datos obtenidos se detallará en el siguiente capítulo.

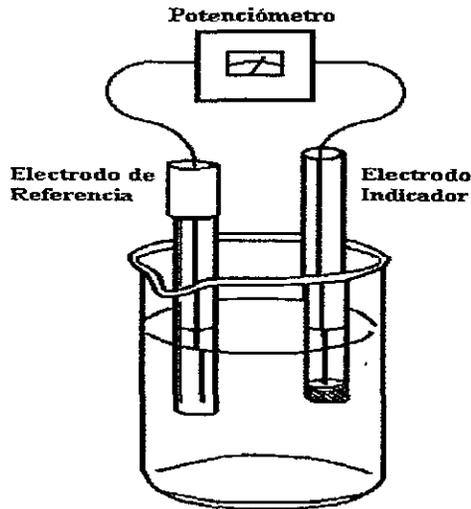


Figura 3.5 Celda electroquímica del sistema

Para las medidas de potencial se ha empleado un potenciómetro Cole Parmer 2002 (± 0.1 mV). Como electrodo de referencia se utiliza un electrodo de Ag/AgCl de doble unión (Cole Parmer 9002-00). El compartimento externo de este electrodo se llena de una disolución de KCl 0.1M. La disolución de referencia interna es suministrada por la propia casa comercial Cole Parmer.

En las medidas de pH se ha utilizado un electrodo combinado de membrana de vidrio Ingold modelo 10/402/3092, calibrado con las disoluciones tampones adecuadas.

Las soluciones del calibrado fueron preparadas mediante diluciones de diferentes soluciones patrones preparadas por pesada directa de las sales (grado analítico) en una balanza analítica (Sartorius) y aforándolas con agua bidestilada hasta el volumen requerido.

Para el estudio del tiempo de respuesta de los electrodos se utiliza un cronómetro midiendo el tiempo en que tarda en estabilizarse la lectura del potenciómetro después de cada adición.

4. METODOLOGÍA DE CÁLCULO

En este capítulo se expondrá la metodología utilizada para evaluar cada uno de los parámetros que caracterizan la respuesta de los electrodos estudiados. El potencial obtenido en los ESIs es proporcional al logaritmo de la actividad del ion de interés, según la ecuación de Nemst^[24]. La dependencia logarítmica de la señal respecto a la actividad de una determinada sustancia hace necesario el cálculo de la actividad de éste y de todos los iones presentes.

La actividad de cada especie es directamente proporcional a su concentración y a su coeficiente de actividad, según la expresión 4.1:

$$a_x = c\gamma \quad (4.1)$$

donde: a_x - actividad del ion x

c- concentración del ion

γ - coeficiente de actividad

El coeficiente de actividad es un parámetro que depende de la fuerza iónica del medio. Cuando esta fuerza iónica es pequeña, los coeficientes de actividad se aproximan a la unidad. En cambio si la fuerza iónica es elevada este término se alejará de la unidad, pero siempre estará en el intervalo entre 0-1. En nuestro caso trabajaremos en un amplio intervalo de concentraciones por lo que este parámetro se alejará de la unidad y será dependiente de la fuerza iónica que haya en el medio. La fuerza iónica se define como:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^i Z_n^2 [C]_n \quad (4.2)$$

Z_n es la carga del ion n y $[C]_n$ es la concentración de este mismo ion. El término de suma se refiere a la adición de todos los iones que están en disolución.

La ecuación de Debye-Hückel extendida relaciona los coeficientes de actividad con la fuerza iónica del medio de tal forma que:

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{A |Z_+ Z_-| \sqrt{I}}{1 + B a \sqrt{I}} + C I \quad (4.3)$$

Los parámetros de la ecuación 4.3 son los siguientes:

Z_+ , Z_- : representan las cargas del catión y del anión del electrolito

a : radio iónico expresado en Ångströms^[95] (ver valores en Tabla 4.1)

$A(\alpha T^{3/2})$ y $B(\alpha T^{1/2})$: son parámetros constantes a 20°C en agua con valores de -0.507 y 0.3282 respectivamente.

C : es un parámetro que se utiliza para ampliar el rango de aplicabilidad de la ecuación de Debye-Hückel, el valor de éste dependerá de la sal de que se trate (el valor de este parámetro para cada especie se expresa en la Tabla 4.1).

iones	a (Å)	C^*
NH_4^+	2.5	-0.03074
K^+	3	-0.09478
Na^+	4	-0.03436
Pb^{2+}	4.5	0.03991
Cd^{2+}	5	-0.2*
Ca^{2+}	6	-0.2*
Cu^{2+}	6	0.03646
Zn^{2+}	6	-0.2*
Ni^{2+}	6	0.06391
Co^{2+}	6	0.05558
Mg^{2+}	8	-0.2*

Tabla 4.1 Parámetros utilizados en la ecuación de Debye-Hückel (-0.2* es un valor constante que se le ha asignado a C^* para estos iones)^[96].

Para fines prácticos la ecuación (4.3) de Debye-Hückel, para obtener los coeficientes de actividad se transforma según Craggs et al.^[32] en:

$$\log \gamma = \frac{0.51 Z^2 \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} \quad (4.4)$$

Donde:

γ : Coeficiente de actividad del ion en estudio.

Z: Carga del ion en estudio.

I: Fuerza iónica de la solución.

4.1 Calibración de las membranas

La calibración de los electrodos es una de las experiencias que más se repite a lo largo del trabajo, ya que la mayoría de los resultados se derivan de ésta. Para comprobar la calidad de la respuesta se miden una serie de parámetros, tales como: el límite inferior de respuesta lineal (LIRL), el límite práctico de detección (LPD), el tiempo de respuesta, la dependencia del potencial con el pH y la influencia de algunas interferencias.

La calibración de los electrodos consiste en medir la variación de potencial que se origina en la celda electroquímica cuando cambia la actividad o concentración de una especie dada, y se basa en la ley de Nernst (Ecuación 4.5).

$$E = E^{\circ} + S \log a_i \quad (4.5)$$

Donde:

E: Potencial de la celda (mV)

E° : Potencial estándar (mV)

a_i : Actividad del ion en estudio

S: Pendiente nernstiana, cuyo valor depende de:

$$S = (2.303 RT / Z, F)$$

R: Constante de los gases ($8.31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

F: Constante de Faraday ($9.648670 \times 10^4 \text{ Cmol}^{-1}$)

T: Temperatura (K)

Z: Carga del ion

Así para un ion con carga 1^+ el valor de s será de 59.0 mV/dec a 20°C y para un ion con carga 2^+ el valor de s será de 29.5 mV/dec a 20°C . Estos valores son importantes ya que como se ve la ecuación (4.5) es la ecuación de una recta. Así que si se elabora una gráfica del potencial (E) de la celda contra el logaritmo de la actividad del ion de estudio ($\log a_i$), podremos comprobar, mediante un método de análisis numérico, si los potenciales que se leen dan respuesta nernstiana o no al obtener el valor de la pendiente de la gráfica. Los valores que se grafican en el potencial corresponden al potencial de la celda en cada adición, con lo cual se conoce la concentración del ion en estudio y el potencial de la celda.

La calibración de los electrodos se realizó, habitualmente, en un rango de concentraciones comprendido entre 10^{-6} y 10^{-2} . El método utilizado fue el de la adición conocida^[93], el cual consiste en añadir cantidades conocidas del ion a medir y luego calcular la actividad de dicho ion. El valor de los coeficientes de actividad se obtuvo aplicando la ecuación de Debye-Hückel (Ecuación 4.4).

Con el objetivo de evaluar la respuesta de los electrodos preparados se realizan sucesivos calibrados, utilizando siempre el mismo procedimiento, adicionando volúmenes conocidos de una disolución del ion detectado sobre un fondo de 25 mL de agua bidestilada. Se hacen microadiciones de diferentes soluciones patrones del ion determinado: 10^{-3} , 10^{-2} y 10^{-1} M midiendo el valor de potencial que se obtiene después de cada adición. El primer potencial que se lee en todos los calibrados corresponde a cuando solo están los 25 mL de agua y no se le ha adicionado nada de la solución metálica.

Una vez finalizada la calibración de los electrodos, la representación gráfica de los valores de E respecto al $\log a_i$ permite obtener la curva de calibrado del electrodo. A partir de las sucesivas calibraciones de los electrodos se pueden calcular los parámetros de calibrado. Estos son: la pendiente de la recta (S) y el coeficiente de correlación (r), que se obtienen de la curva de calibración, ajustando los datos a una regresión lineal.

A la pendiente de la curva de calibración la IUPAC la conoce como sensibilidad^[27]. En la Figura 4.1 se muestra la curva de calibrado que se obtendría al representar el potencial en función de la actividad del ion que se está analizando, observándose la existencia de dos zonas diferentes: una zona lineal o nernstiana y la otra no lineal o subnernstiana.

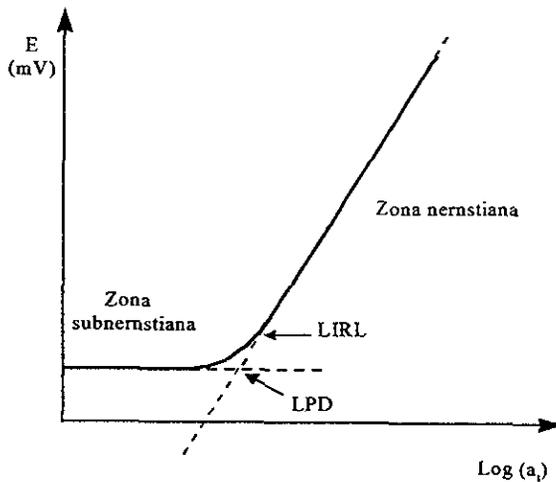


Figura 4.1 Zonas de respuesta lineal y no lineal de un sensor químico potenciométrico.

Los resultados obtenidos a lo largo del tiempo permiten determinar también la reproducibilidad entre las diferentes unidades, la estabilidad de la respuesta y el tiempo de vida de los electrodos.

4.2 Límite inferior de respuesta lineal (LIRL)

Previo a la determinación de estos parámetros, es conveniente realizar un lavado más completo del sistema de medición que el que se lleva a cabo ordinariamente. Por ello, antes del ensayo, los electrodos se sumergen en agua destilada bajo agitación fuerte y durante 15 minutos aproximadamente.

El límite inferior de respuesta lineal (LIRL) representa el valor mínimo de la actividad del ion a determinar, a partir del cual la respuesta del electrodo sigue la ley de Nernst (ecuación 4.5). Este parámetro se determina gráficamente a partir de la curva de calibración del electrodo (Figura 4.1).

Para el cálculo de este parámetro se utiliza el procedimiento descrito por H. Hara et al.^[97]. En dicho trabajo se utiliza un criterio basado en el seguimiento de un parámetro estadístico que es el coeficiente de correlación de Pearson (r).

La metodología consiste en ir eliminando puntos de la zona subnemstiana (no lineal) hasta conseguir ajustar la zona lineal de forma tal que se cumpla el criterio de $r \geq 0.998$. Este método requiere de un gran número de puntos. En nuestro caso disponemos de 20 puntos con el objetivo de obtener un valor apropiado para este parámetro semiempírico y que por su propia definición se determina por exceso.

4.3 Límite práctico de detección (LPD)

Es uno de los parámetros más importantes en la caracterización de cualquier sensor. Con el objetivo de seguir la respuesta del sensor, se considera apropiado evaluar la evolución de este parámetro en función del tiempo, ya que este suele aumentar a lo largo del tiempo de vida del dispositivo sensor.

Existe una gran diversidad de criterios en cuanto al límite de detección en potenciometría. La IUPAC^[27] define este parámetro, como la cantidad de ion principal (a_A) a la cual el analito puede ser determinado con una probabilidad del 50 %.

En nuestro caso se ha utilizado un método que considera el error instrumental del sistema de medida. Si analizamos la figura 4.1 observaremos, al inicio del calibrado (zona subnemstiana), el potencial se mantiene prácticamente constante. Esto sucede debido a que el sensor, en las primeras adiciones del calibrado, no diferencia entre las pequeñas variaciones que se producen, a

medida que modificamos la actividad del ion metálico. En cambio, cuando el sensor empieza a responder a las variaciones de actividad el factor limitante será el potenciómetro, que no será capaz de apreciar los incrementos de potencial que se originan. El LPD representa el nivel inferior de concentración posible a determinar con el ESI y se obtiene extrapolando las dos zonas lineales de la curva de calibración^[93,96]. Estas corresponden a la zona nemstiana (concentraciones altas) y a la zona subnemstiana (bajas concentraciones), (ver figura 4.1).

4.4 Tiempo de respuesta

El tiempo de respuesta de los ESIs está considerado como uno de los factores más críticos y limitantes en aplicaciones futuras en flujo continuo, ya sean clínicas o de monitorización ambiental. El estudio de este parámetro permitirá clasificar las membranas en evaluación según sea la velocidad de respuesta de las mismas.

El método utilizado no nos suministra intrínsecamente información de la velocidad de respuesta de la membrana, sino de la velocidad de respuesta del sistema de medida al provocar una variación en la actividad del ion principal, siendo la membrana una de las variables. Para evaluar la velocidad de respuesta nos basaremos en el criterio $t_{95\%}^{[98-100]}$, que corresponde al tiempo necesario para que el sensor alcance el 95 % de la variación total después del salto de actividad provocado.

Hay que tener en cuenta que la velocidad de respuesta estará muy influenciada por factores tales como la agitación, la cual nos permite homogeneizar la disolución después de cada adición. Si fijamos las condiciones experimentales podremos obtener información útil sobre los tiempos de respuesta, teniendo en cuenta las necesidades de los sistemas de flujo.

Para determinar este parámetro, se mide con un cronómetro, el tiempo que tarda el electrodo en dar una medida estable de potencial. Esta medición se llevó a cabo después de adicionar concentraciones conocidas del ion metálico a la celda de calibración.

La velocidad de respuesta que se obtenga dependerá del salto de actividad provocado^[100]. En nuestro caso lo que hacemos es medir la variación de potencial en un sentido creciente de actividad y a muy bajas concentraciones.

Se desea obtener un dispositivo sensor con una serie de características que permitan su integración en analizadores basados en sistemas de flujo continuo. Debido a los requerimientos de toda técnica en flujo en continuo, el sensor debe tener un tiempo de respuesta mínimo, además de tener una respuesta estable. Por todo ello, es de gran importancia determinar este parámetro.

4.5 Evaluación del efecto del pH

La evaluación de la influencia del pH sobre la respuesta de los electrodos selectivos de iones es otro de los parámetros a tener en cuenta en la caracterización de cualquier sensor. La influencia del pH en la respuesta del electrodo se estudia mediante los diagramas de Reilley. La experiencia se llevó a cabo para concentraciones de 10^{-5} M del ion que detecta la membrana, en un intervalo de pH desde 2 hasta 10.

Previamente se calibra el pH-metro por el método habitual de calibración de pH-metros, o sea, leyendo con un pH-metro el valor de pH obtenido al sumergir el electrodo de pH en soluciones amortiguadoras de pH (pH=7.00 y pH=4.00), para después ajustar el aparato a los valores de los estándares.

La experiencia se lleva a cabo preparando soluciones con un pH conocido, así se preparan soluciones con un pH=2 hasta un pH=10. Después se introduce el electrodo de referencia y el electrodo indicador en una solución moderadamente agitada de pH=2, y se le adiciona la cantidad de concentración conocida del ion que detecta la membrana, se anota la lectura del potenciómetro, se lavan los electrodos y se sumergen en otra solución de pH=3, repitiéndose la operación hasta barrer todo el intervalo de pH.

Inicialmente, se adiciona gota a gota ácido nítrico concentrado hasta llegar a $\text{pH}=2$ y a continuación se añade, con mucho cuidado, una disolución concentrada de NaOH, para así poder obtener valores de pH uniformemente separados.

A partir de este estudio se observará la variación del potencial en función del pH, de aquí se obtienen los denominados diagramas Reilley y se establece el intervalo de pH útil del sensor.

4.6 Análisis de interferencias

Existen, básicamente, cuatro métodos experimentales para el cálculo de este parámetro^[93]:

- Método de las interferencias fijas (MIF).
- Método de las soluciones separadas (MSS).
- Método de la igualación de potenciales (MIP).
- Método de Bakker (MB).

La influencia de determinadas especies iónicas se evaluó a través de la determinación de los correspondientes coeficientes de selectividad potenciométricos (K^{pot}), el cual se determina por los tres métodos aceptados por la IUPAC^[93] y un nuevo método propuesto por Bakker en donde no se perjudica al electrodo hacia el ion principal^[79,91,101].

El estudio de las interferencias se realizó para el ion metálico que sensa el ligando y para un amplio número de cationes tales como: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , NH_4^+ , Ag^+ , Zn^{2+} , Pb^{2+} .

4.6.1 Método de las Interferencias Fijas (MIF)

Cuando se emplea este método, se miden los potenciales de una serie de soluciones en las que la actividad del ion interferente es constante y la del ion principal se varía

El método de trabajo consiste en calibrar los electrodos en presencia de un nivel constante de ion interferente, en esta experiencia se realiza la calibración en 25 mL de una solución 10^{-2} M. Los

valores obtenidos se representan frente al logaritmo de la actividad del ion principal, obteniéndose dos tramos rectos, uno de pendiente nemstiana (zona donde no hay influencia de las interferencias) y otro no nemstiano (zona influenciada por las interferencias), tal y como se muestra en la figura 4.2.

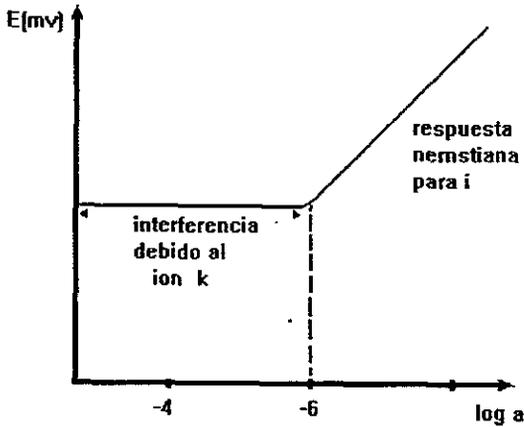


Figura 4.2 Cálculo gráfico de los K^{pot} . Método de las soluciones fijas.

La determinación de K^{pot} se basa en la ecuación de Nicolskii-Eisenman, definida en una situación en la que la actividad del ion interferente (a_B), en ausencia del ion principal, provoca una diferencia de potencial igual a la diferencia de potencial que originaría una disolución de ion principal de actividad (a_A). Según esto se cumple que:

$$K_{AB}^{\text{pot}} = a_A / (a_B)^{z_A / z_B} \quad (4.6)$$

a_A : Actividad del ion principal

a_B : Actividad del ion interferente

z_A : Carga del ion principal, incluido el signo

z_B : Carga del ion interferente, incluido el signo

El valor de a_A se determina a partir de la intersección de la extrapolación de los dos tramos rectos del gráfico (Figura 4.1).

Para determinar este parámetro se ha utilizado el método de las disoluciones mezcladas. Este procedimiento resulta más adecuado porque se adapta mejor a las condiciones reales de medida de las muestras. A la hora de evaluar la interferencia de una especie sobre el ion principal, se fija la cantidad de especie interferente y por regresión se evalúa el valor del parámetro $K_{M^+,B}^{Pot}$ utilizando la ecuación de Nicolskii-Eisenman^[91-94] (ver ecuación 4.6).

Es importante mencionar en este apartado que la validez de la expresión de Nicolskii-Eisenman y su aplicabilidad para iones de diferentes cargas ha sido ampliamente discutido^[93]. En nuestro caso evaluaremos algunos iones monovalentes como son: Na^+ , K^+ y NH_4^+ .

La ecuación de Nicolskii-Eisenman no es aconsejable cuando se trata de iones de diferentes cargas. El coeficiente de selectividad puede tener un valor mayor o menor del real en función de cual sea el ion principal y cual el ion interferente. En nuestro trabajo el ion principal es el mercurio el cual tiene carga 2^+ y 1^+ , por tanto, la actividad del ion interferente siempre estará elevada al cuadrado (siempre que el ion interferente sea monovalente) en la ecuación (4.6). Esto trae como consecuencia una distorsión del valor real observado frente al calculado matemáticamente debido a la existencia del superíndice.

Teniendo en cuenta esta problemática lo que hemos hecho ha sido evaluar también la K^{Pot} excluyendo el superíndice de la ec. 4.6. En el capítulo 5 (resultados y discusión) se presentarán y discutirán los resultados de ambos cálculos.

4.6.2 Método de las Soluciones Separadas (MSS).

Este método ha tenido una amplia aceptación en la construcción de electrodos, sin embargo, se han observado discrepancias entre los coeficientes de selectividad determinados a diferentes condiciones, es decir, diferentes condiciones de la actividad del ion primario y/o ion interferente¹⁹³.

El MSS consiste en medir el potencial de un vaso de precipitado con una actividad del ion principal conocida a_a ; en otro vaso de precipitado se pone una actividad conocida del ion interferente a_b , tal que $a_a = a_b$ y se calcula el potencial de esta celda. Este último procedimiento se repite para cada ion interferente. El coeficiente de selectividad se obtiene mediante la ecuación general de Nicolskii-Eisenman:

$$\text{Log}K_{a,b}^{\text{pot}} = \frac{z_a F (E_b - E_a)}{2.303 RT} + \text{Log} \left(\frac{a_a}{a_a^{z_a/z_b}} \right) \quad (4.7)$$

Donde: E_a : Potencial del ion principal, V.

E_b : Potencial del ion interferente, V.

z_a, z_b : Cargas de los iones principal e interferente respectivamente.

R, T, F : Tienen el mismo significado de la ec. (4.5).

Para este método las curvas de las interferencias deberán tener una respuesta nemstiana, para poder utilizar la ecuación anterior, pues si no la tienen el mecanismo de respuesta no es el presentado por la ecuación.

4.6.3 Método de la Igualación de Potencial (MIP).

Este es un método independiente de la ecuación de Nicolskii-Eisenman ec.(4.7). Surgió por la necesidad de desarrollar métodos independientes de respuesta nemstiana que es la limitante en los MIF y MSS en donde la interferencia deben de tener un comportamiento nemstiano. Gadzekpo y Christian^[102] en 1984 propusieron el MIP que es totalmente independiente de la ecuación de Nicolskii-Eisenman definiendo el coeficiente de selectividad como un cociente de la actividad entre el ion principal y el interferente el cual tiene que dar el mismo cambio de potencial en una solución de referencia del ion primario.

El MIP consiste en poner una solución de referencia del ion principal ($2 \times 10^{-6}M$ de $Hg(NO_3)_2$) en un vaso de precipitado y medir su potencial, después se le agrega una cantidad conocida del ion principal y se mide su cambio de potencial Δa_a , en otro vaso de precipitado se le agrega la solución de referencia ($2 \times 10^{-6}M$ del ion principal) y se le agregan alícuotas del ion interferente hasta que el cambio en el potencial sea el mismo que para el ion principal. Esto se muestra en la figura 4.3, en donde se parte de una solución de referencia con actividad a_a , se le agrega el ion principal con actividad a'_a ; después partiendo de la misma solución de referencia se le agrega ion interferente a_b hasta que $E_a = E_b$.

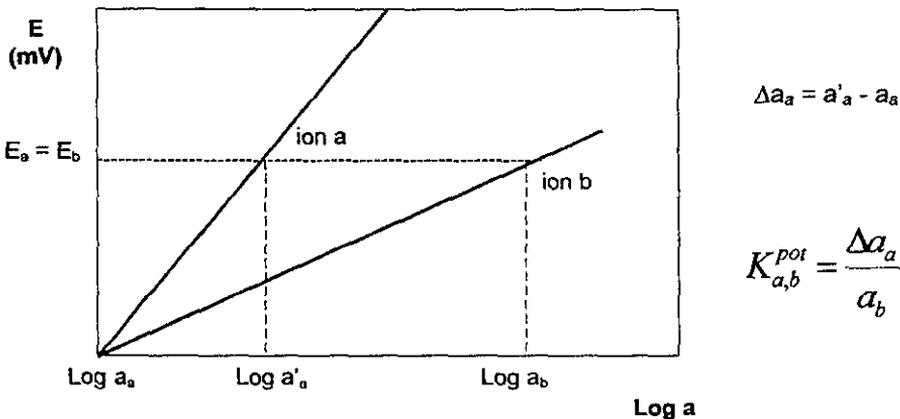


Figura 4.3 Determinación del coeficiente de selectividad por el MIP en donde el ion principal es "a" y el ion interferente "b", la solución de referencia a_a . El coeficiente de selectividad es un cociente entre las actividades.

En la figura 4.3 se muestra la ecuación para calcular el coeficiente de selectividad por el MIP en donde el cociente es formado por el cambio de actividad del ion principal a_p como numerador y con la actividad del ion interferente a_i como denominador. Las características de este método son:

- No se debe de tomar en consideración las cargas de los iones primario e interferente.
- No se considera un comportamiento nernstiano para ninguno de los iones.

Estas características traen como ventajas que el problema de gran importancia cuando existen iones con diferente carga desaparece; y que este método es ampliamente aplicable aún para iones con comportamiento no nernstiano.

Sin embargo, el MIP es independiente de la ecuación de Nicolskii-Eisenman o cualquiera de sus formas, y resulta difícil correlacionar los valores de la selectividad obtenida por este método con algún fenómeno físico como el intercambio de iones. En otras palabras, los valores obtenidos deberán de considerarse con un significado práctico. Aunque existen algunos casos en donde los valores comparados con otros métodos resultan parecidos^[93].

4.6.4 Método de Bakker (MB)

Las selectividades dependen fuertemente del comportamiento nernstiano de los iones para poder utilizar la ecuación semiempírica de Nicolskii-Eisenman, para el caso de que las pendientes no son nernstianas, Bakker propuso un método variando las condiciones de experimentación para que los iones interferentes den curvas nernstianas^[79,91,101]. Él propone no perjudicar al ESI para determinar al ion principal, y la manera de hacer esto es activar el electrodo en una solución con un ion que se sepa no interfiera fuertemente con el ESI del ion principal. Las características de esta condición de experimentación son que al obtener las curvas de calibración del ion principal y de los interferentes, se obtienen pendientes nernstianas o cercanas a éstas; pudiendo aplicar con esto la ecuación de Nicolskii-Eisenman.

Para realizar el MB se ponen a activar, tantos electrodos como iones interferentes se desee su selectividad, en una solución $10^{-2}M$ de KNO_3 durante 24 h. Posteriormente se calibra un electrodo con el ion interferente y por último con el ion principal, esto para evitar que la membrana esté perjudiciada hacia el ion principal.

El cálculo de los coeficientes de selectividad se efectúa mediante la ecuación (4.7) de Nicolskii-Eisenman (tomada del artículo de Bakker^[91]), tomando como punto para las actividades y los potenciales, los valores del LIRL tanto para el ion principal y los interferentes. Después de calibrar al electrodo con el ion interferente se deja reposar al ESI en agua bidestilada por un periodo de al menos 30 minutos, para que se restablezca su potencial y poder calibrar al ion principal. El procedimiento anterior se repite para todos los iones interferentes que se analicen.

Bakker, et al. reportan^[79,91,101] que los coeficientes de selectividad obtenidos dan mejores selectividades por su método que por otro; además de que se puede utilizar la ecuación de Nicolskii-Eisenman con confianza.

Una desventaja del método es que se tienen que elaborar tantos ESI como iones interferentes se vayan a analizar. Así como este tipo de experimentación no es representativa cuando se lleve a la práctica el ESI elaborado, pues en la práctica el electrodo se activa en el ion principal (prejuiciándolo) para poder detectarlo en una o varias muestras.

La selectividad de un sensor químico es una fuente básica de información sobre la influencia que tienen otras especies (denominadas interferentes) en el funcionamiento del mismo^[103]. Es imprescindible evaluar la influencia de estas especies interferentes, ya que su presencia puede provocar medidas erróneas de la actividad del ion principal. Es un valor que depende, únicamente y en gran medida, de las condiciones bajo las cuales se haya realizado su determinación. Por este motivo, resulta más aconsejable denominarlo coeficiente o parámetro de selectividad que constante de selectividad.

4.7 Tiempo de vida

El tiempo de vida es un parámetro a considerar en la caracterización de un sensor químico. Es muy importante controlar la evolución de las características de respuesta de los electrodos para poder decidir cuando éste ha perdido funcionalidad.

Respecto al tiempo de vida existen una serie de exigencias en función del campo de aplicación final que vayan a tener los sensores desarrollados. Por ejemplo, en aplicaciones clínicas, los sensores pueden tener un tiempo de vida de pocos días e incluso de unas horas, mientras que en aplicaciones ambientales nos interesa que el dispositivo mantenga sus características de respuesta durante un largo período de tiempo.

Es de gran interés el conocimiento de este parámetro, ya que de esta forma conoceremos el tiempo durante el cual podemos utilizar nuestro dispositivo con confiabilidad. Para determinar este parámetro lo que se hace es analizar la sensibilidad y el límite de detección a lo largo del tiempo, ya que una disminución notable del valor de uno de estos parámetros puede ser indicativa de un mal funcionamiento de los electrodos o de envejecimiento de los mismos.

Una de las causas que generalmente limita el tiempo de vida de los electrodos es la exudación de algunos de los componentes (ionóforo y plastificante) de la fase membrana^[25]. En este estudio se verificará la sensibilidad y el límite de detección en diferentes etapas de la caracterización de las membranas. Considerando que la membrana se ha envenenado cuando los valores de la pendiente (S), LIRL y LPD empiecen a variar.

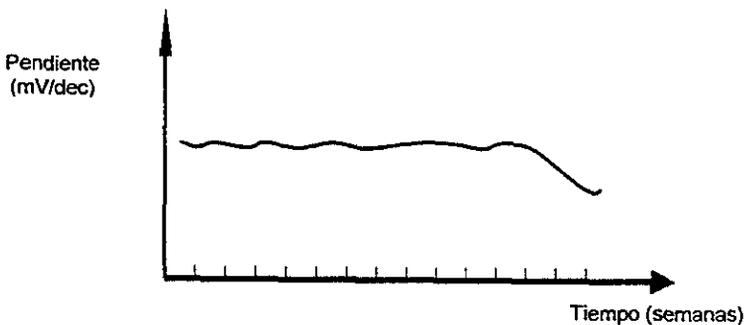


Figura 4.4. Curva del tiempo de vida de un ESI característico.

En la figura 4.4 se muestra el comportamiento típico de la pendiente de un electrodo selectivo de iones en donde después de varias semanas de ser utilizado normalmente, su membrana se envenena disminuyendo su pendiente. Así también los valores de la pendiente nunca son exactamente los mismos debido a los errores experimentales intrínsecos.

4.8 Tratamiento de los datos obtenidos

En todos los electrodos calibrados se utiliza la misma metodología de cálculo que permite evaluar los diferentes parámetros que definen las características de funcionamiento de la membrana sensora.

Los cálculos se realizan utilizando el paquete gráfico HARVARD GRAPHICS 1.0 que utiliza el algoritmo de Marquardt-Levenberg^[104] y el programa Excel 7.0.

En el tratamiento básico de los datos se hace uso de la ecuación de Nernst (4.5) donde se utiliza para variar las condiciones como es la temperatura, calculando con esto con precisión el valor esperado de la pendiente.

K^{pot} es la constante de selectividad potenciométrica que nos da una medida directa de la interferencia provocada por la especie interferente (B) sobre el ion principal (A). Si el valor de K^{pot} es cercano a la unidad significa que el ion provoca una interferencia muy grande sobre el ion medido por la membrana. Se despreció el término exponencial en la ecuación de Nicolskii-Eisenman, para evitar errores en el análisis de resultados.

4.9 Fórmulas estadísticas

Para el cálculo del promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación (C.V.) se utilizan las siguientes fórmulas estadísticas:

$$x = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (4.8)$$

En donde: x = promedio

x_i = valor i

n = número de valores

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4.9)$$

En donde: σ = desviación estándar

$$\%C.V. = \frac{\sigma}{\bar{x}} * 100 \quad (4.10)$$

En donde: %C.V. = porcentaje del coeficiente de variación

$$\%Error = \frac{|x_{teórico} - x_{práctico}|}{x_{teórico}} * 100 \quad (4.11)$$

En donde: %Error = porcentaje de error

$x_{teórico}$ = valor teórico

$x_{práctico}$ = valor práctico

Las ecuaciones 4.8 a la 4.11 se utilizan en el análisis de datos. Son de importancia pues con el promedio se obtiene el valor medio de la muestra, y con la desviación estándar obtenemos que tanto varía cada valor del promedio; con el %C.V. se puede ver con que porcentaje de confianza se encuentran los valores, asumiendo que %C.V. < 5% existe gran confianza en los valores de la muestra. El %Error nos indica que tan cerca está un valor obtenido prácticamente con respecto del valor teórico esperado.

En el siguiente capítulo se mostrará los resultados del estudio de la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea como ligando sensor de algún catión, así como el análisis de los resultados.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los objetivos de nuestro trabajo han sido la búsqueda de un sensor selectivo a algún ion metálico que nos permita determinar concentraciones muy bajas de este ion, de una manera directa, rápida y sencilla. En el presente capítulo se demuestra que la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea es un buen sensor que determina al ion mercurio Hg^{2+} . También se determina la impedancia de los cuerpos de los electrodos como un control en la elaboración de los electrodos. Así, se selecciona un disolvente mediador que funciona de una manera estable y es congruente con otros resultados realizados en el laboratorio donde se llevó a cabo la experimentación. Se determinarán las características del electrodo como son la sensibilidad (S), el LIRL, el LPD, el tiempo de respuesta, el tiempo de vida. Se tendrá un estudio de las interferencias que actúan sobre el ESI, así como el intervalo de pH en el que trabaja.

Los calibrados realizados son de 20 puntos en cada uno de los casos, correspondiendo cada punto a una actividad diferente del analito en el intervalo de estudio. Para los calibrados se ha fijado un tiempo de 1 minuto entre adición y adición.

En la primera etapa se hicieron cinco calibrados de cada familia y se analizaron los parámetros de interés en cada calibrado. Como se comentó en el capítulo 3 disponemos de 3 electrodos por cada familia por lo que obtenemos 15 valores de cada parámetro, siendo el resultado final el promedio de estos 15 valores.

También en los resultados daremos el intervalo de error correspondiente al 95% de confianza. En el caso del límite inferior de respuesta lineal (LIRL) se hace una media de todos los valores y se aplica el valor estadístico *t* de una cola expresado también al 95% de confianza.

Para el cálculo de cada uno de los parámetros utilizaremos las expresiones descritas en el capítulo 4.

5.1 Estudios de solubilidad

Para este estudio se consideraron las características de los mediadores disolventes, así como la forma en la que disuelvan al ionóforo, así también la estabilidad de respuesta que dan los electrodos en la calibración potenciométrica. Se tomaron en cuenta la solubilidad y respuesta al calibrado de los mediadores con otros compuestos de la familia de las tioureas.

Para el estudio se pesaron 2 mg de la tiourea y se le agregaron alícuotas de 1 μ L, agitando la solución formada; en cada adición se observó las características de la solución y se formó un resumen de dichas características para poder comparar los diferentes disolventes mediadores de la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea. Los resultados se compilaron en la tabla 5.1 en donde se observan las diferencias y similitudes de los disolventes para un mismo ligando

Adición (μL)	TEHP	b-EHS	DOP	DBP	NOX	o-NPOE
1	●	●	●	●	●	●
2	+	+	●	●	++	++
3	++	++	+	●	+++	++++
4	+++	+++	+	+	++++	+++++
5	+++	+++	++	+	+++++	◆
6	++++	++++	++	++	◆	◆
7	+++++	++++	++	++	◆	◆
8	+++++	+++++	++	++	◆	◆
9	◆	+++++	+++	++	◆	◆
10	◆	+++++	+++	+++	◆	◆
11	◆	◆	+++	+++	◆	◆
12	◆	◆	+++	+++	◆	◆
13	◆	◆	++++	+++	◆	◆
14	◆	◆	++++	++++	◆	◆
15	◆	◆	+++++	++++	◆	◆
16	◆	◆	+++++	++++	◆	◆
17	◆	◆	◆	++++	◆	◆
18	◆	◆	◆	+++++	◆	◆
19	◆	◆	◆	+++++	◆	◆
20	◆	◆	◆	+++++	◆	◆

TEHP = *trans*-2-etilhexilfosfato
b-EHS = bis-2-etilhexilsebacate
DOP = dioctilfosfato
DBP = dibutilfosfato
NOX = 3-nitro-orto-xileno
o-NPOE = orto-nitrofeniloctil éter

- No se han disueltos los cristales
- + Comenzaron a disolverse
- ++ Quedan bastantes cristales
- +++ Solución con grumos
- ++++ Solución con pocos grumos
- +++++ Solución casi sin grumos
- ◆ Cristales totalmente disueltos

Tabla 5.1 Pruebas de Solubilidad de la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea con diferentes disolventes.

De la tabla 5.1 se nota que no todos los disolventes probados tienen la capacidad de disolver completamente a la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea como es el caso del DBP que no disolvió completamente al ligando, por lo que este no sería un mediador adecuado para nuestro compuesto, pues no permitiría una integración completa del compuesto sensor con los demás componentes de la membrana. El DOP tampoco es un compuesto que se pueda utilizar de una manera óptima ya que después de 16 μL se disuelven los 2 mg de ligando y comparándolo con otros disolventes este requiere de una cantidad mayor para disolver al compuesto ligando, pudiendo quedar algunos cristales en la solución. Los compuestos NOX y o-NPOE tienen un comportamiento similar en este estudio, disuelven muy rápido a la tiourea siendo unos muy buenos candidatos para ser utilizados como disolventes mediadores; pero tomando como referencia estudios anteriores de estos compuestos sobre la familia de las tioureas, al elaborar membranas con ellos y verificar sus propiedades (calibrar los electrodos) se notaron variaciones de los parámetros como la pendiente que variaba de un calibrado a otro, así mismo el LPD y LIRL, por lo que su uso en este compuesto se descartó. Con lo anterior solo nos quedaron dos

disolventes posibles a emplear el TEHP y el b-EHS siendo el primero de ellos el que presentó la mejor disolución de la tiourea empleada, el b-EHS al ser empleado con otros compuestos de la familia de las tioureas en algunos casos dio resultados diversos sobre un mismo electrodo, y al calibrar los varios electrodos de ciertos metales, los resultados no se reproducen; por lo que es posible que esto pase para el compuesto de este estudio. El TEHP fue el mejor de los disolventes mediadores, ya que los resultados que se obtienen al calibrar los electrodos elaborados con este disolvente se reproducen en las sucesivas repeticiones de los calibrados y con todos los metales probados, también esto ocurre para otros compuestos. Resultados del estudio de solubilidad y el calibrado de compuestos similares a la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea se tiene que el tris-2-etilhexilfosfato (TEHP) es el disolvente más adecuado para el estudio.

5.2 Medición de la impedancia del composite

El método con el que se construyen los electrodos no es reproducible al 100%, de manera que no todas las unidades preparadas manifiestan el comportamiento esperado, por eso es muy importante que en la preparación del composite y su posterior aplicación se tenga un método para tratar de estandarizar el posible error, ya que el método de preparación es totalmente manual. El control de la impedancia del cuerpo del electrodo, como un paso previo al depósito de la membrana, resulta efectivo, ya que se comprobó que las unidades con mejores características de respuesta tenían una impedancia inicial $40 \leq \Omega \leq 2000$ ^[97]. En la tabla 5.2 se muestran los valores de la impedancia de una serie de cuerpos de electrodos preparados con misma mezcla composite.

ELECTRODO	Ω	ELECTRODO	Ω	ELECTRODO	Ω
X12	583	X17	522	X22	301
X13	384	X18	484	X23	274
X14	1,153	X19	261	X24	419
X15	773	X20	418	X25	466
X16	476	X21	309	X26	376
PROMEDIO	480 Ω	DESVIACIÓN ESTÁNDAR	220 Ω	COEF. VARIABILIDAD	0.46

Tabla 5.2 Impedancia de una serie de cuerpos de electrodos preparados con el mismo composite.

De la tabla 5.2 se nota que aunque los cuerpos de los electrodos se prepararon con el mismo composite, su impedancia varió de manera sustancial, pero ninguno de ellos estuvo pético . Como se nota en la tabla las diferencias existentes entre ellos pueden deberse a la unión del composite con la placa de cobre, en la cual pudie 5.6.4 de aire al momento de colocar el composite sobre la superficie de la lámina. Otra fuente de error se produce al mezclar el grafito con la Araidita y el Endurecedor, debido a que se forma una masa pastosa que es difícil de mezclar, con lo que se pudieron haber quedado pequeñas cantidades de grafito sin mezclar (esto es normal aunque se tenga el mejor de los cuidados).

También el modo en que se soldó la lámina de cobre al cable coaxial puede ser fuente de error, puesto que esto también se hace de forma manual, y un exceso o falta de soldadura hacen que varíen de cuerpo a cuerpo. A todos estos posible errores hay que añadirles los producidos al pesar los compuestos que se van a mezclar.

Como resultado de este análisis para una serie de cuerpos de electrodos se tiene que todos están en el rango de trabajo ($40 \leq \Omega \leq 2000$), aunque su desviación estándar y su coeficiente de variabilidad sean muy grandes, se sabe que las resistencias de las membranas tienen una alta impedancia del orden de $M\Omega$; ello supone que el valor tomado como límite superior para la impedancia del cuerpo del electrodo es despreciable en el conjunto del electrodo y, en consecuencia, no debería de repercutir en el comportamiento del mismo.

5.3 Calibración de los electrodos

Para la calibración de los electrodos se emplearon 8 soluciones de nitratos de mercurio, plomo, plata, cobalto, cadmio, zinc, estroncio y cobre. En las cuales se sumergieron 3 electrodos por solución durante un mínimo de 24 horas para garantizar que las moléculas de ligando pudiesen reconocer a los cationes en solución, en la figura 5.1 se muestra una curva de calibración típica de un electrodo que detectó mercurio en solución.

Pendiente: s (mV/dec)	58.85
Coef. Correlación: r	0.9978
LIRL (M)	5.96E-06
LPD (M)	3.98E-06
Tiempo respuesta: t_r (s)	27
Temperatura (°C)	24.5

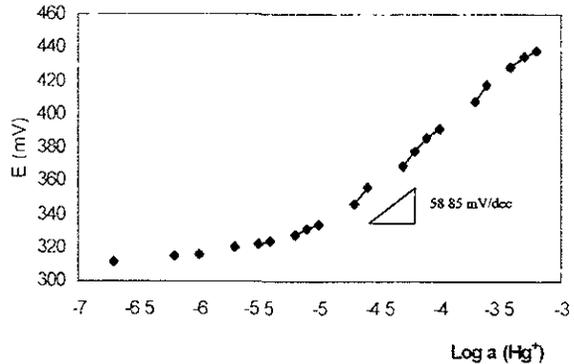


Figura 5.1 Calibración de un electrodo activado en una solución de nitrato de mercurio.

La curva típica de calibración se muestra en la figura 5.1 en donde cuando se le adicionó las primeras soluciones de mercurio, la respuesta del electrodo fue casi la misma (tuvo un potencial de respuesta más o menos constante), esto se ve en los primeros 6 puntos de la gráfica. Después, al seguir adicionando mercurio, la respuesta del electrodo se incrementó en una pendiente (s) de 58.85 mV/dec, este valor de la pendiente es muy alto en comparación a la que se esperaría para una solución que contiene iones Hg^{2+} , pero si considerásemos que en la solución de mercurio existen equilibrios fisicoquímicos, se puede considerar la formación del ion $(\text{HgOH})^+$, lo que le daría al mercurio un valor en su pendiente de 59.13 mV/dec a 25 °C, con lo anterior diríamos que este electrodo detecta al mercurio como $(\text{HgOH})^+$, lo cual es interesante, pues nos preguntamos si el electrodo es capaz de detectar también al mercurio como Hg^{2+} , esto depende del pH y de la concentración de Hg^{2+} .

Como vemos en la figura 5.1 el electrodo que detecta al mercurio en solución tiene un tiempo de respuesta inferior a 30 segundos, lo cual es una ventaja del electrodo ya que no se necesita esperar mucho para que el potencial llegue a un equilibrio. Así el coeficiente de correlación que se obtuvo fue de un valor muy cercano a la unidad, esto nos indica que tan lineal es la pendiente nemstiana que el ESI da; lo anterior lo podemos tomar como una característica para que el electrodo sea aceptado como bueno.

El LIRL y LPD que proporciona el electrodo en su calibración son de una potencia pequeña, por ejemplo el LIRL que da el electrodo es equivalente a 1.20 ppm, lo cual nos indica que puede

detectar pequeñas cantidades de $(\text{HgOH})^+$, Así la pendiente obtenida tiene un error de menos del 1% (0.4%) con respecto al valor teórico esperado para soluciones con iones cuya carga es 1+.

Para seleccionar el metal que es detectado por la membrana, se analizan los datos de las calibraciones de cada metal, y el metal que sensorará será aquel que de una respuesta nemstiana. Así tenemos los datos de las sucesivas calibraciones para los diferentes metales.

5.3.1 Calibración de electrodos activados en cadmio

En las figuras 5.2 – 5.4 se muestran las calibraciones de 3 electrodos calibrados con una solución de cadmio. La tabla que aparece junto a cada gráfica indica la fecha en que se realizó la calibración, la pendiente de la curva, el coeficiente de correlación y el número de datos que se tomaron para el cálculo de la pendiente y el coeficiente de correlación

Fecha	Pendiente	r	# Muestra
17/08/98	34.02	0.9996	5
27/08/98	15.01	0.9936	12
30/08/98	14.24	0.9826	11

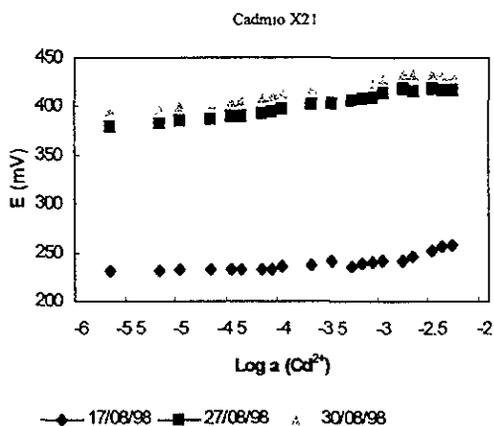


Figura 5.2 Curvas de calibración para el electrodo X21 activados en cadmio.

La figura 5.2 nos muestra la calibración del electrodo llamado X21. Como se puede observar en la primera curva (17/08/98) la pendiente fue alta pero después de 10 días ésta decreció para estabilizarse en un valor por debajo de la respuesta nemstiana (29.53 mV/dec)

Fecha	Pendiente	r	# Muestra
17/08/98	34.56	0.993	5
27/08/98	15.37	0.9976	9
30/08/98	18.49	0.9829	8

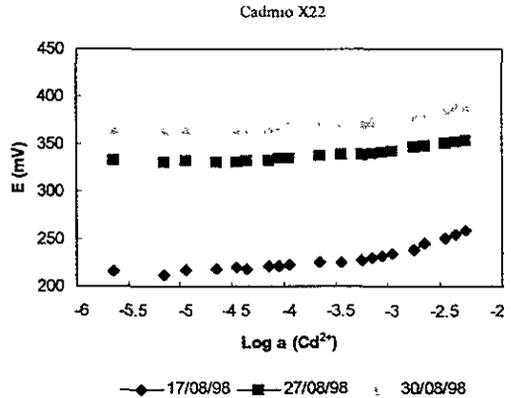


Figura 5.3 Curvas de calibración para el electrodo X22 activado en cadmio.

Para el electrodo X22 de la figura 5.3 las curvas de calibración son muy parecidas, pero al igual que el electrodo X21 (figura 5.2) el valor de la pendiente que se obtuvo estuvo por debajo de la respuesta nemstiana, y la pendiente del primer calibrado descendió para llegar a una pendiente menor.

Fecha	Pendiente	R	# Muestra
17/08/98	33.38	0.9955	9
27/08/98	20.65	0.9962	10
30/08/98	19.76	0.9945	11

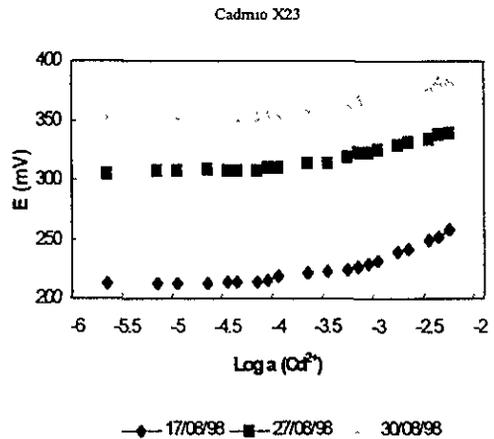


Figura 5.4 Curvas de calibración para el electrodo X23 activado en cadmio.

La figura 5.4 muestra, que las curvas de calibración para el electrodo X23 son muy similares entre si, esto es, tienen un comportamiento muy parecido, pero como en el caso de los electrodos anteriores (figuras 5.2 y 5.3), su pendiente no se acerca a la esperada (29.53 mV/dec)

Como resultado podemos decir que el electrodo no detecta al ion Cd^{2+} de una manera nemstiana, aunque si tiene un potencial de respuesta.

5.3.2 Calibración de electrodos activados en cobalto

En las siguientes figuras veremos las curvas de calibración efectuadas para un electrodo activado en una solución de cobalto.

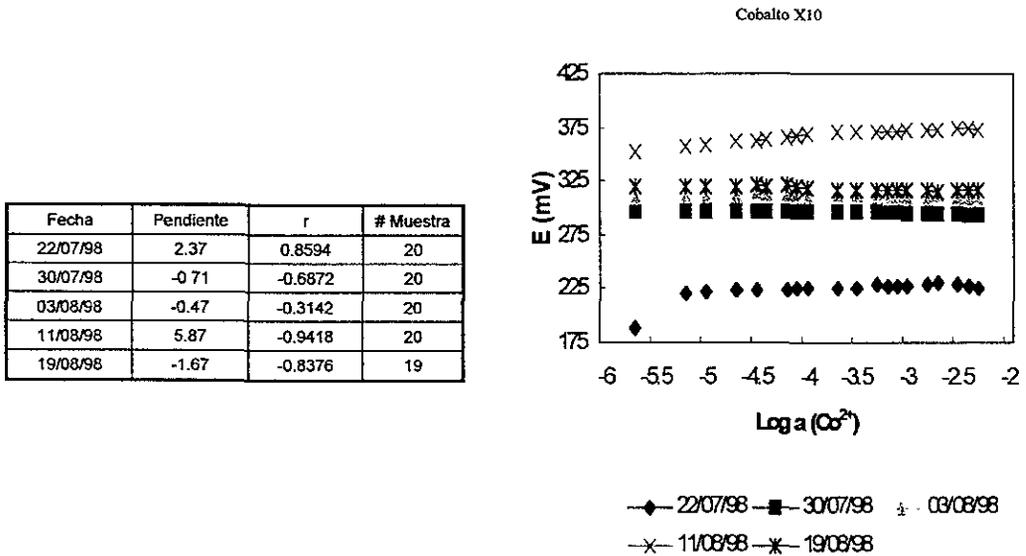


Figura 5.5 Curvas de calibración para el electrodo X10 activado en cobalto.

Las calibraciones del cobalto en la figura 5.5 no dieron ninguna respuesta al añadir las alícuotas de la solución de este metal, esto se ve en las pendientes y los coeficientes de correlación; se calibró el electrodo X10 por un periodo de casi un mes y aun así no hubo ninguna respuesta de importancia.

En la figura 5.6 se muestra otro electrodo calibrado con cobalto en el que se observa el mismo comportamiento del electrodo X10 (figura 5.5), en donde en ninguna de las calibraciones se obtiene un potencial que sea de interés.

Fecha	Pendiente	r	# Muestra
22/07/98	-0.66	-0.2158	20
30/07/98	-1.42	-0.7757	20
03/08/98	-0.32	-0.2126	20
11/08/98	3.77	0.9656	20
19/08/98	-0.68	-0.5932	20

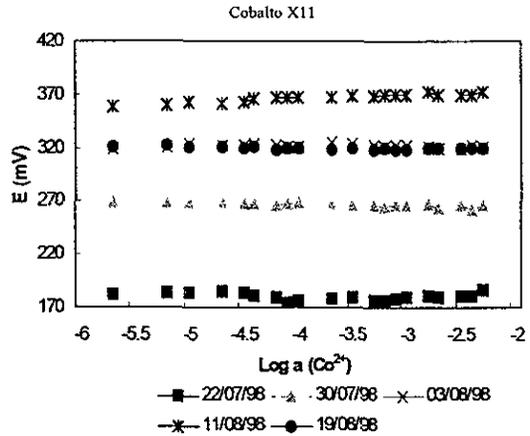


Figura 5.6 Curvas de calibración para el electrodo X11 activado en cobalto.

No ponemos los resultados de la calibración de otro electrodo calibrado con cobalto, pues con las curvas de calibración mostradas para los dos electrodos anteriores (X10 y X11) se puede ver claramente que tienen el mismo comportamiento y no proporcionan ninguna respuesta electroquímica. Esto nos dice que la membrana no es sensible al ion Co^{2+} .

5.3.3 Calibración de electrodos activados en cobre

El cobre es uno de los metales de interés tanto industrial como para el ambiente, pues muchas de las tuberías que transportan agua son de cobre, por lo que sería importante encontrar un compuesto capaz de sensar a este ion metálico.

Se realizaron 5 calibraciones para los electrodos de cobre con el fin de determinar si su respuesta podría ser de interés, esto es, si la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea pudiese detectar a este ion; en la figura 5.7 se muestran las curvas de calibración del electrodo X9 calibrado con una solución de nitrato de cobre.

Fecha	Pendiente	r	# Muestra
22/07/98	8.98	0.9945	20
30/07/98	9.53	0.9849	20
03/08/98	8.26	0.9816	20
11/08/98	-1.13	-0.4512	20
19/08/98	8.15	0.9416	20

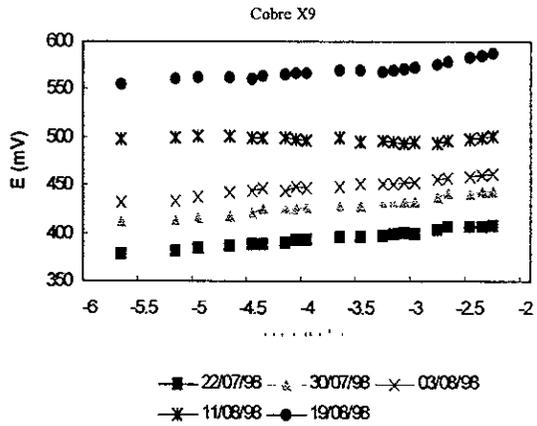


Figura 5.7 Curvas de calibración para el electrodo X9 activado en cobre.

En la figura 5.7 se observa como el potencial de inicio de las calibraciones va aumentando con el tiempo, esto se debe a que después de cada calibración del electrodo se deja sumergido en la solución del metal (cobre en este caso), envenenándose la membrana, lo que provoca que su potencial al iniciar la calibración aumente. El electrodo X9 (figura 5.7) no muestra una respuesta significativa en sus sucesivas calibraciones.

Fecha	Pendiente	r	# Muestra
22/07/98	1.52	0.6278	20
30/07/98	8.21	0.9863	20
03/08/98	4.29	0.8929	20
11/08/98	-2.48	-0.8009	20
19/08/98	-2.86	-0.6814	20

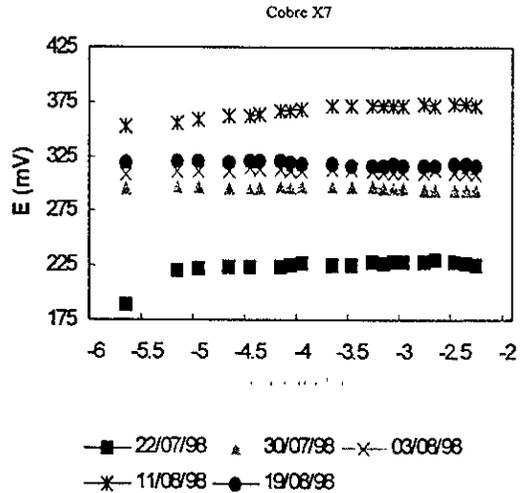


Figura 5.8 Curvas de calibración para el electrodo X7 activado en cobre.

En la figura 5.8 se observa que el comportamiento del electrodo X7 es su primera calibración no dio una respuesta aceptable sino que fue una línea casi recta, en su segunda calibración su pendiente aumento un poco, pero después de este tiempo su pendiente disminuyó para convertirse en una pendiente negativa, esto nos dice que los dos electrodos (X9 y X8) tienen un comportamiento muy parecido al calibrarlos con cobre y, por lo tanto, nuestra membrana no detecta el ion Cu^{2+} , ya que la pendiente que proporciona en algunos casos es negativa y en otros es de un valor muy pequeño.

5.3.4 Calibración de electrodos activados en mercurio

Como se dijo en el análisis de la figura 5.1 el mercurio en solución forma equilibrios químicos, pudiendo encontrar al mercurio en dos estado de agregación como Hg^{2+} y $(\text{HgOH})^+$, esto dependiendo de las condiciones de la solución como son pH, temperatura, etc.

Fecha	Pendiente	r	# Muestra
22/07/98	93.72	0.9926	9
25/07/98	70.98	0.9955	13
30/07/98	41.63	0.9981	9
03/08/98	58.85	0.9978	13
10/08/98	59.48	0.9915	13
12/08/98	61.42	0.9919	13

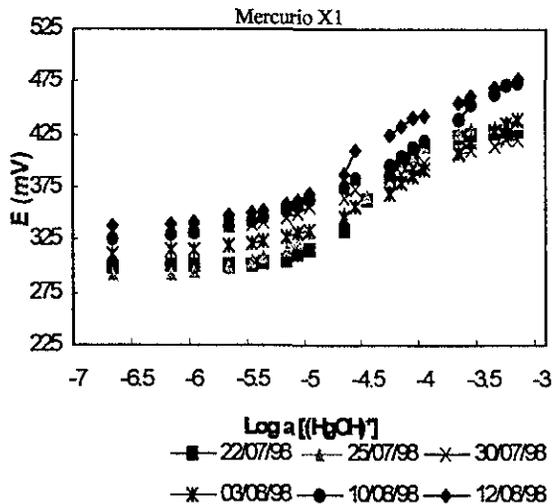


Figura 5.9 Curvas de calibración para el electrodo X1 activado en mercurio.

Se nota en la figura 5.9 que las curvas de calibración para el electrodo X1 son muy similares entre sí, la pendiente que mostró la primera calibración se puede despreciar, pues es muy grande y se considera que el electrodo todavía no se estabilizaba, se nota que después del 3 de agosto de 1998 las pendientes que da el electrodo son muy parecidas entre sí y corresponden a una

respuesta nernstiana para un ion con valor de 1+, esto nos hace pensar que el electrodo detectó al ion $(\text{HgOH})^+$, únicamente para este electrodo, habrá que corroborarlo con los resultados de los siguientes electrodos.

Fecha	Pendiente	r	# Muestra
22/07/98	69.01	0.9929	13
25/07/98	100.94	0.9986	7
30/07/98	53.59	0.9974	9
03/08/98	58.92	0.9958	16
10/08/98	58.56	0.9964	12
12/08/98	60.75	0.9955	13

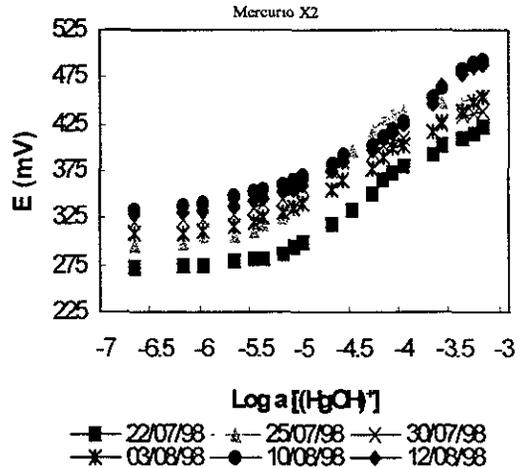


Figura 5.10 Curvas de calibración para el electrodo X2 activado en mercurio.

La figura 5.10 muestra al electrodo X2 al calibrarlo con mercurio y como se observa en la tabla de datos tiene unos resultados muy parecidos a los del ESI X1 (figura 5.9), al ver los resultados de la cuarta calibración y compararlos con los valores teóricos, se tienen porcentajes de error menores del 3%. Esto indica que este electrodo puede detectar, al igual que el electrodo anterior, al ion $(\text{HgOH})^+$ en solución. Estos resultados presuponen que, el ligando es capaz de formar un complejo con el mercurio en solución y dar una respuesta potenciométrica muy parecida a la respuesta nernstiana lo cual lo podemos interpretar como que la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea es capaz de reconocer al mercurio.

Más adelante se ampliarán los resultados obtenidos para la calibración de los ESI, construidos con la tiourea y con el mercurio

En la siguiente gráfica se tiene otro ESI calibrado con mercurio para corroborar nuestros resultados.

Fecha	Pendiente	R	# Muestra
22/07/98	73.35	0.9928	14
25/07/98	58.07	0.997	16
30/07/98	59.27	0.9975	11
03/08/98	59.71	0.9919	12
10/08/98	58.65	0.9938	8
12/08/98	59.87	0.9916	9

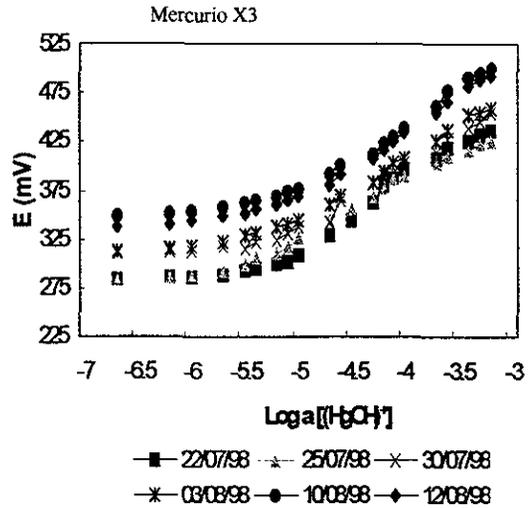


Figura 5.11 Curvas de calibración para el electrodo X3 activado en mercurio.

Como una manera de corroborar los resultados de los dos electrodos anteriores (X1 y X2) se analizaron los datos de las calibraciones de otro electrodo X3, en la figura 5.11, se muestra que las curvas son muy parecidas a las de los electrodos anteriores, pero para este electrodo, ya en la segunda calibración alcanzó el valor que alcanzaron los otros dos hasta la cuarta calibración, por lo que este electrodo alcanzó su pendiente nemstiana más rápido que los otros dos, además el error que se tiene con respecto de la pendiente teórica es menor que el 1%.

De los resultados anteriores podemos inferir la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea es un compuesto que forma un ligando con el ion $(\text{HgOH})^+$, produciendo un potencial de respuesta nemstiano.

5.3.5 Calibración de electrodos activados en estroncio

El estroncio es un elemento que se encuentra en la corteza terrestre, en la forma de estroncita, celestita y brewsterita. Sus compuestos se utilizan en medicina; en tubos fluorescentes, pinturas luminosas, fuegos artificiales, lubricantes, plásticos; aceros, óptica, calibradores; cristales; industria química; y en la elaboración de azúcar^[98].

Las siguientes figuras muestran si el ligando estudiado es capaz de reconocer potenciométricamente al estroncio con una respuesta nemstiana.

Estroncio X15

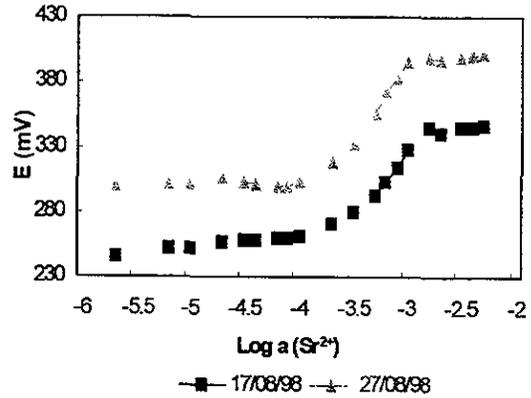


Figura 5.12 Curvas de calibración para el electrodo X15 activado en estroncio.

En la figura 5.12 solamente se muestran dos curvas de calibración, ya que las pendientes mostradas fueron muy grandes para un catión con esa valencia, pues después de 10 días su pendiente se incrementó, además el número de puntos tomados para el cálculo de la pendiente y el coeficiente de correlación fueron muy escasos (6).

Estroncio X16

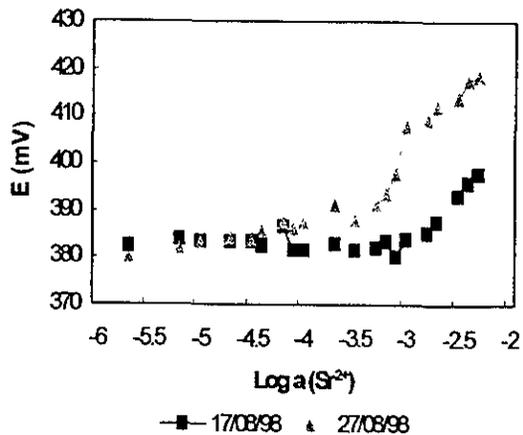


Figura 5.13 Curvas de calibración para el electrodo X16 activado en estroncio.

En las curvas de calibración de la figura 5.13 se notó que en ambas curvas hubo una gran inestabilidad en cuanto a la tendencia de éstas, mostrando un incremento al final de las curvas, que aunque en primera instancia podría estar cerca del valor esperado para este tipo de catión, el electrodo anterior no corrobora estos resultados.

Fecha	Pendiente	r	# Muestra
17/08/98	51.06	0.9522	7
27/08/98	70.08	0.9991	6

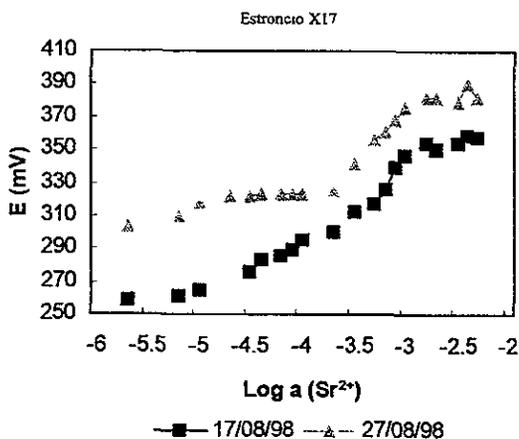


Figura 5.14 Curvas de calibración para el electrodo X17 activado en estroncio.

Los resultados del electrodo X17 calibrados en estroncio muestran un gran desacuerdo entre las curvas de calibración mostradas en la figura 5.14, pues tanto sus pendientes como sus coeficientes de correlación no son muy congruentes entre sí, y al comparar estos resultados con los otros dos electrodos (X15 y X16) observamos que no tienen ninguna relación entre ellos, por lo que no podemos decir que nuestro compuesto sensor, sea capaz de complejarse con el Sr^{2+} para dar una respuesta potenciométrica aceptable.

5.3.6 Calibración de electrodos activados en plata

Desde tiempos muy antiguos la plata ha sido uno de los metales conocidos como preciosos, no se encuentra frecuentemente en la corteza terrestre. Se encuentra puro o combinado con oro, plomo, cobre, zinc y níquel. Se le utiliza para la acuñación de monedas y fabricación de ornamentos;

también se utiliza en fotografía, odontología, fabricación del acero, instrumentos eléctricos y electrónicos; equipos químicos e industriales; espejos, vajilla; pinturas; y soldaduras^[98].

En el presente trabajo se quiso saber si la tiourea estudiada podría detectar a la plata y producir una respuesta nemstiana, en las siguientes figuras se muestran los resultados.

Fecha	Pendiente	R	# Muestra
17-Nov-98	19.18	0.9726	5
23-Nov-98	56.09	0.9817	6
27-Nov-98	23.66	0.9871	9

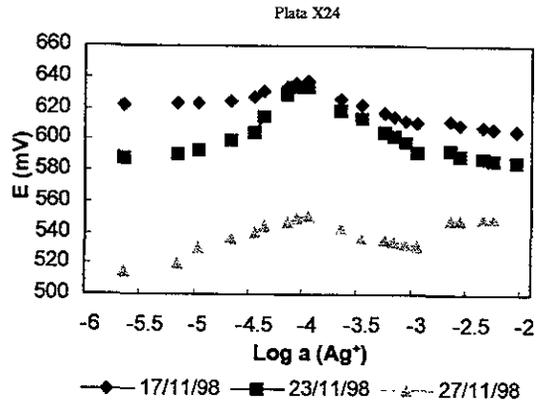


Figura 5.15 Curvas de calibración para el electrodo X24 activado en plata.

El electrodo X24 (figura 5.15) al ser calibrado por primer vez mostró una pendiente muy pequeña tuvo un comportamiento incrementando su pendiente en un principio, para después disminuirla; en su tercera calibración tuvo otro comportamiento errático, y los puntos que se tomaron para calcular las pendientes fueron muy pocos.

Fecha	Pendiente	R	# Muestra
17-Nov-98	24.7	0.9902	4
23-Nov-98	11.21	0.9742	5
27-Nov-98	55.92	0.9956	7

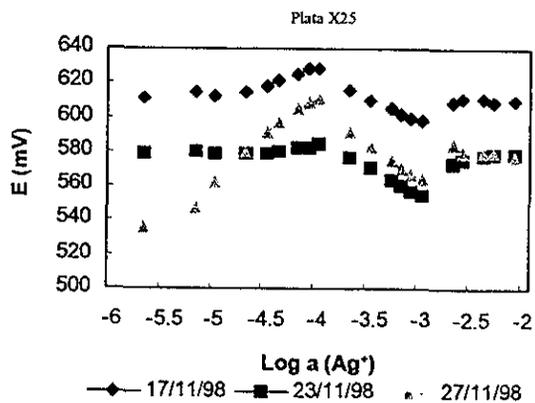


Figura 5.16 Curvas de calibración para el electrodo X25 activado en plata.

En este electrodo X25 se nota el comportamiento errático de las curvas de calibración (figura 5.16), en el cual se ve mucha variación en su pendiente, aunque en la última calibración alcanza un valor cercano al teórico, solamente se tomaron 7 puntos para el cálculo.

Fecha	Pendiente	R	# Muestra
17-Nov-98	23.45	0.9707	4
23-Nov-98	28.9	0.9851	5
27-Nov-98	46.81	0.9929	7

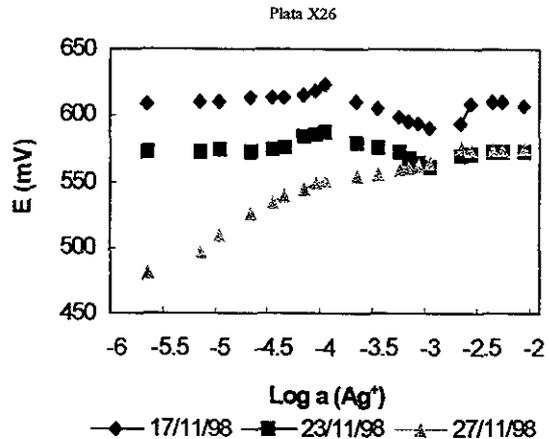


Figura 5.17 Curvas de calibración para el electrodo X26 activado en plata.

La figura 5.17 muestra una confirmación del comportamiento de los ESIs calibrados con plata, como se ve el electrodo X26 tiene un comportamiento similar al de los otros dos electrodos (X24 y X25) calibrados con este metal, basándonos en estas curvas diríamos que nuestro elemento a sensor no tiene la capacidad de reconocer al ion Ag^+ con una respuesta nemstiana. Aunque sí de una respuesta.

5.3.7 Calibración de electrodos activados en plomo

El plomo es uno de los metales que causan más daño al ser humano, ya que sustituye al hierro que tenemos en la sangre causando graves enfermedades; por lo que es necesario tener varias maneras de detectarlo. En las siguientes figuras analizaremos si la membrana que estamos estudiando es capaz de detectar a este ion metálico en solución, y dar una respuesta nemstiana, con lo cual garantizaríamos que los resultados son reproducibles.

Fecha	Pendiente	R	# Muestra
22/07/98	16.54	0.998	12
25/07/98	25.2	0.9971	9
30/07/98	14.75	0.9886	12
03/08/98	32.09	0.9979	8
10/08/98	10.94	0.992	18
19/08/98	-17.01	-0.997	17

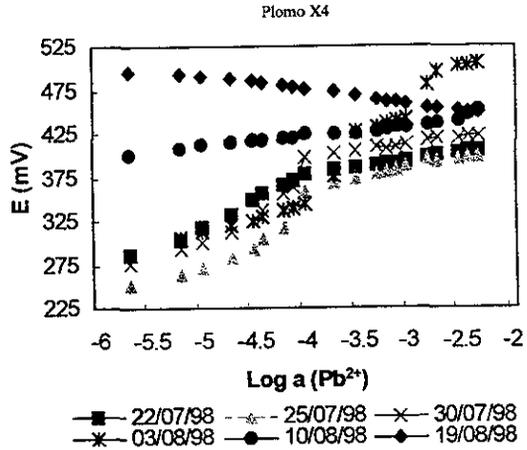


Figura 5.18 Curvas de calibración para el electrodo X4 activado en plomo.

Al calibrar el ESI X4 activado en una solución de plomo notamos que se obtienen unas curvas de calibración de muy diversas formas y tendencias, esto repercute en las pendientes que se obtienen como se puede ver en la tabla de la figura 5.18, en donde su pendiente varía de tal manera que casi después de un mes de calibrado el electrodo se llegó a una pendiente negativa. Las siguientes figuras corroborarán estos resultados.

Fecha	Pendiente	R	# Muestra
22/07/98	20.59	0.9958	9
25/07/98	24.15	0.9959	12
30/07/98	20.06	0.9926	10
03/08/98	18.34	0.9851	10
10/08/98	26.77	0.9829	16
19/08/98	8.03	0.9744	17

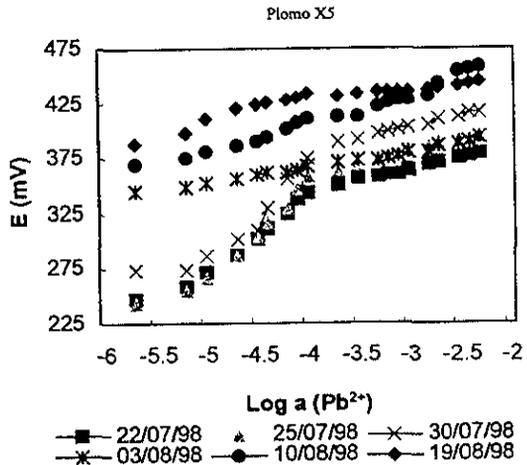


Figura 5.19 Curvas de calibración para el electrodo X5 activado en plomo.

En la figura 5.19 se muestran las curvas de calibración para el ESI X5 activado y calibrado con una solución de plomo, las cuales en los primeros 8 días de ser calibradas tuvieron un comportamiento similar, pero después, su comportamiento se volvió errático dando diferentes pendientes. Al comparar este electrodo con el anterior no se nota gran similitud en sus comportamientos, por lo que los compararemos con las curvas de calibración mostradas en la figura 5.20.

Fecha	Pendiente	r	# muestra
22/07/98	26.79	0.9988	11
25/07/98	20.33	0.9976	12
30/07/98	28.89	0.9968	11
03/08/98	23.2	0.9856	9
10/08/98	40.8	0.9991	18
19/08/98	9.29	0.9903	20

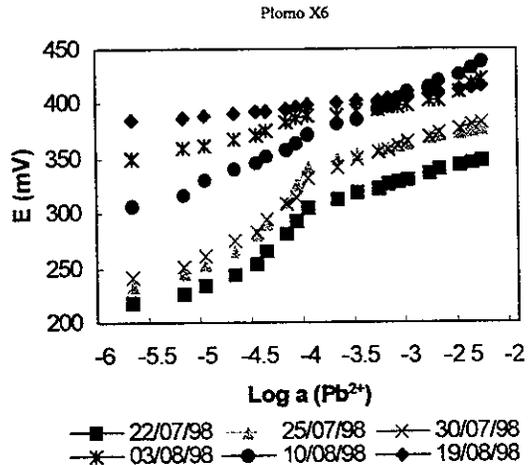


Figura 5.20 Curvas de calibración para el electrodo X6 activado en plomo.

Al comparar el ESI X6 de la figura 5.20 con el X5 (figura 5.19) se observa que ambos tienen un comportamiento similar, que después de las primeras 3 calibraciones sus pendientes cambiaron sustancialmente, esto se puede deber al envenenamiento de la membrana con los iones Pb^{2+} que están en la solución, que al momento de ser lavado el electrodo, se limpia un poco de tales iones provocando que la respuesta del electrodo varíe.

Con los resultados anteriores de las diferentes calibraciones para el ion Pb^{2+} nos damos cuenta que la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea no puede reconocer al plomo, aunque si es sensible a éste, pero su respuesta no se asemeja a las nemstiana.

5.3.8 Calibración de electrodos activados en zinc

El zinc es un metal que al no hallarse libre en la naturaleza, se encuentra como calamita y esfalerita y entre sus usos están el latón, bronce, metales antifricción, soldadura, peltre y otros; medicinas; pinturas; metalurgia y análisis químico. Por lo anterior es de interés poder encontrar un método para detectarlo en soluciones o en el agua^[98].

Fecha	Pendiente	r	# Muestra
18/08/98	38.93	0.9974	7
28/08/98	45.57	0.9959	9

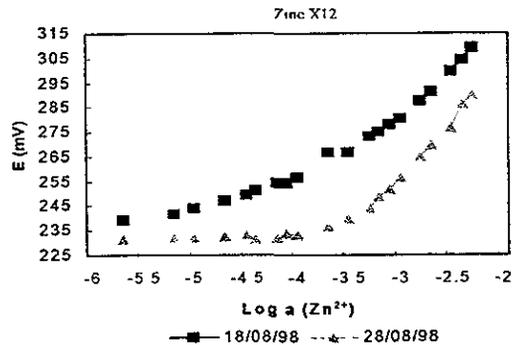


Figura 5.21 Curvas de calibración para el electrodo X12 activado en zinc.

La calibración del ESI X12 (figura 5.21) con una solución de zinc muestra una pendiente final de 45 ± 5 mV/dec aproximadamente muestra una curva característica de la calibración de los ESIs, esta característica se conservó en las posteriores calibraciones, sin embargo, la pendiente nunca se acercó a la respuesta nemstiana. La siguiente figura comprueba estos resultados.

Fecha	Pendiente	r	# Muestra
18/08/98	33.75	0.9954	10
28/08/98	38.01	0.9934	10

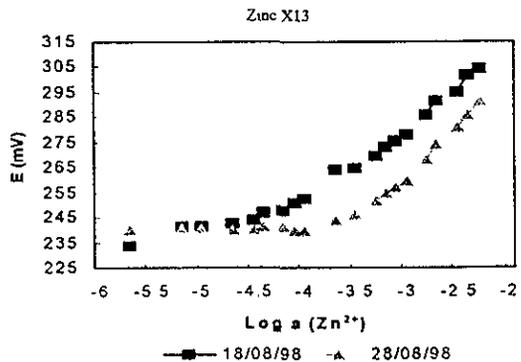


Figura 5.22 Curvas de calibración para el electrodo X13 activado en zinc.

La figura 5.22 muestra las curvas de calibración para el electrodo X13 en donde se corroboran los resultados del electrodo anterior (X12) y se puede observar que tiene un comportamiento similar, aunque el valor de la pendiente no es el esperado para considerar que la membrana es capaz de detectar a este ion metálico. Además, el potencial que dio en la segunda curva de calibración (28/08/98) fue más bajo que el de la primera, esto puede ser porque el electrodo llegó a un punto de trabajo estable, en donde sus calibraciones posteriores fueron similares a la última.

5.4 Selección del ion metálico que determina el ligando

Analizando los resultados anteriores tenemos que algunos iones no producen un potencial de respuesta, por lo que se descartaron como posibles cationes capaces de formar un complejo con la tiourea y dar un potencial de respuesta nemstiano. En las sucesivas calibraciones para otros cationes, si existe un potencial de respuesta, pero las características de estos (pendiente, coeficiente de correlación, # muestra) no son las esperadas para una respuesta nemstiana.

En la tabla 5.3 aparecen las características de los electrodos en sus mejores calibraciones con los metales.

ION	PENDIENTE (mV/dec)	Coef. Correlación
Cd ²⁺	20.65	0.9962
Co ²⁺	5.87	0.9418
Cu ²⁺	20.09	0.9982
(HgOH) ⁺	58.85	0.9978
Sr ²⁺	113.50	0.9925
Ag ⁺	22.21	0.9964
Pb ²⁺	26.79	0.9988
Zn ²⁺	45.57	0.9959

Tabla 5.3 Características de los ESIs elaborados con la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea y calibrados con 8 iones metálicos diferentes.

De la tabla 5.3 se ve que el uno de los factores principales para una buena pendiente es el coeficiente de correlación, el cual entre más cercano sea de la unidad la línea será más recta y

por lo consecuente su pendiente tendrá más peso. Tomando en cuenta esto la mejor pendiente de respuesta nemstiana fue la realizada para el ion $(\text{HgOH})^+$

Por lo tanto, y del análisis de resultados del punto 5.3 consideramos que la membrana elaborada con la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea como compuesto sensor y usando el tris-2-(etil-hexil)fosfato como disolvente mediador y como base el PVC (cloruro de polivinil), es un buen sensor del mercurio en solución presentado como el ion $(\text{HgOH})^+$, pues los resultados se reproducen y las pendientes obtenidas son muy cercanas a las teóricas para este ion.

En los siguientes puntos se muestran los resultados de las características de electrodo selectivo de iones para el $(\text{HgOH})^+$, así como las características de este electrodo.

5.5 Análisis de las propiedades del ESI de $(\text{HgOH})^+$

Para el análisis de las características del ESI de $(\text{HgOH})^+$, se efectuaron las interferencias de otros metales que afectan la medición de este electrodo, y también se determinaron los tiempos de respuesta y de vida del electrodo, y se obtuvieron las curvas de calibración, el LIRL y el LPD. Finalmente se realizó un estudio con el que se determinó el rango de pH en el que el ESI funciona.

En la figura 5.1 se muestra la curva de calibración típica para el electrodo de mercurio, en donde también su pendiente es la típica de las pendientes encontradas para los diferentes ESIs calibrados de este ion metálico. En esta figura se muestra que al inicio de la calibración, su potencial de respuesta no cambia sustancialmente, sino hasta que la concentración de la celda fue de $3.98 \times 10^{-6} \text{ M}$, esto se logra en la sexta adición y se lleva hasta las últimas adiciones, por lo general esto ocurre, pero en algunos electrodos calibrados para el mercurio, al final de la curva los valores del potencial se vuelven más o menos constantes, aunque esto no afecta en las características del ESI, ya que como se describió en el capítulo anterior las definiciones del LIRL y LPD se refieren al momento en que la curva de calibración empieza a tener una pendiente nemstiana, no importando como finalice la curva, únicamente es afectado el rango de detección que tiene el ESI, pues depende de los últimos valores que formen parte de la recta con pendiente nemstiana

5.5.1 Características de un ESI de (HgOH)⁺

En la tabla 5.4 se muestran las características de un electrodo calibrado para el mercurio, y se puede ver la evolución de la pendiente con respecto del tiempo, el cambio del LIRL y el LPD, y así mismo el tiempo de respuesta.

Fecha	s (mV/dec)	r	LIRL ($\times 10^{-6}M$)	LPD ($\times 10^{-6}M$)	tr (s)
22-Jul	73.34	0.9927	5.96	2.99	24
25-Jul	58.07	0.9970	2.99	2.00	36
30-Jul	59.27	0.9975	5.96	3.98	27
03-Ago	57.71	0.9919	2.00	2.00	27
10-Ago	58.65	0.9936	7.94	5.96	33
12-Ago	59.87	0.9916	5.96	3.98	27
15-Ago	58.72	0.9939	2.99	2.00	26
18-Ago	58.40	0.9973	3.98	2.99	25
28-Ago	58.89	0.9904	3.98	2.00	30
01-Oct	57.28	0.9930	5.96	3.98	24
05-Oct	56.89	0.9963	7.94	5.96	33
08-Oct	41.37	0.9947	3.98	2.99	42
12-Oct	15.11	0.9987	2.99	2.00	48
14-Oct	12.43	0.9902	5.96	3.98	57

Tabla 5.4 Características de un ESI calibrado con mercurio.

Los electrodos elaborados con la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea al ser calibrados con una solución de mercurio tienen un tiempo de vida aproximadamente de 2.5 meses (tabla 5.4 y figura 5.23), en donde se ve como disminuye el valor de la pendiente cuando la membrana se envenena, dando potenciales más bajos, esto es un indicativo que en la membrana del electrodo casi todos los sitios del ligando se encuentran complejados con iones (HgOH)⁺, lo que da como resultado un tiempo de respuesta mayor y como consecuencia de este proceso un valor de pendiente inferior. En la tabla 5.4 los valores del LIRL y LPD no se vieron afectados por el envenenamiento paulatino de la membrana, sino que tuvieron un valor normal para este electrodo. Los coeficientes de correlación obtenidos fluctuaron en valores cercanos a la unidad, aunque en algunos casos estos valores fueron pequeños, debido a que los potenciales registrados no tuvieron la linealidad necesaria aunque su tendencia fuera nemstiana, es decir, algunos puntos se salieron de la línea recta que forma la respuesta nemstiana.

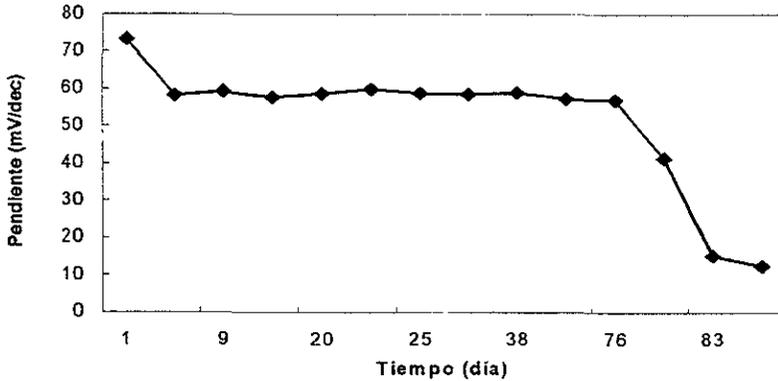


Figura 5.23 Curva de pendiente vs tiempo para ESI de mercurio.

La figura 5.23 se obtuvo de los valores de la tabla 5.4. En esta figura se observa el comportamiento de la pendiente con el tiempo, y después de 76 días que fue calibrado por primera vez hay una disminución notoria del valor de la pendiente. Este comportamiento corrobora que la membrana se envenenó casi por completo a los 3 meses de ser calibrado este electrodo. Por lo que podemos inferir tomando en cuenta estos resultados que el tiempo de vida de los electrodos es aproximadamente de 2.5 meses, que es el periodo en donde el valor de la pendiente permanece más o menos constante.

5.5.2 Estadísticas de los ESIs de mercurio a pH neutro

Se obtuvieron las pendientes promedio de los electrodos de mercurio, así como otras características (r , LIRL, LPD, t_r , tiempo de vida); en la tabla 5.5 se compararon los resultados, encontrándose un promedio de todas las características de los ESIs de mercurio. Para la elaboración de la tabla 5.5 se descartaron algunas calibraciones, estas fueron en su gran mayoría la primera curva con la que se calibraron los ESIs, ya que los valores que se obtenían diferían mucho de su comportamiento posterior, esto se debe a que el electrodo todavía no se adecuaba,

llegaba a un equilibrio, entre el sustrato (ion $(\text{HgOH})^+$) y el receptor (1-furoil-3-ciclohexil tiourea). Lo que ocasiona que su comportamiento no fuese el comportamiento promedio del ESI. En el tiempo de vida (t_v) de los ESIs no se tomó en cuenta el tiempo de las curvas de calibración despreciadas. Así mismo se eliminaron las últimas curvas de calibración, en donde la pendiente ya no era la nemstiana, debido al envenenamiento de la membrana.

Electrodo	s (mV/dec)	r	LIRL ($\times 10^{-6}\text{M}$)	LPD ($\times 10^{-6}\text{M}$)	tr (s)	tv (día)
X1	59.85	0.9943	6.13	4.31	29	70
X2	59.16	0.9951	5.11	3.70	28	81
X3	58.58	0.9941	4.97	3.49	29	77
X4	60.64	0.9962	5.96	3.98	24	74
X5	59.72	0.9952	4.97	3.49	35	91
X6	59.57	0.9935	6.95	4.97	28	82
X7	58.40	0.9931	6.95	4.97	29	83
X8	60.48	0.9966	3.98	2.99	26	76
X9	58.77	0.9956	2.99	2.00	21	75
X10	57.17	0.9966	3.98	2.99	30	80
X11	57.50	0.9964	2.99	2.00	20	82
X12	60.32	0.9925	19.80	9.90	42	78
X13	61.37	0.9971	7.94	5.96	28	75
X14	61.03	0.9987	9.90	7.94	32	72
X15	57.99	0.9973	9.90	7.94	27	80
X16	59.23	0.9966	14.85	8.92	21	90
X17	60.09	0.9980	7.94	5.96	25	70
X18	57.14	0.9907	2.99	2.00	24	73
X19	56.49	0.9971	3.98	2.99	23	77
X20	59.60	0.9990	11.89	6.45	27	75
PROMEDIO	59.15	0.9967	7.21	4.86	27	78
DESV. ESTANDAR	1.38	0.0021	4.33	2.37	5.09	5.70
C.V.	2.33	0.21	60.08	48.98	18.63	7.30

Tabla 5.5 Características de los ESIs de mercurio.

Los valores promedio mostrados en la tabla 5.5 confirman los resultados individuales para los electrodos en donde el valor de la pendiente se acerca considerablemente a la pendiente teórica (59.13 mV/dec), aunque el valor del coeficiente de correlación lineal es pequeño comparado con el esperado para considerar una buena linealidad ($r=0.9970$), esto se debe a las características de las curvas de calibración en donde el comportamiento que mostraban fue con una tendencia

nernstiana, aunque no fuese una buena línea recta. Los valores del LIRL y LPD nos indican los límites inferiores de detección, estos muestran que el electrodo de mercurio es capaz de detectar al $(\text{HgOH})^+$ hasta en una concentración de 4.85×10^{-6} M. El tiempo de respuesta que tienen los ESIs construidos con el ligando es inferior a los 30 segundos, esta es una de las virtudes de los electrodos, ya que con tiempos de medición pequeños se ahorra mucho tiempo y en consecuencia dinero. El tiempo en que los ESIs de mercurio se mantienen en buen funcionamiento –antes de que se envenene casi por completo la membrana- es de 2.5 meses aunque estos pueden durar un poco más dependiendo el uso que se les dé.

Comparando los valores individuales de la tabla 5.5 se nota que las pendientes fueron muy similares; aunque exista una gran variación en los datos del LIRL y el LPD, esto se debe a que se comparan logaritmos, y al transformar el logaritmo de la concentración en el valor de la concentración, pequeños cambios en la gráfica significan un gran cambio en la concentración, sin embargo el valor obtenido se mantuvo dentro de la potencia 10^{-6} , que es un valor pequeño para la detección del ion mercurio.

La variación en el tiempo de respuesta de los ESIs se debió a:

- Que en el momento de calibrar los electrodos llegaban al equilibrio en diferentes momentos.
- Debido a la agitación de la celda donde se calibraron los electrodos.
- La limpieza de los electrodos de referencias y ESI.
- Y a lo rápido que se le añadía la siguiente alícuota.

La variación en el tiempo de vida de los ESIs se debe al soporte de material (composite) y a la cantidad de ligando que esté presente en la membrana, y aunque se hubiese procurado una mezcla perfecta, esto dista mucho de la realidad, debido en gran medida al procedimiento de mezclado –tanto del composite como de la membrana- que es manual; el espesor de la membrana del electrodo también es un factor de importancia, pues de ello depende la cantidad de ligando presente en el ESI.

En consecuencia, de estos resultados el mercurio se une al azufre presente en la tiourea formando un complejo estable que tiene un potencial de respuesta nernstiano con una pendiente de 59.15 mV/dec, con un intervalo lineal de 7.21×10^{-6} a 6.07×10^{-4} M; un $t_r = 27$ s; y un $t_v = 2.5$ meses que es el tiempo en que el ESI funciona adecuadamente para la detección del ion $(\text{HgOH})^+$.

5.6 Selectividad del ESI de $(\text{HgOH})^+$

En esta sección se determinaron las interferencias que producen otros iones sobre los ESI de mercurio, empleado los métodos descritos en el capítulo anterior.

5.6.1 Método de las interferencias fijas (MIF)

Es el método en donde la concentración del ion interferente se mantiene constante, mientras se lleva a cabo una calibración normal, es decir, se le agregan alícuotas de 5, 10, 25 y 50 μL para obtener la curva de calibración con el ion interferente de ésta se obtendrá el LPD con el cual se calculará el coeficiente de selectividad (K^{pot}), ecuación 4.6, basándose en que la concentración del ion interferente es fija y predeterminada con un valor de 10^{-2} M. En la figura 5.24 se muestran dos curvas de calibración, la primera (\blacklozenge) es una calibración normal, la segunda (\boxtimes) muestra la curva de calibración obtenida al tener al ion Ag^+ como ion interferente en la solución.

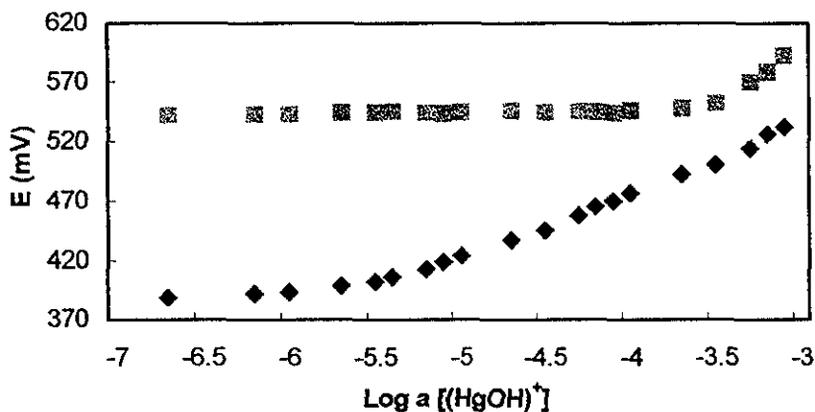


Figura 5.24 (\boxtimes) Curva de calibración del ESI de mercurio con el ion Ag^+ como interferente. (\blacklozenge) Curva de calibración normal del ESI de mercurio.

En la figura 5.24 se muestra que el ion plata tiene una gran interferencia sobre el electrodo de mercurio, pues su LPD curva (\otimes) es muy grande, ya que su pendiente empieza a incrementarse en las últimas adiciones, lo que provoca un LPD alto y de la ecuación 4.6 su coeficiente de selectividad, también será alto, indicativo de que existe una gran interferencia del Ag^+ sobre el electrodo selectivo del ion $(\text{HgOH})^+$. En la otra curva (\blacklozenge) se muestra una calibración sin la presencia de algún ion interferente, esta curva sirve como comparación cualitativa para poder observar las diferencias de los LPDs calculados. Incluso el potencial de inicio aumentó con la presencia del ion interferente.

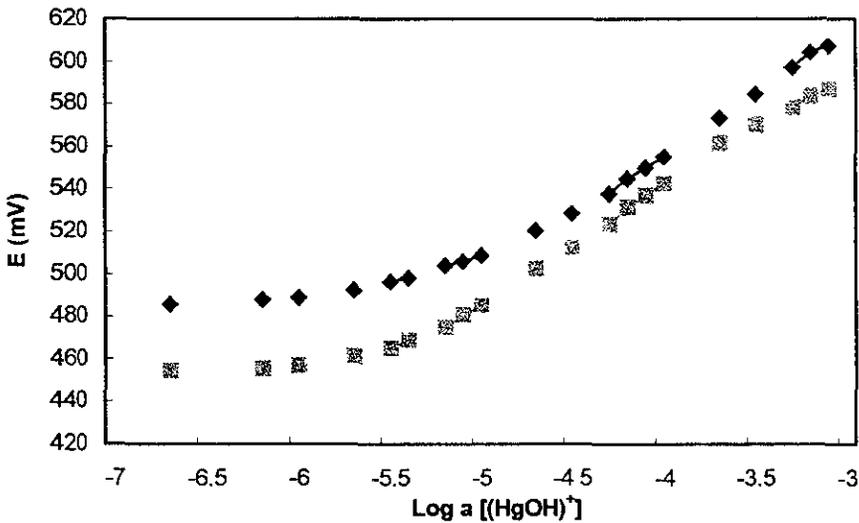


Figura 5.25 (a) Curva de calibración del ESI de mercurio con el ion Co^{2+} como interferente. (\blacklozenge) Curva de calibración normal del ESI de mercurio.

En la figura 5.25 se muestran dos curvas de calibración, una (\blacklozenge) curva muestra la calibración sin la presencia de algún ion como interferente, esta curva únicamente se muestra como comparación para notar las diferencias en cuanto a las características cualitativas de las curvas con interferencia (\otimes) y sin interferencia (\blacklozenge). En la curva (\otimes), en donde se muestra la interferencia de Co^{2+} su potencia al inicio disminuyó en comparación con la calibración normal, así también su LPD

es más pequeño con la interferencia del ion cobalto, lo que nos dice cualitativamente que el Co^{2+} produce una interferencia muy pequeña sobre el ESI de mercurio.

Realizando el análisis de las curvas de calibración para los demás iones interferentes, se obtuvo el LPD de cada una y se calculó el coeficiente de selectividad para los diferentes cationes utilizados como interferentes, los resultados se muestran en la tabla 5.6.

Los cálculos del coeficiente de selectividad se realizaron sin tomar en cuenta el exponente de denominador de la ecuación 4.6, esto debido a que esta ecuación sólo resulta cuando la carga del ion interferente tiene el mismo valor que la del ion de estudio^[85-88], esto se realizó para los iones con carga 2+.

5.6.2 Método de las soluciones separadas (MSS)

Para el método de las soluciones separadas se formó inicialmente una celda electroquímica con una actividad de 7.96×10^{-6} M de iones mercurio y se midió su potencial, mismo que sirvió de referencia para poder utilizar la ecuación 4.7 el valor se muestra en la tabla 5.6 para el ion $(\text{HgOH})^+$. Después en otra celda se le añadió la misma concentración del ion interferente y se calculó su selectividad con respecto al ion principal, y se midió su potencial de respuesta dando los valores observados en la tabla 5.6.

Ion	z	E (mV)	Log Kpot	Kpot
$(\text{HgOH})^+$	1	112.4	0.0	1
Mn^{2+}	2	3.2	-4.55	2.79E-05
Sr^{2+}	2	5.8	-4.51	3.11E-05
NH_4^+	1	-2.7	-2.11	7.71E-03
Ca^{2+}	2	2.4	-4.57	2.70E-05
Co^{2+}	2	4.2	-4.54	2.91E-05
Cu^{2+}	2	5.5	-4.51	3.08E-05
Pb^{2+}	2	15.9	-4.32	4.77E-05
Ag^+	1	34.2	-1.44	3.67E-02
Zn^{2+}	2	3.5	-4.55	2.83E-05
Cd^{2+}	2	6.2	-4.50	3.17E-05
Mg^{2+}	2	4.7	-4.53	2.97E-05

Tabla 5.6 Datos y coeficientes de selectividad obtenidos por el MSS.

En la tabla 5.6 se muestran los valores de los iones interferentes con respecto al $(\text{HgOH})^+$, en comparación al MIF los valores son congruentes, como se ve la plata tiene una fuerte interferencia sobre el ion principal 3.67×10^{-2} siendo este ion el que causa más interferencia. Los demás iones no tienen un efecto relevante sobre el ion mercurio a excepción del ion amonio, que si puede causar un efecto importante. Como se observa en la tabla las interferencias más importantes se encuentran en los iones que tienen la misma carga del ion principal. En la tabla 5.7 se registran los mismos valores de la tabla 5.6 pero a todos los iones se les puso la misma carga.

ion	z	E (mV)	Log Kpot	Kpot
$\text{Hg}(\text{OH})^+$	1	112.4	0.0	1
Mn^{2+}	1	3.2	-2.00	9.89E-03
Sr^{2+}	1	5.8	-1.96	1.10E-02
NH_4^+	1	-2.7	-2.11	7.71E-03
Ca^{2+}	1	2.4	-2.02	9.56E-03
Co^{2+}	1	4.2	-1.99	1.03E-02
Cu^{2+}	1	5.5	-1.96	1.09E-02
Pb^{2+}	1	15.9	-1.77	1.69E-02
Ag^+	1	34.2	-1.44	3.67E-02
Zn^{2+}	1	3.5	-2.00	1.00E-02
Cd^{2+}	1	6.2	-1.95	1.12E-02
Mg^{2+}	1	4.7	-1.98	1.05E-02

Tabla 5.7 Datos y coeficientes de selectividad obtenidos por el MSS sin considerar la carga de los iones.

Como se puede observar del análisis de las tablas 5.6 y 5.7 los valores de la última tabla cambian radicalmente, presentando todos una interferencia importante, esto tan solo sin tomar en cuenta el valor de las cargas de los iones. Lo que nos cuestiona que si el método o la ecuación representan el comportamiento real de los iones que interfieren al ion principal $(\text{HgOH})^+$.

5.6.3 Método de la igualación de potenciales (MIP)

Con el problema de las cargas de los iones presentado en los métodos anteriores surge este método que no tiene esa dificultad. En el MIP se añade una solución de referencia $2 \times 10^{-6}\text{M}$ del ion principal, se determina su potencial; después se le agrega una cantidad fija del ion principal en la que su concentración fue $5.94 \times 10^{-6}\text{M}$ y se mide el cambio de potencial en esta segunda

adición. Con estos datos se encuentra el cambio de actividad ($\Delta a_a = 3.94 \times 10^{-6} M$) del ion principal. Para cada ion interferente, se le añade a la celda la misma solución de referencia y se le van agregando alícuotas del ion interferente, hasta que el cambio en el potencial sea el mismo que se dio para el ion principal; encontrándose así la actividad del ion interferente (a_b). Empleando la ecuación mostrada en la figura 4.3 se obtuvieron los siguientes resultados:

Ion	z	a_b (M)	Kpot
Hg(OH) ⁺	1	3.94E-06	1
Mn ²⁺	2	1.41E-02	2.79E-04
Sr ²⁺	2	4.72E-04	8.35E-03
NH ₄ ⁺	1	4.24E-02	9.29E-05
Ca ²⁺	2	1.84E-03	2.14E-03
Co ²⁺	2	2.21E-04	1.78E-02
Cu ²⁺	2	4.96E-04	7.94E-03
Pb ²⁺	2	4.83E-04	8.16E-03
Ag ⁺	1	1.02E-04	3.86E-02
Zn ²⁺	2	2.96E-03	1.33E-03
Cd ²⁺	2	3.12E-04	1.26E-02
Mg ²⁺	2	1.95E-03	2.02E-03

Tabla 5.8 Datos y coeficientes de selectividad por el MIP.

En la tabla 5.8 se muestran los resultados de la experimentación por el MIP en donde se muestra en un carácter práctico la selectividad del ESI de mercurio para otros iones. Si analizamos el valor del coeficiente de selectividad para la plata se nota una congruencia mostrada con los otros dos métodos, con respecto a los demás iones se ve que el cadmio y cobalto adquieren relevancia como iones interferentes para este ESI de mercurio. En la tabla se pusieron las cargas de los iones, pero únicamente como referencia, ya que estas no intervienen en el cálculo de las selectividades.

El MIP nos provee de selectividades prácticas y no tan grandes como en los métodos anteriores, por lo que se consideran más reales, en el aspecto en que no involucran incongruencias matemáticas al descartar la influencia de la carga de los iones y la forzosa normalidad de las pendientes que involucran los otros métodos. Este es un método bastante práctico, confiable y fácil de implementar, aunque no tenga una base teórica.

5.6.4 Método de Bakker (MB)

El MB se realizó como una alternativa para poder tener más puntos de referencia en el problema que se presenta con las selectividades de los métodos anteriores -este problema es tan actual, que hoy en día no se ha establecido un método realmente representativo de las selectividades-.

En el MB se activaron los electrodos en una solución de KNO_3 10^{-2}M con el fin de no perjudicar al electrodo hacia el ion principal, después se realizó una calibración normal para el ion interferente, luego se dejó reposar al electrodo en agua bidestilada por un periodo de 45 min. para que se restableciese su potencial y después se volvió a calibrar para el ion principal. Se elaboraron las gráficas de las calibraciones encontrándose sus pendientes, coeficientes de correlación lineal, LIRL y LPD.

	Cadmio	Mercurio
LIRL (M)	8.72E-05	5.75E-07
LPD (M)	7.56E-05	4.26E-07
s (mV/dec)	9.23	57.13
r	0.9912	0.9877

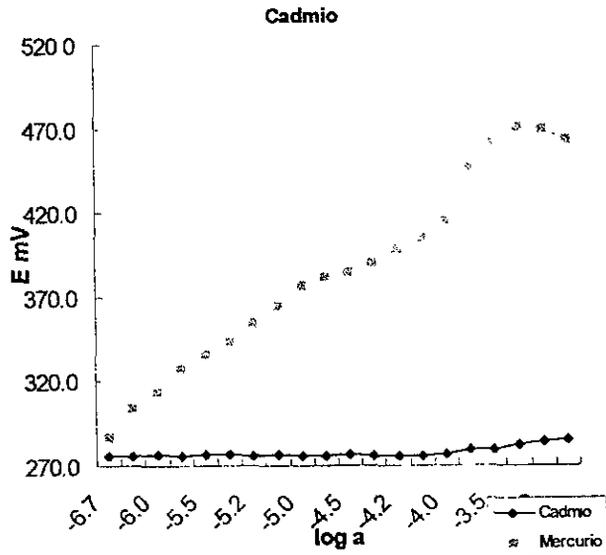


Figura 5.26 Calibración por el método de Bakker para el ion interferente cadmio.

Un ejemplo de los resultados obtenidos al efectuar la experimentación por el MB es el de la figura 5.26, en donde el ion interferente no demuestra una conducta nemstiana o cercana a esta, por lo

tanto no se puede aplicar la ecuación de Nicolskii-Eisenman. En la figura 5.27 se muestra otra calibración por el MB en donde si se obtiene una respuesta cercana a la nemstiana.

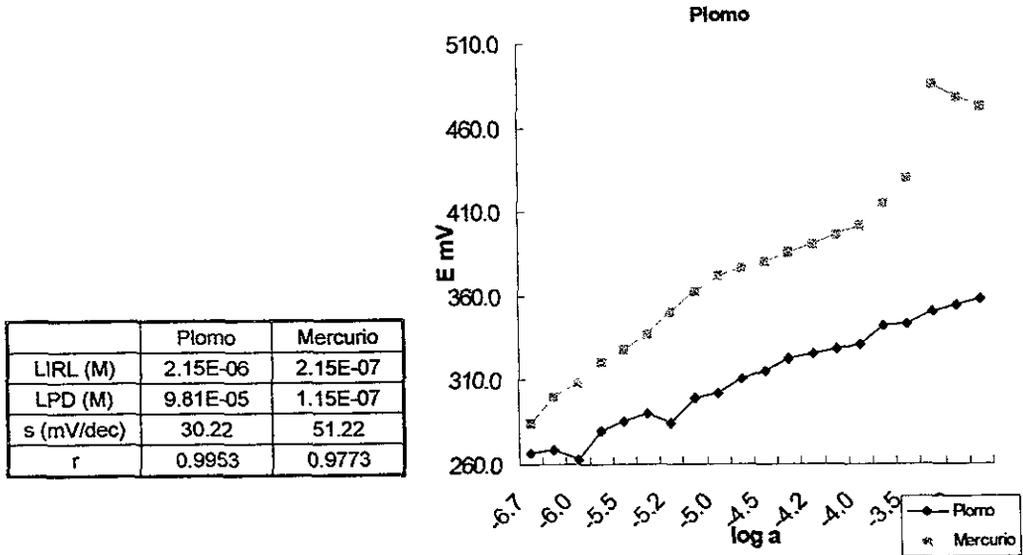


Figura 5.27 Calibración por el método de Bakker para el ion interferente plomo.

En la figura 5.27 se muestra una calibración por el método de Bakker para el ion plomo, en donde éste si da una respuesta cercana a la nemstiana y, por consiguiente, si se puede aplicar la ecuación 4.7, pudiendo obtener una selectividad más precisa.

En su parte esencial el MB propone la gran capacidad que tiene la membrana de reconocer al ion principal y proporcionar una respuesta nemstiana. Después de que en ella se encuentran el ion K^+ (conque se activó el ESI) y el ion interferente, obteniendo también una respuesta cercana a la nemstiana para algunos iones interferentes. Por otro lado, Bakker utiliza en la elaboración de sus membranas el tetrakis para-clorofenilborato de potasio (KTPCIPB) como aditivo donador de centros aniónicos, ocasionando que tal vez sea este compuesto el causante del comportamiento nemstiano para este tipo de experimentación, pues en todo lo demás el procedimiento que él utiliza y el nuestro es muy semejante.

5.6.5 Comparación de los métodos

En el análisis de resultados se comparan los cuatro métodos empleados para obtener las selectividades de los diferentes cationes con respecto al electrodo selectivo de iones mercurio, en la tabla 5.9 se comparan los resultados, en donde para el ion interferente plata son muy congruentes entre sí; sin embargo, para otros iones como el cobalto, zinc, entre otros tienen valores de selectividad muy diversos por los distintos métodos efectuados, aunque no difieren en grandes magnitudes.

Ion	MIF	MSS	MIP	MB
Mn ²⁺	1.26E-03	9.89E-03	2.79E-04	7.95E-05
Sr ²⁺	4.74E-04	1.10E-02	8.35E-03	1.86E-05
NH ₄ ⁺	3.18E-03	7.71E-03	9.29E-05	7.32E-03
Ca ²⁺	4.45E-04	9.56E-03	2.14E-03	1.38E-05
Co ²⁺	8.91E-04	1.03E-02	1.78E-02	1.25E-05
Cu ²⁺	5.92E-04	1.09E-02	7.94E-03	3.19E-05
Pb ²⁺	1.38E-03	1.69E-02	8.16E-03	1.21E-04
Ag ⁺	3.20E-02	3.67E-02	3.86E-02	3.95E-02
Zn ²⁺	3.54E-03	1.00E-02	1.33E-03	1.64E-05
Cd ²⁺	3.56E-04	1.12E-02	1.26E-02	1.78E-05
Mg ²⁺	4.94E-04	1.05E-02	2.02E-03	4.31E-05

Tabla 5.9 Valores del coeficiente de selectividad por todos los métodos conocidos.

En la tabla 5.9 se muestran los valores de las selectividades obtenidos por cuatro métodos diferentes, 3 aceptados por las IUPAC y uno más en donde no se prejuzga al electrodo a detectar al ion principal. En el MIF y MSS no se tomaron en cuenta las cargas de los iones. Se toma como principal punto de comparación los valores obtenidos por el MIP.

Es significativo que existan algunas coincidencias entre los valores de las selectividades por los cuatro métodos para algunos cationes. Al comparar el MSS con el MIP se nota que los valores son muy congruentes entre sí. Así para el ion plata en los cuatro métodos el valor de selectividad que se obtuvo es muy parecido por los cuatro métodos, aunque para otros iones los valores muestran grandes diferencias. Es muy significativo el valor del MIP debido a que la respuesta de los iones interferentes no tiene que ser nemstiana ni se toma en cuenta la carga de los iones.

En el método de Bakker se muestran las discrepancias en cuanto a selectividades indicadas por el autor^[79,91,101], en donde la selectividad se incrementa, por lo tanto los resultados que se obtuvieron son congruentes con lo citado por dicho autor. En el MB únicamente se consideran relevantes los valores para el Cu^{2+} , Pb^{2+} y Ag^+ que solo ellos dieron pendientes cercanas a las nernstianas. Estos valores mejoraron la selectividad del mercurio a excepción de la plata.

Estos resultados demuestran que la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea posee una gran selectividad respecto a los cationes estudiados y, además resulta de alta confiabilidad por ser estudiada por varios métodos. Solamente la plata causa una interferencia significativa, estos resultados son congruentes con la literatura, en donde al ion plomo lo interfieren la plata y el mercurio^[62-64].

Los resultados del MSS aunque se pudiera considerar que el electrodo de mercurio es muy interferido por la mayoría de los iones, no se considera como relevante sus valores, debido a las inconveniencias del problema de las cargas de los iones. Así del MIF se obtienen valores más reales y consistentes con el MIP, salvo en el caso del Cd^{2+} y del Co^{2+} en donde existen diferencias de dos ordenes de magnitud; para estos valores aunque se obtuvieron por el MIP al realizar la experimentación en lugar de aumentar su potencial al agregarle el ion interferente, disminuyó el potencial, indicando que el ion no causaba interferencias, síntoma de que únicamente se estaba restableciendo el potencial del ESI.

5.7 Estudio de pH

El objeto de este estudio es encontrar un intervalo de pH de trabajo del ESI, con lo cual se verá si a diferentes valores de pH existe una interferencia en la formación del complejo del ion $(\text{HgOH})^+$ con la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea, esta influencia puede ser por un exceso de iones H^+ en pHs ácidos, o por exceso de iones OH^- pHs básicos.

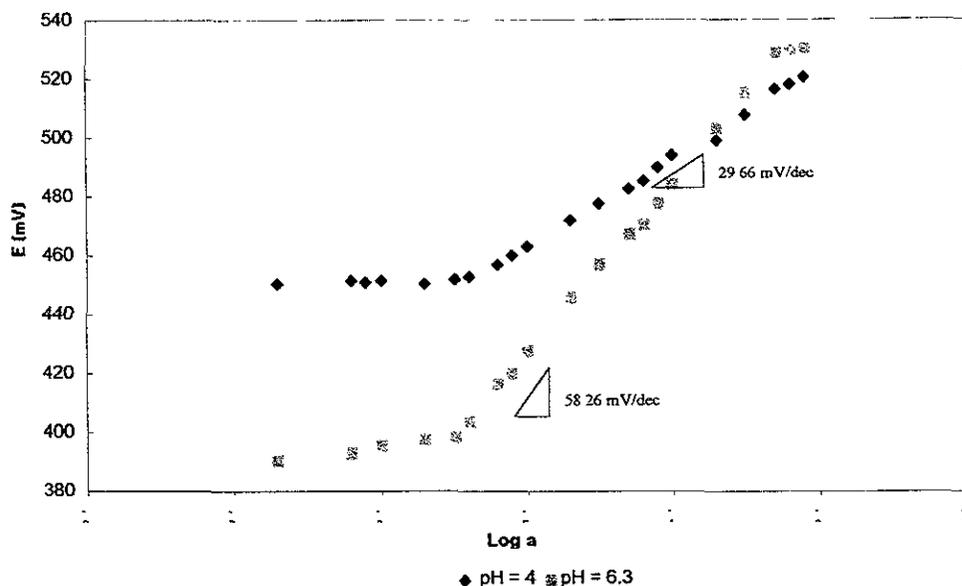


Figura 5.28 Curvas de calibración del ESI de mercurio con diferente pH.

En los resultados de este estudio se observa que el comportamiento del ligando reconoce al ion Hg^{2+} , debido al carácter ácido presente en la solución favorece la formación de este ion, lo que significa que la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea tiene la capacidad de reconocer también al este ion metálico. Como se muestra en la figura 5.28 la curva de calibración con pendiente 29.66 mV/dec corresponde a una calibración de la solución de mercurio para un pH=4, El valor de la pendiente es muy aproximado al valor nernstiano (29.53 mV/dec), lo que consideramos como una virtud del ESI de mercurio, pues con estos resultados, el electrodo expande su intervalo de pH de trabajo, teniendo la capacidad de detectar al ion mercurio en cualquiera de sus estados ($(\text{HgOH})^+$ y Hg^{2+}). La presencia de iones Hg^{2+} en la solución se debe a que el equilibrio químico se desplazó hacia la formación de estos iones cuando la concentración de iones H^+ aumenta.

El átomo de azufre de la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea tiene como característica reconocer al ion mercurio con cualquiera de sus iones (Hg^{2+} y $[\text{HgOH}]^+$).

En la siguiente figura se muestra el potencial de respuesta dado por el ESI de mercurio cuando a una solución se le agregó una alícuota de solución de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, para evaluar el intervalo de pH en el que trabaja el electrodo se mantuvo fija la concentración de la solución de mercurio que se le agregó y se varió el pH de la solución, así se realizó la curva de la figura 5.29.

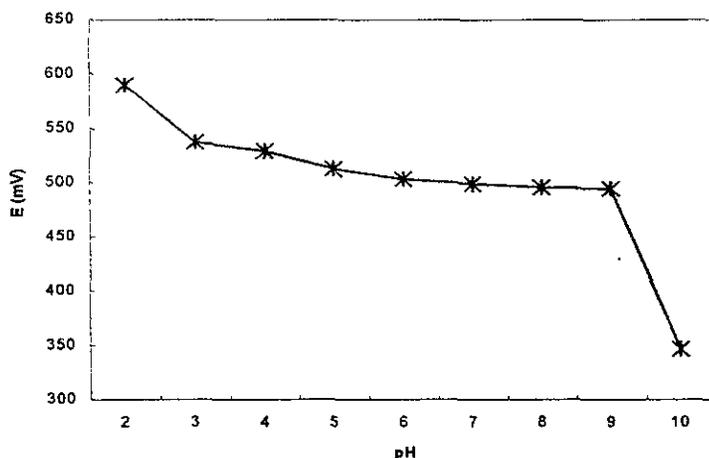


Figura 5.29 Intervalo de pH de trabajo para el ESI de mercurio.

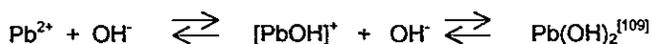
Como se ve en la figura 5.29 a valores de pH inferiores de 3 la pendiente que tiene la curva se vuelve pronunciada, indicativo de que los valores de vuelven inestables, por lo que podemos decir que el electrodo trabaja hasta $\text{pH} = 3$ como valor mínimo; y para valores de pH superiores de 9, la pendiente de la curva sufre un cambio radical, lo que indica que para valores de $\text{pH} > 9$ la detección fluctúa entre iones OH^- y $(\text{HgOH})^+$, existiendo también en la solución la presencia de precipitado $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Por lo que podemos expresar que el pH máximo de trabajo del ESI es $\text{pH} = 9$, con esto se obtiene el rango en el que puede trabajar el electrodo selectivo de iones mercurio, teniendo la capacidad de detectar al mercurio en sus dos formas (Hg^{2+}) y $(\text{HgOH})^+$.

Del análisis de resultados del estudio de pH podemos decir que el ESI de mercurio trabaja adecuadamente para $3 \leq \text{pH} \leq 9$ la ligera pendiente que se observa en el intervalo de trabajo del electrodo en la figura 5.29 se debe a la formación del complejo en el átomo de azufre de la

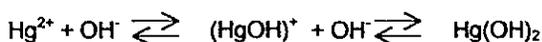
tiourea, pues al complejarse con el ion Hg^{2+} tiene un potencial de respuesta diferente que cuando se compleja con el ion $(\text{HgOH})^+$, obteniéndose por esto un cambio en el potencial de respuesta, lo que vemos en la curva como una ligera pendiente.

5.8 Mecanismo de respuesta

Es muy importante el hecho de que a $\text{pH}=6$ se obtenga una pendiente que corresponde a un catión M^+ , pensamos que existen dos posibilidades la que corresponde con el planteamiento en donde se obtienen dos repuestas nemstianas^[107-108], en las referencias se plantea que este fenómeno de una pendiente M^+ corresponde con un intercambio de H^+ y M^{2+} . Y el otro planteamiento corresponde a un equilibrio en el M^{2+} y el ion OH^- presente en el agua.



Lo anterior es posible debido a que a pH ácidos se reporta una pendiente correspondiente con Pb^{2+} , y si este fenómeno a pH neutros fuera posible, con más razón ocurriría a pH más ácido donde la concentración de H^+ es mayor. Por esta razón es posible aceptar ese mecanismo de respuesta considerándolo para nuestro caso.



Así se tiene que para pH más ácidos el catión mayoritario es el Hg^{2+} y para pH más neutro disminuye la concentración de protones y aumenta la de OH^- y tiene valores más significativos la estructura $(\text{HgOH})^+$ y debe de ser la estructura que estamos midiendo. De los dos postulados anteriores rechazamos el del intercambio de ion H^+ con Hg^{2+} debido a que en los trabajos donde esto se presenta, los compuestos utilizados en la elaboración de la membrana son ácidos orgánicos, que se desprotonan con facilidad y nuestro ionóforo (1-furoil-3-ciclohexil tiourea), no tiene protones que se desprendan con facilidad. Por lo tanto, coincidimos con el planteamiento de Linder et al. para el Pb^{2+} de $[\text{PbOH}]^+$ que para nuestro caso es $(\text{HgOH})^+$.

La corroboración de estos resultados se efectuó para una tiourea parecida a la del presente estudio; en donde se realizó un seguimiento del proceso de la membrana (PVC-mediador-ligando), por microscopía electrónica de barrido (MEB); donde además de poder observar las partículas del complejo formado, se pudieron analizar dichos complejos y como el enlace es del átomo de S del ligando con Hg^{110} , resultó que cuando se trabajaba a pH=4 la relación S/Hg era de 2 a 1, lo que indica que tenemos un complejo dentro de la membrana de L-Hg-L pero para pH=6 la relación S/Hg es de 1 a 1, indicando que tenemos al complejo L-Hg-X donde es de esperarse que dicha X sea de OH^- , lo cual confirma que estamos midiendo el $(HgHO)^+$.

Los electrodos selectivos para iones mercurio no existen en forma comercial, pero electrodos selectivos para metales pesados existen para Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Ag^+/S^{2-} y el costo de estos fluctua desde los 250 dólares hasta los 400 dólares. El ESI de mercurio desarrollado en este estudio, tomando una estimación de los costos del equipo, materia prima, mano de obra, etc. tendría un valor aproximado de 15 dólares, siendo muy inferior al valor comercial promedio, con lo que se ve la ventaja de esta técnica de fabricación de ESIs.

Con esto se terminan los resultados del estudio de las características del electrodo selectivo de iones mercurio. En el siguiente capítulo se recopilaron todas las conclusiones obtenidas de los resultados presentados en este capítulo.

6. CONCLUSIONES

En el presente capítulo se expondrán de una manera concisa las conclusiones que se obtuvieron de los resultados mostrados en el capítulo anterior. Este es un resumen del estudio de la posibilidad de la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea como posible ligando receptor de algún ion metálico, utilizado en la fabricación de electrodos de resina epoxi-grafito; con una membrana que usa como matriz al PVC efectuando un estudio para seleccionar un disolvente mediador. Se analizaron las curvas de calibración de los electrodos elaborados para diferentes iones metálicos, con el fin de seleccionar el ion metálico con el que el átomo de azufre se une para formar un complejo que produzca una respuesta potenciométrica parecida a una pendiente nemstiana. Una vez seleccionado el ion metálico capaz de formar un complejo con la tiourea, se analizan las propiedades de los electrodos elaborados para este ion.

- El tris-2-(etilhexil)fosfato es el mejor mediador que disuelve a la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea, proporcionando resultados reproducibles.
- La composición del ionóforo en la membrana que se utilizó para la elaboración del ESI de mercurio es de 5%. Obteniéndose un ESI para iones mercurio.
- El ionóforo 1-furoil-3-ciclohexil tiourea fue probado para 8 diferentes metales (zinc, plomo, plata, mercurio, cadmio, estroncio, cobre y cobalto); empleado el ligando en la preparación de las membranas. El ionóforo fue selectivo para el ion mercurio.
- El electrodo selectivo de iones mercurio se considera altamente selectivo debido a la capacidad que tiene para determinar concentraciones que fluctúan entre 7.21×10^{-6} a 6.07×10^{-4} M.

- Debido a los procesos fisicoquímicos del mercurio en solución, este electrodo es capaz de detectar al mercurio en sus dos estados iónicos (Hg^{2+} y $(\text{HgOH})^+$). A $\text{pH}=4$ detecta al ion Hg^{2+} y a $\text{pH}=6.5$ forma un complejo con el ion $(\text{HgOH})^+$.
- El ESI de mercurio tiene una respuesta potenciométrica con una pendiente de valor 59.15 mV/dec, siendo ésta una respuesta nemstiana a un $\text{pH}=6.5$. El ESI mide al ion $(\text{HgOH})^+$.
- El tiempo de respuesta promedio del electrodo de mercurio de 27 segundos. Teniendo además un tiempo de vida de aproximadamente 2.5 meses, tiempo en el que tarda en envenenarse la membrana.
- El pH de trabajo del electrodo de mercurio fue de 3 a 9.
- Al electrodo se le determinó su selectividad por cuatro métodos distintos. Obteniéndose buenos valores y congruencias entre los coeficientes de selectividad.
- El electrodo presenta buenos coeficientes de selectividad, sin que algún ion interfiera en gran medida a el mercurio, excepto el ion Ag^+ que como es conocido interfiere al mercurio.
- La construcción del electrodo es sencilla y de bajo costo (12 contra 300 dólares de los electrodos comerciales), así como los aparatos utilizados para su implementación también son económicos y fáciles de manejar.

RECOMENDACIONES

- Estudiar al Hg^{2+} (a $\text{pH}=4$) y obtener todas las pendientes de calibración, así como las K^{pot} por los 4 métodos.
- Hacer un estudio de la membrana agregándole un aditivo (tetrakis p-clorofenilborato de potasio), para ver como varían las selectividades en los 4 métodos, y comparar éstos valores con los reportados en el presente estudio.

Con las conclusiones anteriores termina el estudio de la 1-furoil-3-ciclohexil tiourea como ligando sensor de algún ion metálico. Teniendo la satisfacción de haber cumplido con los objetivos del estudio.

7. GLOSARIO

1-furoil-3-ciclohexil tiourea	Compuesto sensor perteneciente a la familia de las tioureas.
1-furoil-3-feniltiourea	Compuesto sensor perteneciente a la familia de las tioureas.
Actividad, coeficiente de	Coefficiente que multiplicado por la concentración de una sustancia nos da la actividad de ésta en la solución.
Aditivos	Compuesto utilizado como producto de una reacción, con el propósito de darles nuevas características a los productos.
Ag/AgCl/KCl	Composición de un electrodo de referencia que consta de una alambre de plata y en dos celdas soluciones de cloruro de plata y en otra de cloruro de potasio, las cuales forman un potencial estándar característico.
Analito	Sustrato. Cualquier sustancia que se pueda analizar.
Analizador	Aparato que sirve para conocer ciertas características de una muestra.
Araldita	Polímero que forma una sustancia dura junto con un endurecedor.
Arilmercurio	Compuesto químico en el que un anillo bencénico se une al ion mercurio, formando un pesticida muy tóxico para el hombre.
Benzo-15-corona-5-	Compuesto químico utilizado como ionóforo
Bidestilada	Proceso en el cual una vez destilada el agua se utiliza otro método de purificación de ésta.
Bioacumulación	Se refiere en un compuestos que se acumulan en organismos vivos.
Biosensor	Sensor bioquímico.
C.V.	<i>Abrev:</i> Coeficiente de variación.
Calibración	Establecer un estándar o punto de referencia mediante la medición de las propiedades de algo.
Cloruro de furoilo	Compuesto químico utilizado para construir la tioureas.
Complejo	Compuesto resultante de la combinación de una sal metálica con una o varias moléculas neutras.
Composite	Mezcla de dos o más compuestos para formar un tercero con propiedades diferentes.
Composite-membrana	Unión entre el compuesto receptor de iones metálicos (membrana) y el transductor (composite).
Conductor	Que conduce la corriente eléctrica (cobre, soluciones salinas, etc.).
-COOH	Grupo carboxilo.
Coprecipitación	Es la formación de un precipitado contaminado con sales de los iones presentes en la solución de donde se precipitó.
DBP	<i>Abrev:</i> Dibutil ftalato.

Debye-Hückel, ecuación de	Ecuación empleada para calcular los coeficientes de actividad de una solución.
Dieléctrica, constante	Propiedad característica de las membranas selectivas.
Disolvente	Compuesto que disuelve al ionóforo o ligando.
DOP	<i>Abrev:</i> Dioctil ftalato.
DOS	<i>Abrev:</i> Bis(2-etil-hexil) sebacate.
Epoxi-grafito	<i>Mezcla compuesta por grafito y una resina epóxica.</i>
ESI	<i>Abrev:</i> Electrodo Selectivo de Iones
Éter corona	Familia de compuestos químicos ampliamente utilizados como ligandos en electrodos selectivos de iones.
Exudación	Que los componentes pasan a través de la membrana.
F, Faraday, constante	Constante física equivalente a: $F = 46, 500 \text{ C/mol}$.
FCT	<i>Abrev:</i> 1-furoil-3-ciclohexil tiourea
FdFT	<i>Abrev:</i> 1-furoil-3-difenil tiourea.
FFT	<i>Abrev:</i> 1-furoil-3-fenil tiourea
FFU	<i>Abrev:</i> 1-furoil-3-fenil urea.
FHET	<i>Abrev:</i> 1-furoil-3-(2-hidroxietil) tiourea.
Hexatia-18-corona-6-tetraona	Compuesto químico utilizado como ionóforo.
Hidrosfera	Conjunto de las aguas que forman la parte líquida que cubre en gran parte la superficie del globo terrestre.
Hipersensibilidad	Que tiene mayor sensibilidad de lo normal.
Homogeneizar	Transformar en homogéneo [un compuesto de elementos diversos].
Impedancia	Resistencia aparente de un circuito dotado de capacidad y autoinducción al flujo de una corriente eléctrica alterna, equivalente a la resistencia efectiva cuando la corriente es continua.
IMRE	<i>Abrev:</i> Instituto de Materiales y Reactivos de la Universidad de La Habana, Cuba.
ININ	<i>Abrev:</i> Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.
Ion interferente	Ion que puede causar interferencias en la medición del potencial de un ion principal que sea detectado por una membrana selectiva de este ion principal.
Ionóforo	Compuesto principal en una membrana sensora.
ISFET	Transistor de efecto de campo sensible a iones (en inglés).
IUPAC	<i>Abrev:</i> Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (en inglés).
K^{pot}	Coefficiente de selectividad para el ion principal sobre otros iones que le causen interferencia.
KTpCIPB	<i>Abrev:</i> Tetrafenilborato de potasio.

Ligando	Compuesto químico que se coordina con otro para formar un complejo. Compuesto principal en una membrana sensora.
LIRL	Abrev: Límite Inferior de Respuesta Lineal.
Lixiviar	Método de separación consiste en pasar un líquido a través de un sólido pulverizado con el objeto de arrastrar de él todas las sustancias solubles en el líquido.
Log a_i	Abrev: Logaritmo de actividad del ion "i".
LPD	Abrev: Límite Práctico de Detección.
Matriz	Es la base de la membrana, generalmente está hecha de PVC.
Mediador	Compuesto químico que tiene como función principal la de disolver al ligando de una membrana sensora; entre sus principales características es que no se disuelva en soluciones acuosas.
Membrana	Mezcla de ligando, mediador y matriz para formar un cóctel que sea capaz de formar complejos con iones en solución.
Microadición	Añadir microlitros a una solución.
mV/dec	Magnitud que representa la pendiente nemstiana.
NaPB	Abrev: Tetrafenilborato de sodio
Nernst, Ley de	Ecuación con la que se correlaciona el potencial de una celda electroquímica con la actividad, teniendo como variables la temperatura y la carga de los iones presentes.
-NH₂	Grupo amino.
Nikolskii-Eisenmann, ecuación	Ecuación empírica para calcular el Coeficiente de selectividad.
NOX	Abrev: 3-nitro- <i>o</i> -xileno.
NR⁺₄	Amina cuaternaria.
Ohm, Ω	Medida de la impedancia y/o resistencia de un conductor eléctrico.
<i>o</i>-NPOE	Abrev: <i>o</i> -nitrofenilóctil éter.
Pearson (r)	Coeficiente de correlación lineal
Permeoselectivo	Característica de las membranas líquidas de dejar pasar únicamente un tipo de iones.
Piezoeléctrico	Material con la capacidad de vibrar y generar con esto un flujo eléctrico.
Plastificante	Compuesto utilizado para darle consistencia a la membrana sensora, generalmente es PVC.
Potencial eléctrico	Voltaje que pasa entre los polos de dos electrodos conectados entre sí y sumergidos en una solución conductora.
Potenciómetro	Aparato que se emplea para medir las diferencias de potencial.
PVC	Abrev: Polivinilcloruro.

r	Coefficiente de correlación lineal calculado por el método de Pearson.
Receptor-sustrato	Sustancia formada al complejarse el ligando con el ion metálico.
Resina epoxi	Resina formada por araldita, endurecedor y grafito con propiedades conductoras.
s	Pendiente de la recta formada al graficar el potencial contra el logaritmo de la actividad, (mV/dec).
SAW	Abrev: Ondas acústicas de superficie (en inglés).
Selectividad	Capacidad de la membrana de elegir un ion más que otro.
Semiconductor	Que conduce parcialmente la corriente eléctrica (Germanio, etc.).
TEHP	Abrev: Tris(etil-hexil) fosfato.
THF	Abrev: Tetrahidrofurano.
Tioureas	Compuestos derivados de las ureas que contienen azufre.
Transductor	Objeto que convierte una señal física o química en eléctrica.
Valinomicina	Compuesto utilizado como ionóforo para ESI de potasio y sodio.

8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Bueno, J.L.; Sastre, H. *Contaminación e ingeniería ambiental. Contaminación las aguas*, 1997, vol. III, FICYT.
- [2] Hoffman, D.J.; Rattner, B.A.; Burton, G.A.; Cairns J. *Handbook of Ecotoxicology*, 1995.
- [3] Holdren, H.; Shirley, S. *Guía de sustancias contaminantes*, 1995.
- [4] Magnus, F.B. *Toxic Substances in the Environment* 1993.
- [5] Doménech, X. *Química de la hidrósfera*, 1995, Edit. Miraguano, Madrid.
- [6] Laws, E.A. *Aquatic Pollution*, 1993, 2ª. Ed., Edit. John Wiley & Sons, USA.
- [7] Stoeppler, M. *Hazardous Metals in the Environment*, 1992, Edit. Elsevier Science Publishers, USA.
- [8] Walton, B.T.; Conway, R.A. *Environment Inorganic Chemistry*, 1988, Edit. Pergamon Press, New York, USA.
- [9] Hardman, J.G.; Limbird, L.E.; Goodman, G.A. *The Pharmacological Basis of Therapeutic*, 1996, 9ª Ed., Edit. Mc Graw Hill, USA.
- [10] Meyer, F.H.; Jawetz, E.; Goldfien, A. *Farmacología Clínica*, 1980, 4ª Ed., Edit. El Manual Moderno, México.
- [11] Berkow, R.; Fletche, J.A. *El Manual Merck*, 1994, 9ª Ed., Edit. Mosby/Doima Libros, Barcelona, España.
- [12] Kalvoda, R. *Electroanalytical Methods*, 1987, USA.

- [13] Frant, M.S. *Analyst*, **1994**, 119, 2293.
- [14] Janata, J. *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 196.
- [15] Bühlmann, P.; Pretsch, E.; Bakker, E. *Chem. Rev.*, **1998**, 98, 1593.
- [16] Janata, J.; Josowicz, M. *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 179R.
- [17] Van den Ulekkert, H.; Francis, C.; Grisel, A., De Rooij, N. *Analyst*, **1988**, 119, 2293.
- [18] Lima, J.L.F.C.; Machado, A.A.S.C. *Rev. Port. Quim.*, **1982**, 24, 156.
- [19] Dekker, M. *Epoxy Resins*, **1988**, 2ª Ed., New York, USA.
- [20] Jain, A.K.; Srivastava, S.K.; Singh, R.P., Agrawal, S. *Anal. Chem.*, **1979**, 51, 1093.
- [21] Agrawal, S.; Abe, M. *Analyst*, **1983**, 108,712.
- [22] Skoog, A.; West, D.M. *Análisis Instrumental*, **1990**, 2ª Ed., Edit. Mc Graw Hill, México.
- [23] Madau, M.J.; Morrison, S.R. *Chemical Sensing with Solid State Devices*, **1989**, Edit. Academic Press, INC, USA.
- [24] Janata, J.; Josowicz, M. *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 12.
- [25] Ammann, D. *Ion-Selective Microelectrodes. Principles, desing and application*, **1986**.
- [26] Casassaa i, E.; Alegret, S. *Compendio de nomenclatura de Química Analítica*, **1987**, Institut d'Estudis Catalan. E., pp. 262.
- [27] IUPAC *Recomendation for Nomenclature of ion-selective electrodes*, **1976**, Edit. Pergamon Press.
- [28] Buhlmann, P.; Yajima, S.; Tohda, K.; Umezawwa, Y. *Electrochim. Acta*, **1995**, 40, 3021.
- [29] Tóth, K.; Lindner, E.; Pungor, E.; Zippel, E.; Kellner, R. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **1988**, 331,448.
- [30] Thoma, A, P.; Viviani-Nauer, A.; Arvantis, S.; Morf, W.E.; Simon, W. *Anal. Chem.*, **1977**, 49, 1567.
- [31] Marshall, C.E.; Bergman, W.E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 1911.
- [32] Craggs, A.; Moody, J.T.; Thomas, J.D.R. *J. Chem. Edu.*, **1974**, 51, 541.
- [33] Moody, J.T.; Oke, R.B.; Thomas, J.D.R. *Analyst*, **1970**, 95, 910.
- [34] Oesch, U.; Simon, W. *Anal. Chem.*, **1980**, 52, 692.
- [35] Simon, M.A.; Kusy, R.P. *Polymer*, **1993**, 34, 5106.
- [36] Schaller, U. *Diss ETH Zurich*, **1994**, no. 10948.
- [37] Schaller, U.; Bakker, E.; Spichier, U.E.; Prestch, E. *Anal. Chem.*, **1994**, 66, 391.
- [38] Armstrong, R.D.; Todd, M. *J. Electroanal. Chem.*, **1988**, 257, 161.
- [39] Armstrong, R.D.; Todd, M. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, 237, 181.
- [40] Verpoorte, E.M.J.; Chan, A.D.C.; Harrison, D.J. *Electroanalysis*, **1993**, 5, 845.

- [41] Lindner, E.; Niegreis, Z.; Tóth, K.; Pungor, E.; Berube, T.R.; Buck, R.P. *J. Electroanal Chem.*, **1989**, 67, 269.
- [42] Cha, G.S.; Liu, D.; Meyerhoff, M.E.; Cantor, H.C.; Midgley, A.R.; Goldberg, H.D.; Brown, R.B. *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 1666.
- [43] De Beer, D.; Sweerts, J.P.R.A. *Anal. Chim. Acta*, **1989**, 219, 351.
- [44] Van der Berg, A.; Van der Wal, P.; Skowronska-Ptasinska, M. *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 23.
- [45] Hodinár, A.; Jyo, A. *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 1169.
- [46] Morf, W.E.; Kahr, G.; Simon, W. *Anal. Lett.*, **1974**, 7(1), 9.
- [47] Eugster, R.; Gerhing, P.M.; Morf, W.E.; Simon, W. *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 2285.
- [48] Eugster, R.; Spichiger, U.E.; Simon, W. *Anal. Chem.*, **1993**, 65, 6.
- [49] Malinowska E. *Analyst*, **1990**, 115. August.
- [50] Lindner, E.; Graf, E.; Niegreis, Z.; Pungor, E. *Anal. Chem.*, **1988**, 60, 295.
- [51] Normas Oficiales Mexicanas para la Protección Ambiental, *NOM-001-ECOL-1996*, Diario Oficial de la Federación, 6 enero 1997.
- [52] Lai, M.T.; Shih, J.S. *Analyst*, **1986**, 111, 891.
- [53] Brzozka, Z.; Petraszkiewicz, M. *Electroanalysis*, **1991**, 3, 855.
- [54] Siswanta, D.; Kin, M.; Hisamoto, H.; Suzuki, K. *Chem. Lett.*, **1996**, -, 1011.
- [55] Fakhari, A.R.; Ganjali, M.R.; Shamsipur, M. *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 3693
- [56] Boss, V.C.; Yoe, J.H. *Talanta*, **1966**, 13, 735.
- [57] King, T.J.; Harison, P.G. *J. C. S. Chem. Comm.*, **1972**, 815.
- [58] Verno, F. *Pure & Appl. Chem.*, **1980**, 11, 54.
- [59] Amman, D.; Morf, W.E.; Anker, P.; Meier, P.C.; Simon, W. *Ion-Selective Electrodes Rev.*, **1983**, 5, 3.
- [60] Moody, G.J.; Saad, B.B.; Thomas, J.D.R. *Sel. Electrodes Rev.*, **1988**, 10.
- [61] Pioda, L.A.; Stankova, V.; Simon, W. *Anal. Lett.*, **1969**, 2, 665.
- [62] Srivastava, S.K.; Gupta, V.K.; Jain, S. *Analyst*, **1995**, 120.
- [63] Takagi, M.; Nakamura, H. *J. Coord. Chem.*, **1986**, 15, 53
- [64] Shih, J.S.; Chin, J. *Chem. Soc.*, **1992**, 39, 551.
- [65] Akmal, N.; Zimmer, H.; Marh, H.B. *Anal. Lett.*, **1991**, 24, 143.
- [66] Czaban, J.D.; Rechnitz, G.A. *Anal. Chem.*, **1973**, 45, 471.
- [67] Krakowiak, K.E.; Bradshaw, J.S.; Zamecka, D.J. *Chem. Rev.*, **1989**, 9, 929.
- [68] Lukyanenko, N.G.; Titova, N.Y.; Karpinchik, O.S.; Melnik, O.T. *Anal. Chim. Acta*, **1992**, 259, 145.
- [69] Rechnitz, G.A.; Eyal, E. *Anal. Chem.*, **1972**, 44, 370.

- [70] Kimura, K.; Maeda, T.; Tamura, H.; Shono, T. *Electroanal. Chem.*, **1979**, 95, 91.
- [71] Tuladhar, S.M.; Williams, G.; D'Silva C. *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 2282.
- [72] Tsukube, H.; Takgi, K.; Higashigama, T.; Iwachido, T.; Hayama, N. *J. Chem. Soc.*, **1986**, 1, 1033. Pekin, Trans.
- [73] Brucher, E.; Gyori, B.; Emri, J.; Solymosi, P.; Varga, L. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1993**, -,575.
- [74] Kamata, S.; Ogawa, F.; Fukumoto, M. *Chem. Lett.*, **1987**, -, 533.
- [75] Kamata, S.; Murata, H.; Kubo, Y.; Bhale, A. *Analyst*, **1989**, 114, 1029.
- [76] Kamata, S.; Onoyama, K. *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 1295.
- [77] Lerchi, M.; Bakker, E.; Rusteholz, B.; Simon, W. *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 1534.
- [78] Sokalski, T.; Cereza, A.; Zwickl, T.; Prestch, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1997**, 11347.
- [79] Bakker, E.; Willer, M.; Prestch, E. *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 1534.
- [80] Borracino, A.; Campanella, L.; Sammartino, M.P.; Battilotti, M. *Sensor & Actuators*, **1992**, B7, 535.
- [81] Battilotti, M.; Mercuri, R.; Mazzamurro, G.; Giannini, I.; Giongo, M. *Sensor & Actuators*, **1990**, B1, 438.
- [82] Pérez-Marín, L. *First Iberoamerican I Congress on Sensors and Biosensors, Ibersensor '98*, **1998**, nov., 9-13.
- [83] Pérez-Marín, L.; Martínez-Rubí, Y.; Arias-Fuentes, O.; Fonseca-Ortiz, O.; Otazo-Sánchez, E.; Estevez, O.L.; Fajardo, Y.; Alonso-Chamorro, J.; Casabó, J. *Afinidad*, **1998**, 474, 130.
- [84] Pérez-Marín, L.; Macedo-Miranda, G.; Ávila-Pérez, P.; Otazo-Sánchez, E.; Carrasco-Ábrego, H.; López-Valdivia, H.; Alonso-Chamarro, J.; Estévez-Hernández, O. *Afinidad*, **1999**, 483, 295.
- [85] Pérez-Marín, L.; Arada-Pérez, M.A.; Alonso-Chamarro, J.; Tacoronte, J.E. *Afinidad*, **1998**, 475, 179.
- [86] Arada-Pérez, M.A.; Pérez-Marín, L.; del Toro-Denis, R.; Arias-Fuentes, O. *Afinidad*, **1997**, 468, 123.
- [87] Pérez-Marín, L.; Órtiz-Macedo, G.; Ávila-Pérez, P.; Otázo-Sánchez, E.; López-Valdivia, H.; Alonso-Chamarro, J.; Estévez-Hernández, O. *Afinidad*, **1999**, 484, 397.
- [88] Lima, J.L.F.C.; Machado, A.A.S.C. *Analyst*, **1986**, 111, 799.
- [89] Catrall, R.W.; Freiser, H. *Anal. Chem.*, **1971**, 43, 1905.
- [90] Malinowska, E.; Zbigniew, Z.; Kasiura, K. *Anal. Chim. Acta*, **1994**, 298, 253.
- [91] Bakker, E. *Anal. Chem.*, **1997**, 69, 1061.
- [92] Srinivasan, K.; Rechnitz, G.A. *Anal. Chem.*, **1969**, 41, 1203.

- [93] Umezawa, Y.; Umezawa, K.; Sato, H. *Pure & Appl. Chem.*, **1995**, 67, 507
- [94] Glazier, A.S.; Arnold, A.M. *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 764.
- [95] Meier, P.C.; Ammann, D.; Osswald, H.F., Simon, W. *Med. Progr Technol.*, **1977**, 5, 1.
- [96] Kamamta, S.; Yamasaki, K.; Higo, M. *Analyst*, **1988**, 113.
- [97] Hara, H.; Takahashi, K.; Ohkubo, H. *Anal. Chim. Acta*, **1994**, 290, 329
- [98] Pungor, E.; Umezawa, Y. *Anal. Chem.*, **1983**, 55, 1432.
- [99] Shatkay, A. *Anal. Chem.*, **1976**, 48, 1039.
- [100] Lindner, E.; Tóth, K.; Pungor, E. *Anal. Chem.*, **1976**, 48, 1071.
- [101] Bakker, E. *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, 143, L83.
- [102] Gadzekpo, V.P.; Christian, G.D. *Anal. Chim. Acta*, **1984**, 164, 279.
- [103] Umezawa, Y. *Handbook of ion-selective electrodes: selectivity coefficients*, **1990**, CRC. Press.
- [104] Rao, S.S. *Optimization. Theory and its applications*, **1997**, 2^a Ed., Edit. John Wiley & Sons, New Delhi.
- [105] Pérez-Jiménez, C. *Sensores de Ag⁺ basado en ditioéteres*, **1992**, Tesis doctoral.
- [106] *Enciclopedia de las Ciencias*, **1982**, vol. 4, 5^a Ed., Edit. Cumbre S.A., México.
- [107] Amemiya, S.; Buhlmann, P.; Umezawa, Y. *Anal. Chem.*, **1998**, 70, 445.
- [108] Buhlmann, P.; Amemiya, S.; Yamija, S.; Umezawa, Y. *Anal. Chem.*, **1996**, 70, 4291.
- [109] Linder, E.; Tóth, K.; Pungor, E. *Anal. Chem.*, **1984**, 56, 1127.
- [110] Pérez-Marín, L.; López-Valvidia, H.; Otazo-Sánchez, E.; Ávila-Pérez, P. *Trabajo por publicar*.