



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**SÍNTESIS DE BASES DE SCHIFF Y SU EVALUACIÓN
COMO ELEMENTOS DE RECONOCIMIENTO
IÓNICO EN SENSORES POTENCIOMÉTRICOS
NANOESTRUCTURADOS**

TESIS

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

QUIMICO

PRESENTA:

JOSÉ DEL REFUGIO MONROY GÓMEZ



MÉXICO, CDMX

2016



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. José Manuel Méndez Stivalet
VOCAL: Prof. Bernardo Antonio Frontana Uribe
SECRETARIO: Prof. Gustavo Adolfo Zelada Guillén
1er. SUPLENTE: Prof. Héctor García Ortega
2° SUPLENTE: Prof. Martha Verónica Escárcega Bobadilla

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 110, DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA, DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO, FACULTAD DE QUÍMICA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

ASESOR DEL TEMA:

DR. GUSTAVO ADOLFO ZELADA GUILLÉN

SUPERVISOR TÉCNICO:

DRA. MARTHA VERÓNICA ESCÁRCEGA BOBADILLA

SUSTENTA:

JOSÉ DEL REFUGIO MONROY GÓMEZ

**PARTE DE LOS RESULTADOS DE ESTE TRABAJO FUERON PRESENTADOS EN EL
50° CONGRESO MEXICANO DE QUÍMICA, QUERÉTARO, QUERÉTARO, 2015**

Contenido

Contenido / i

Índice de figuras / iv

Índice de tablas / ix

Índice de esquemas / x

Abreviaturas usadas / xi

Introducción / xiii

Capítulo 1. Antecedentes / 1

1.1. Los sensores / 1

1.1.1. Definición de sensor / 2

1.1.2. Sensores químicos / 4

1.2. Sensor potenciométrico / 5

1.2.1. Ecuación de Nernst / 6

1.2.2. Parámetros operacionales / 8

1.3. Electroodos selectivos de iones (ESI) / 9

1.3.1. Elemento de reconocimiento iónico / 10

1.3.3. Transductor potenciométrico / 11

1.4. Membranas selectivas de iones / 12

1.4.1. Membranas poliméricas / 12

1.4.2. Deposición de membranas poliméricas / 13

1.5. Nanociencia y nanotecnología / 15

1.5.1. Transductores nanoestructurados / 17

1.5.2. Óxido de indio dopado con óxido de estaño / 19

1.6. Estado del arte en electrodos selectivos de iones / 20

1.7. Bases de Schiff / 21

1.7.1. Clasificación y propiedades de las Bases de Schiff / 22

1.7.2. Aplicaciones de los compuestos Salfen / 23

1.8. Polímeros / 24

1.8.1. Polimerización por vía radicalaria / 26

1.8.2. Aplicaciones de los polímeros / 29

1.9. Hipótesis y objetivos / 31

Capítulo 2. Desarrollo experimental / 33

2.1. Materiales y equipos / 33

2.2. Síntesis del 2-hidroxi-1-naftaldehído empleando la reacción Reimer-Tiemann modificada / 34

2.3. Síntesis de las bases de Schiff de tipo Salfen / 35

2.3.1. Síntesis del ligante derivado del salicilaldehído / 35

2.3.2. Síntesis del ligante derivado del 2-hidroxi-1-naftaldehído / 36

2.4. Coordinación de las bases de Schiff de tipo Salfen / 37

2.4.1. Síntesis del complejo Zn-Salfen 1 / 37

2.4.2. Síntesis del complejo Zn-Salfen 2 / 38

2.5. Síntesis del homopolímero del nBA (p-nBA) / 39

2.6. Preparación de las disoluciones madre p-nBA/ionóforo / 40

2.7. Protocolo de preparación de los electrodos selectivos de iones / 41

2.8. Caracterización de los electrodos selectivos de iones / 43

2.9. Evaluación de los parámetros operacionales de los sistemas ESI como sensores potenciométricos nanoestructurados / 44

2.9.1. Estudio de la estabilización de la señal potenciométrica en ausencia de analito / 46

2.9.2. Estudio del efecto del método de deposición sobre la respuesta potenciométrica / 46

2.9.3. Estudio de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia Zn^{2+} / 47

2.9.4. Estudio del efecto de pH sobre la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia Zn^{2+} / 48

2.9.5. Estudio de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia SO_4^{2-} / 49

Capítulo 3. Resultados y discusión / 51

3.1. Síntesis del 2-hidroxi-1-naftaldehído empleando la reacción Reimer-Tiemann modificada / 51

3.2. Síntesis de las bases de Schiff de tipo Salfen / 54

3.3. Coordinación de las bases de Schiff de tipo Salfen / 55

3.4. Síntesis del homopolímero del nBA (p-nBA) / 55

3.5. Preparación de membranas selectivas a iones p-nBA/ionóforo / 56

3.6. Protocolo de preparación de los sistemas ESI / 57

3.7. Caracterización de los sistemas ESI / 59

3.8. Evaluación de los parámetros operacionales de los sistemas ESI como sensores potenciométricos nanoestructurados / 61

3.8.1. Estudio de la estabilización de la señal potenciométrica en ausencia de analito / 61

3.8.2. Estudio del efecto del método de deposición sobre la respuesta potenciométrica / 63

3.8.3. Estudio de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia Zn^{2+} / 78

3.8.4. Estudio del efecto de pH sobre la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia Zn^{2+} / 89

3.8.5. Estudio de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia SO_4^{2-} / 99

Conclusiones / 109

Apéndice / 112

Referencias bibliográficas/ 122

Índice de figuras

Fig. 1.1. Comparación entre las etapas que se requieren para obtener información muestral a través de un análisis tradicional con la rapidez característica de un sensor / 2

Fig. 1.2. Funcionamiento de un sensor / 3

Fig. 1.3. Clasificación general de los sensores químicos por el tipo de señal de transducción / 4

Fig. 1.4. Ejemplo de la celda electroquímica que permite realizar las mediciones potenciométricas / 6

Fig. 1.5. Estructuras representativas en la naturaleza y en materiales de la nanoescala y la microescala / 15

Fig. 1.6. Gráfica del desarrollo de nuevos materiales aplicables a una amplia variedad de áreas científicas en función del desarrollo de la Nanociencia / 17

Fig. 1.7. ITO comercial de algunos nanómetros de grosor depositado sobre una película micrométrica de tereftalato de polietileno / 19

Fig. 1.8. Gráfico de la cantidad de artículos producidos desde 1931 cuyo tema principal son los electrodos selectivos de iones / 21

Fig. 1.9. Propuesta del mecanismo general de formación de las bases de Schiff / 22

Fig. 1.10. Representación gráfica de la composición de homopolímeros y copolímeros / 25

Fig. 1.11. Típica distribución de componentes en una membrana polimérica de PVC / 30

Fig. 2.1. Esquema de preparación de los electrodos selectivos de iones (ESI)
/ 43

Figura 2.2. Montaje de la celda electroquímica empleado para realizar las mediciones al utilizar un ESI como electrodo de trabajo y un electrodo de referencia apropiado / 45

Fig. 3.1. A) Fotografía de los ESI formados por el método DPR y el método DPI.
B) Promedio de las mediciones del grosor de las membranas poliméricas depositadas por los métodos DPR y DPI / 57

Figura 3.2. Micrografías electrónicas de barrido de los sistemas ESI / 60

Figura. 3.3. Gráfico de la fuerza electromotriz (FEM) en función del tiempo de un sistema ESI con 0 % m/m de ionóforo utilizado como electrodo de trabajo, obtenido a través del método DPR / 62

Figura. 3.4. Gráfico de la FEM en función del tiempo, empleando como electrodo de trabajo un sistema ESI preparado por DPI al 2 % m/m de Salfen 1 / 64

Figura. 3.5. Gráfico de ΔFEM en función del logaritmo de la actividad del Zn^{2+} , obtenido del análisis de las mediciones mostradas en el gráfico de la fig. 3.4 / 66

Figura. 3.6. Gráfico de la sensibilidad de los sistemas ESI con concentraciones de ionóforo Salfen 1 al 2 % m/m y 4 % m/m, en función del método de deposición DPR y DPI / 70

Figura. 3.7. Representación gráfica de la distribución espacial de las moléculas ionóforo en la MSI / 71

Figura. 3.8. Gráfico del tiempo de respuesta (τ_{99}) de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m en función del método de deposición / 73

Figura. 3.9. Gráfico del logaritmo negativo del LDI de los sistemas ESI con concentraciones de ionóforo Salfen 1, al 2 % m/m y 4 % m/m en función del método de deposición / 75

Figura. 3.10. Gráfico del logaritmo negativo de los valores inferior y superior que dan lugar al intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{ID})$ de los sistemas ESI con concentraciones de ionóforo Salfen 1 al 2 % m/m y 4 % m/m en función del método de deposición / 76

Figura. 3.11. Gráfico de la sensibilidad de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1, y 2 % m/m de Salfen 2(*) en función de la concentración nominal de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento / 81

Figura. 3.12. Representación gráfica de la saturación de los sitios activos de reconocimiento presentes en la membrana al pre-acondicionar al sistema ESI en una disolución que contiene analito / 82

Figura. 3.13. Gráfico del tiempo de respuesta (τ_{99}) de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1, y 2 % de Salfen 2(*) en función de la concentración de Zn^{2+} de la disolución de pre-acondicionamiento / 85

Figura. 3.14. Gráfico del logaritmo negativo del LDI de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1, y 2 % m/m de Salfen 2(*) en función de la concentración de Zn^{2+} de la disolución de pre-acondicionamiento / 87

Figura. 3.15. Gráfico del logaritmo negativo de los valores que dan lugar al intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{ID})$, para los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1, y 2 % m/m de Salfen 2(*) en función de la concentración de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento / 88

Figura. 3.16. Gráfico de la sensibilidad del sistema ESI al 2 % m/m de Salfen 1, a valores fijos de pH de 6.9 y 5.9, en función de la concentración nominal de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento / 91

Figura. 3.17. Diagrama de la abundancia relativa (Φ_i) de los complejos hidróxido que puede formar el Zn^{2+} en función del pH de la disolución / 93

Figura. 3.18. Gráfico del tiempo de respuesta (τ_{99}) del sistema ESI al 2 % m/m de Salfen 1 a valores fijos pH de 6.9 y 5.9, en función de la concentración de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento / 95

Figura. 3.19. Gráfico del logaritmo negativo del LDI del sistema ESI al 2 % m/m de Salfen 1 a valores fijos pH de 6.9 y 5.9, en función de la concentración de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento / 96

Figura. 3.20. Gráfico del logaritmo negativo de los valores que dan lugar intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{ID})$ del sistema ESI al 2 % m/m de Salfen 1 a valores fijos pH de 6.9 y 5.9, en función de la concentración de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento / 97

Figura. 3.21. Gráfico de la sensibilidad de los sistema ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Zn-Salfen 1, y 2 % m/m de Zn-Salfen 2^(*) en función de la concentración de SO_4^{2-} en la disolución de pre-acondicionamiento / 101

Figura. 3.22. Representación gráfica del proceso de intercambio iónico de Br- por SO_4^{2-} que ocurre en la membrana / 103

Figura. 3.23. Gráfico del tiempo de respuesta (τ_{99}) de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Zn-Salfen 1, y 2 % de Zn-Salfen 2^(*) en función de la concentración de SO_4^{2-} en la disolución de pre-acondicionamiento / 104

Figura. 3.24. Gráfico del logaritmo negativo del LDI de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Zn-Salfen 1, y 2 % m/m de Zn-Salfen 2^(*) en función de la concentración de SO₄²⁻ en la disolución de pre-acondicionamiento / 106

Figura. 3.25. Gráfico del logaritmo negativo de los valores que dan lugar al intervalo dinámico -Log (ID) de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Zn-Salfen 1, y 2 % m/m de Zn-Salfen 2^(*) en función de la concentración de SO₄²⁻ en la disoluciones de pre-acondicionamiento / 107

Índice de tablas

Tabla 1.1. Algunos ejemplos de las aplicaciones de los sistemas ESI / 10

Tabla 1.2. Características de materiales nanoestructurados / 18

Tabla 2.1. Composición de las membranas selectivas de iones / 40

Tabla 3.1. Valores promedio de los parámetros operacionales de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1 en función del método de deposición / 69

Tabla 3.2. Valores de los parámetros operacionales de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1, y 2 % de Salfen 2 en función de las condiciones de pre-acondicionamiento / 80

Tabla 3.3. Valores de los parámetros operacionales del sistema ESI al 2 % m/m de Salfen 1 en función de valor fijo de pH de la disolución de electrolito soporte en función de las condiciones de pre-acondicionamiento / 90

Tabla 3.4. Valores de los parámetros operacionales de los ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Zn-Salfen 1, y 2 % m/m de Zn-Salfen 2 en función de las condiciones de pre-acondicionamiento / 100

Índice de esquemas

Esquema 1.1. Formación de la base de Schiff de tipo Salfen utilizadas en el presente trabajo / 23

Esquema 1.2. Etapas de una polimerización por radicales libres para la formación de poli(n-butilacrilato) / 28

Esquema 2.1. Formación del 2-hidroxi-1-naftaldehído / 34

Esquema 2.2. Formación de la Salfen 1 / 35

Esquema 2.3. Formación de la Salfen 2 / 36

Esquema 2.4. Formación del complejo Zn-Salfen 1 / 37

Esquema 2.5. Formación del complejo Zn-Salfen 2 / 38

Esquema 2.6. Síntesis del p-nBA / 39

Esquema 3.1. Propuesta del mecanismo de reacción para la obtención del 2-hidroxi-1-naftaldehído a través de la reacción Reimer-Tiemann modificada / 52

Esquema 3.2. Posibles estructuras resonantes del 2-naftol en una S_EAr en la posición 1 y 3 del anillo aromático / 53

Esquema 3.3. Propuesta del mecanismo a través del cual el TBAB evita la hidrólisis del diclorocarbeno al promover su generación en la fase orgánica / 54

Abreviaturas usadas

Abreviatura	Significado
<i>A</i>	Actividad
AIBN	Azobisisobutironitrilo
CTAB	Bromuro de cetiltrimetilamonio
TBAB	Bromuro de tetrabutilamonio
CDCl₃	Cloroformo deuterado
DPI	Deposición por inmersión
DPR	Deposición por rotación
ΔE	Diferencia de potencial
DMSO-[D6]	Dimetilsulfóxido deuterado
ESI	Electrodo selectivo de iones
EtOH	Etanol
FEM	Fuerza electromotriz
p-nBA	Homopolímero del nBA
ID	Intervalo dinámico
LDI	Límite de detección inferior
MSI	Membrana selectiva de iones
MeOH	Metanol
SEM	Microscopía electrónica de barrido
nBA	Acrilato de <i>n</i> -butilo

ITO	Óxido de indio(III) dopado con óxido de estaño(IV)
PVC	Policloruro de vinilo
RMN	Resonancia magnética nuclear
PET	Tereftalato de polietileno
τ_{α}	Tiempo de respuesta

Introducción

La Nanociencia y la Nanotecnología es un área emergente de la ciencia que se encarga del estudio y manipulación de la materia a escala nanométrica, dimensiones del orden de 0.1 a 10^2 nm. La importancia de esta área es su carácter multidisciplinario, involucrando las diferentes áreas de la Química, Física, Biología, Informática y la Ciencia de los Materiales, brindando así soluciones novedosas y eficientes ante la complejidad de los problemas que se pretenden resolver a través de las ciencias tradicionales.¹

Una interesante vertiente de la Nanociencia y la Nanotecnología enfocada al análisis químico es el desarrollo de dispositivos electroquímicos de medición basados en materiales nanoestructurados. Los materiales nanoestructurados son materiales de dimensiones nanométricas, cuyas propiedades permiten el diseño sistemático y apropiado de dispositivos electroquímicos con características considerablemente mejoradas.²

Un ejemplo destacado de un material nanoestructurado son las películas delgadas de óxido de indio (In_2O_3) dopado con óxido de estaño (SnO_2) denominado coloquialmente como ITO (Indium Tin Oxide). El ITO es un material conductor transparente, por lo que posee un potencial uso como transductor en dispositivos electroquímicos de medición, en específico en electrodos selectivos a iones.³

En el presente trabajo se han desarrollado y evaluado electrodos selectivos a iones (ESI) utilizando al material nanoestructurado ITO como transductor y derivados de bases de Schiff de tipo Salfen como elementos de reconocimiento iónico, determinando los parámetros operacionales de cada sistema ESI desarrollado en función de las condiciones de evaluación potenciométrica.

El documento además de esta sección, contiene un índice con el contenido general, un índice de figuras, un índice de tablas, una tabla de abreviaturas utilizadas y tres secciones principales:

-La sección 1 "Antecedentes" resume los conocimientos previos necesarios para comprender el proyecto, incluyendo información sobre los principios básicos de funcionamiento de los sistemas ESI, los componentes principales de los ESI y sus características, además de información de los materiales nanoestructurados que pueden ser utilizados como componentes en sistemas ESI. Asimismo, dicha sección contiene el planteamiento de hipótesis y objetivos tanto generales como particulares.

-La sección 2 "Desarrollo experimental" describe de manera detallada las rutas de síntesis de los compuestos de tipo Salfen y el homopolímero utilizado. Además muestra la metodología para desarrollar los sistemas ESI y las condiciones de evaluación potenciométrica de tales sistemas.

-La sección 3 "Resultados y discusión" expone los resultados obtenidos durante el proyecto, así como el respectivo análisis de cada etapa experimental.

Finalmente se muestran las conclusiones del presente trabajo, además de la bibliografía utilizada.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1. Los sensores

Impulsados por la necesidad de realizar análisis muestrales de forma continua y en tiempo real, para así aumentar la productividad de diversos procesos industriales o diagnósticos clínicos que permitan el progreso hacia una mejor calidad de vida, se busca desarrollar dispositivos de medición que brinden información de forma práctica, inmediata, confiable y a bajo costo.

En general las técnicas tradicionales de análisis conllevan una serie de pasos de complicada ejecución para así obtener resultados confiables: la obtención de la muestra representativa, el transporte al laboratorio de análisis, la preparación de la muestra para su análisis y la final aplicación del método de análisis.⁴

Una alternativa destacable para la obtención de información cualitativa y cuantitativa a partir de una muestra son los sensores. Los sensores son dispositivos capaces de realizar el análisis de la muestra en corto tiempo, a través de la monitorización de ciertas propiedades asociadas al analito respectivo, efectuando tales mediciones con resultados rápidos y a bajo costo.⁵ De esta manera, es posible llevar a cabo un proceso de análisis breve que permita la inmediata toma de

decisiones con base en los resultados obtenidos, como se observa en la fig. 1.1.

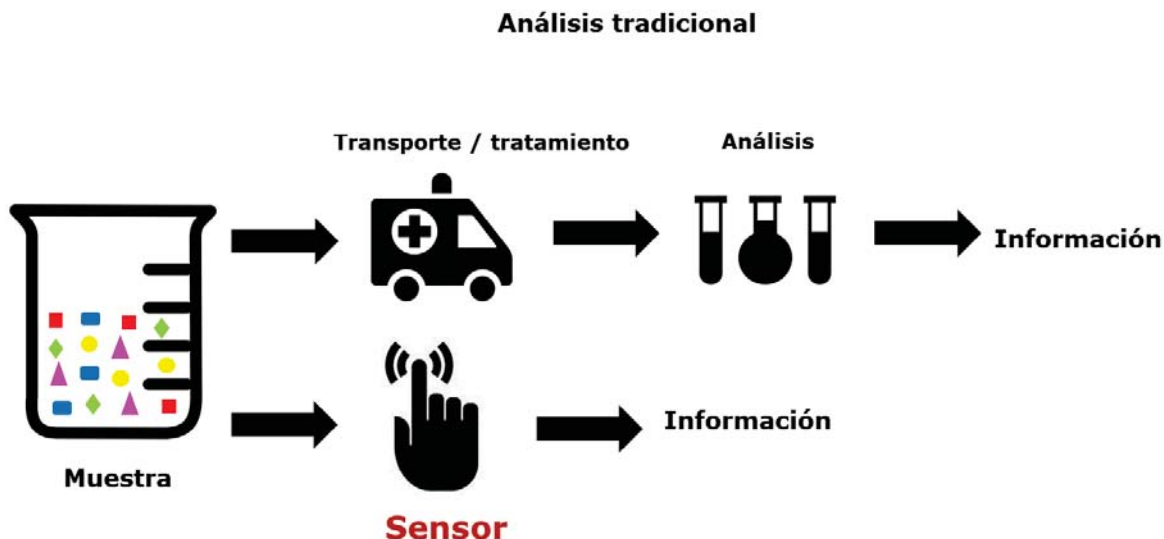


Fig. 1.1. Comparación entre las etapas que se requieren para obtener información muestral a través de un análisis tradicional con la rapidez característica de un sensor.

Por su practicidad y sencillez, los sensores actualmente desempeñan un papel esencial en el día a día, ya sea para recoger datos de pH en un experimento de laboratorio o para medir el nivel de glucosa de un miembro de la familia con problemas metabólicos, es decir, los sensores se han convertido en una parte integral de la vida moderna.

1.1.1. Definición de sensor

Se denomina sensor a todo aquel dispositivo de medición que de forma directa, sistemática y reversible transforma una propiedad de medición o señal primaria (un parámetro físico o químico), en una magnitud o señal secundaria (usualmente eléctrica) que es posible

registrar y cuantificar.⁶ El concepto general de funcionamiento de un sensor se observa en la fig. 1.2.

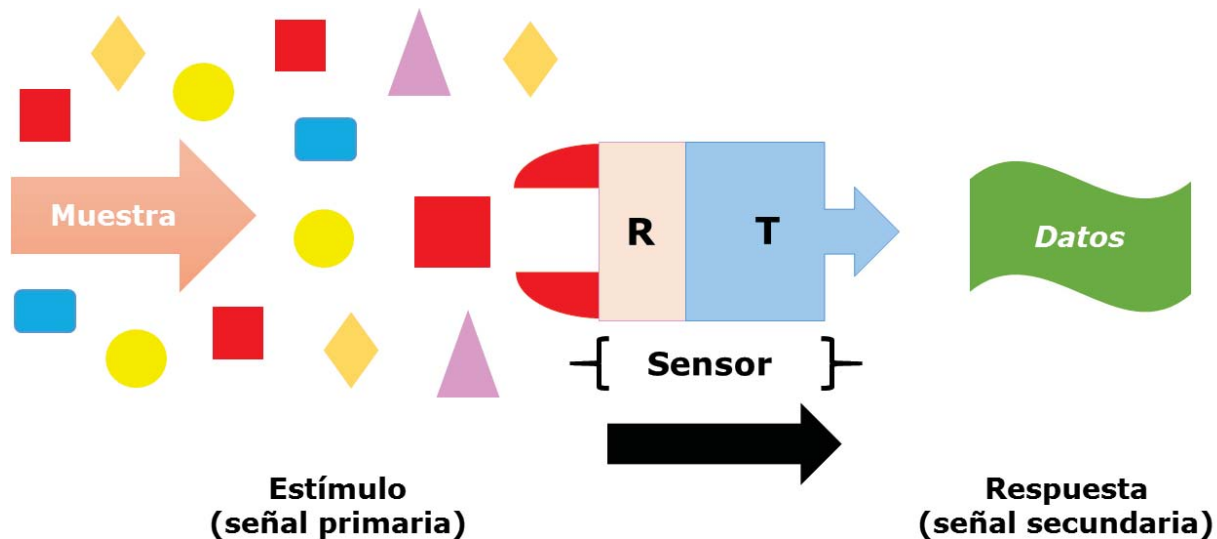


Fig. 1.2. Funcionamiento de un sensor: un componente o propiedad de la muestra es reconocido por el receptor (R), la señal primaria asociada a este proceso de reconocimiento es transformada en una señal secundaria por el transductor (T) y al ser procesada esta señal secundaria se le denomina dato experimental.⁷

En este sentido, podemos destacar como ejemplos de dispositivos que son sensores y aquellos que no lo son, la comparación entre un termómetro de mercurio y un termopar. Un termómetro de mercurio no es considerado un sensor, debido a que la medición de la temperatura se realiza de forma directa observando la escala analógica. En cambio un termopar es un circuito que a través de efectos termoeléctricos (transducción) permite la medición de la temperatura utilizando un aparato eléctrico de monitoreo, por lo que sí es considerado como un sensor.

1.1.2. Sensores químicos

Es posible clasificar a los sensores dependiendo del tipo de la señal primaria o propiedad que se desee cuantificar. Si la señal primaria es de naturaleza física, como por ejemplo la presión o la humedad, se les denominará a estos dispositivos sensores físicos. Ahora bien si la señal de entrada se debe a la composición química del medio con el cual tiene contacto el sensor se le denomina sensor químico.⁸

De forma más detallada, un sensor químico se define como un dispositivo analítico que tiene la aptitud de supervisar especies químicas específicas de forma continua y reversible.⁹ Los sensores químicos se pueden clasificar por el tipo de señal de salida o de transducción y en general se engloban en 4 grandes grupos: electroquímicos, ópticos, térmicos y másicos, como se observa en la fig. 1.3.¹⁰ Por ejemplo, si la señal de salida es de naturaleza eléctrica se le denomina sensor electroquímico, un ejemplo es el sensor potenciométrico.

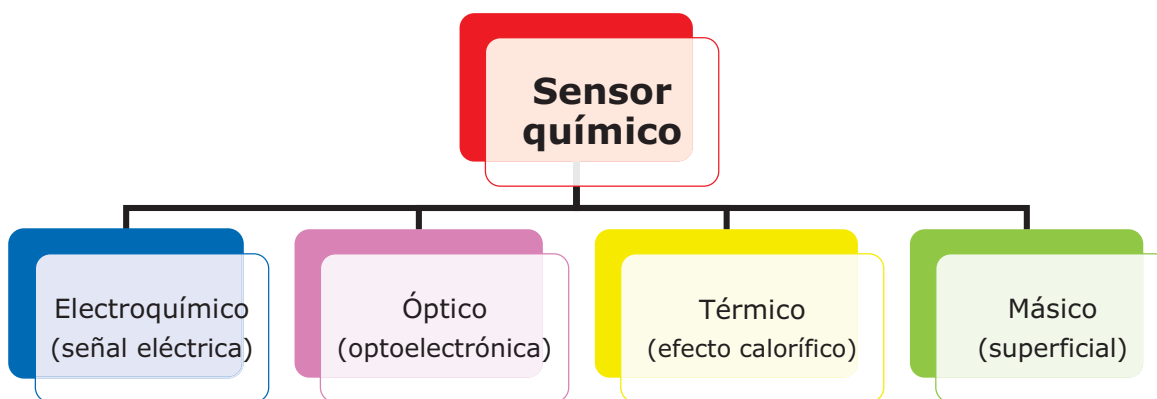


Fig. 1.3. Clasificación general de los sensores químicos por el tipo de señal de transducción.

1.2. Sensor potenciométrico

Un sensor potenciométrico es un sensor electroquímico que permite obtener información sobre la composición de una disolución acuosa a través de la diferencia de potencial (ΔE) que generan las especies iónicas presentes en el medio por la interacción con una interfase.¹¹ Los principios básicos de funcionamiento de los sensores potenciométricos se establecen en la potenciometría, un método de análisis electroquímico que permite relacionar ΔE que se genera en una celda electroquímica con respecto a la actividad de las especies iónicas presentes en el medio.¹²

Se define a la actividad (\mathcal{A}_i) como la concentración efectiva de la especie i en el medio, cuyo valor depende de la fuerza iónica del medio y en disoluciones muy diluidas \mathcal{A}_i coincide con el valor de la concentración de la especie i .¹³

El objetivo de una medición potenciométrica es obtener información acerca de la composición de la disolución problema mediante ΔE entre dos electrodos, el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo (sensor potenciométrico) como se observa en la fig. 1.4, donde el potencial del electrodo de trabajo es sensible a las condiciones químicas de la solución, mientras que el potencial del electrodo de referencia se mantiene fijo e independiente. Se muestra un ejemplo de nomenclatura de celda electroquímica utilizando como electrodo de referencia al sistema $\text{Ag}|\text{AgCl}$ en la ecuación 1.1.¹⁴

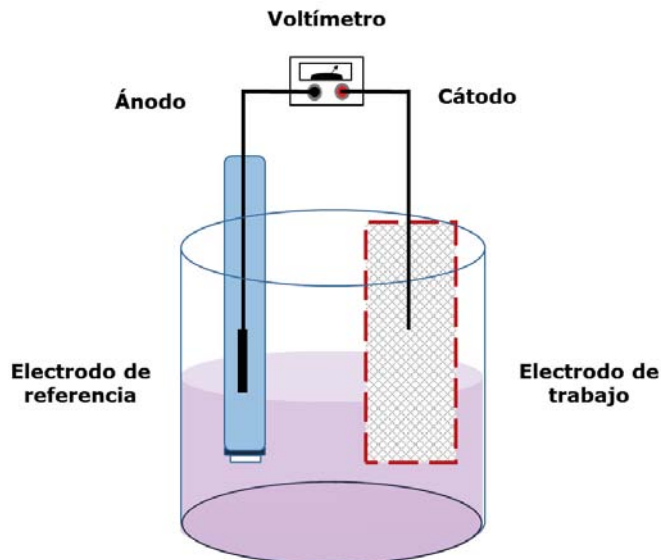
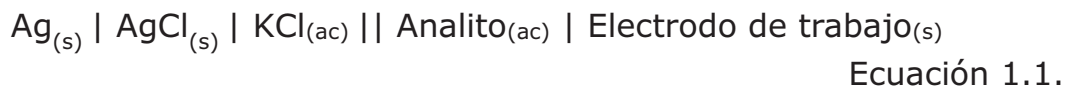


Fig. 1.4. Ejemplo de la celda electroquímica que permite realizar las mediciones potenciométricas.



1.2.1. Ecuación de Nernst

El funcionamiento de los sensores potenciométricos utilizados como electrodos de trabajo en una celda electroquímica idealmente es modelado por la ecuación de Nernst¹⁵:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{n_i F} \ln \mathcal{A}_i [=] \text{ V}$$

Ecuación de Nernst. Ecuación 1.2.

En la ecuación de Nernst se representa el potencial del electrodo (E), en función de la actividad de la especie i (\mathcal{A}_i), la carga del analito (n_i), la constante de los gases ideales (R , a 25 °C 8.314510 C V mol⁻¹ K⁻¹), la

temperatura absoluta (T), la constante de Faraday (F, a 25 °C, $9.6485309 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$) y el potencial estándar del electrodo (E°).

Al establecer una temperatura de 25 °C y realizar la conversión a logaritmo decimal la ecuación de Nernst se simplifica a:

$$E = E^\circ + \frac{0.05916}{n_i} \text{Log} A_i [=] \text{ mV}$$

Ecuación de Nernst simplificada. Ecuación 1.3.

Sin embargo experimentalmente no es posible determinar el potencial de un solo electrodo, por lo que se determina la diferencia de potencial (ΔE) o fuerza electromotriz (FEM) del equilibrio electroquímico entre el electrodo de trabajo (E_t) y el electrodo de referencia (E_r), lo cual se traduce a:

$$\Delta E = E_t - E_r \quad \text{Ecuación 1.4.}$$

Se debe de hacer notar que cuando dos fases líquidas o una líquida y una sólida se ponen en contacto, surge un potencial de unión líquida (E_j), cuya magnitud depende de la composición de la disolución y no es posible predecir con exactitud. Por lo que la ecuación 1.1 se ve modificada de la siguiente manera:

$$\Delta E = E_t - E_r + E_j \quad \text{Ecuación 1.5.}$$

El potencial de unión líquida (E_j), impone una limitación en la exactitud de las mediciones potenciométricas, puesto que generalmente

no es posible conocer su contribución a la diferencia de potencial (ΔE) medida. Por tal motivo, para modelar el valor de la diferencia de potencial medida en la celda electroquímica (ΔE), se consideran constantes los potenciales del electrodo de referencia (E_r) y el de unión líquida (E_j), permitiendo así relacionar el valor de la diferencia de potencial (ΔE) con la actividad del analito (\mathcal{A}_i). La ecuación resultante se expresa:

$$\Delta E = K + \beta \frac{0.05916}{n_i} \text{Log} \mathcal{A}_i [=] V$$

Ecuación 1.6.

Donde K engloba los valores de E_r y E_j , y β es un factor que considera las desviaciones de las condiciones ideales. Con la ecuación anterior es posible modelar el comportamiento la diferencia de potencial (ΔE) con una ecuación de línea recta, en función del logaritmo de la actividad del analito ($\text{Log} \mathcal{A}_i$).

1.2.2. Parámetros operacionales

Las características principales que determinan el perfil de funcionamiento de un sensor potenciométrico son los parámetros operacionales, entre los cuales destacan la sensibilidad, el tiempo de respuesta, el intervalo dinámico y el límite de detección inferior.¹⁶

-Sensibilidad: determina la capacidad del dispositivo para discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración del analito. Se asocia

con la pendiente de la representación gráfica de la señal medida en función de la actividad del analito (en unidades logarítmicas).

-Tiempo de respuesta (τ_a): es el tiempo requerido cuando hay un cambio gradual en la cantidad a medir, entre el momento en que se altera el medio bajo evaluación con la presencia del analito y el momento en que la respuesta alcanza una fracción (por ejemplo del 99 %, τ_{99}) del cambio final.

-Intervalo dinámico (ID): se refiere al dominio en el cual el sensor mantiene sus características de operación y permite realizar mediciones confiables, está determinado por los límites de detección inferior y superior. En tal intervalo la respuesta guarda una relación lineal con el logaritmo de la actividad del analito.

-Límite de detección inferior (LDI): se refiere a la mínima concentración del analito detectable por el sensor y se define como la intersección de la recta que da lugar al ID y la recta del intervalo de actividades por debajo de ésta.

1.3. Electroodos selectivos de iones

Los electroodos selectivos de iones (ESI) son un tipo de sensores potenciométricos basados en membranas selectivas de reconocimiento iónico, se caracterizan por poseer una gran robustez química y mecánica. Este tipo de sensores potenciométricos presenta la ventaja de ser

elevadamente selectivos para ciertos iones y por poseer una gran estabilidad de la señal medida, la cual varía en pocos mV por hora.

Actualmente los sistemas ESI son utilizados en una amplia variedad de distintos tipos de análisis químicos y con una gran cantidad de analitos, tal como se observa en la tabla 1.1, donde por ejemplo, los iones Zn^{2+} y el SO_4^{2-} son dos analitos representativos de este tipo de análisis.¹⁷

Tabla. 1. 1. Algunos ejemplos de las aplicaciones de los sistemas ESI.

Área de aplicación	Ejemplo de muestras	Analitos representativos
Análisis clínico	Sangre, saliva, orina	H^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+}
Agricultura	Fertilizantes, tierra, agua	H^+ , NO_3^- , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , Cl^- , Zn^{2+}
Análisis ambientales	Agua, suelos, desechos	H^+ , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-}
Industria alimenticia	Néctares, bebidas, aceites	H^+ , Ca^{2+} , NO_3^- , CH_3COO^- , SO_4^{2-}
Industria manufacturera	Metales, papel, desechos	H^+ , Cu^{2+} , NO_3^- , Ca^{2+} , NH_4^+ , Zn^{2+}

Los sistemas ESI están formados por dos partes esenciales: el elemento de reconocimiento iónico, el cual interacciona de forma selectiva con el analito, y el transductor, el cual traduce la interacción ionóforo-analito en una señal eléctrica, ambas partes se encuentran integradas por una membrana que contiene físicamente al ionóforo respectivo y evita la fuga de éste hacia el seno de la disolución analizada.¹⁸

1.3.1. Elemento de reconocimiento iónico

Los elementos de reconocimiento iónico, también conocidos como ionóforos, están basados en compuestos o ligantes capaces de interactuar

de forma selectiva con ciertos iones, usualmente siguiendo los principios de las interacciones supramoleculares (interacciones no covalentes), actuando los ionóforos como bases de Lewis y los iones como ácidos de Lewis, o viceversa.¹⁹

Comúnmente los elementos de reconocimiento iónico poseen carga neutra y en la actualidad los éteres corona son los más utilizados en los ESI. No obstante existe una gran variedad de elementos de reconocimiento iónico y su posible combinación con diferentes membranas generan la base principal en el diseño de nuevos sistemas ESI.²⁰

1.3.3. Transductor potenciométrico

El transductor esencialmente es un convertidor de energía, en los sensores potenciométricos transforma la energía química generada por la interacción ionóforo-analito en una señal eléctrica. Posteriormente la señal eléctrica es adquirida y procesada por un sistema electrónico (un voltímetro o multímetro) que permite la visualización de la medición en forma de datos.²¹

Existen distintos tipos de transductores potenciométricos: metálicos, hidrogeles, polímeros conductores, materiales basados en el carbono. Por tal motivo, para elegir el material adecuado como transductor durante el desarrollo de un sistema ESI se debe tomar en

cuenta el desempeño y compatibilidad con el ionóforo, además de su resistencia física y química.²²

1.4. Membranas selectivas de iones

Una membrana es una barrera que separa a dos diferentes fases. En los sistemas ESI la membrana selectiva de iones (MSI) es considerada como un sistema bidimensional plano uniforme que contiene a los ionóforos y realiza la integración de los ionóforos con el transductor, además de separar al transductor de la disolución a analizar y encontrarse en equilibrio electroquímico con tal disolución.⁷

Los sistemas ESI se pueden clasificar con respecto al tipo de material del cual está conformada la MSI que les compone²³:

-Los sistemas ESI de *membrana de vidrio*, usualmente compuestos de silicatos como el electrodo de pH.

-Los sistemas ESI de *membranas cristalinas*, compuestos por poli o mono cristales.

-Los sistemas ESI de *membranas poliméricas*, compuestos por matrices poliméricas que contienen en su interior a los ionóforos.

1.4.1. Membranas poliméricas

Actualmente las membranas poliméricas son tendencia en el desarrollo de sistemas ESI, debido a que las membranas poliméricas

mantienen constante su carácter hidrofóbico e hidrofílico, además fabricación es relativamente sencilla.

Estas membranas funcionan como una matriz de dispersión homogénea de una amplia variedad de ionóforos que permite la adecuada interacción ionóforo-analito, brindando así robustez y estabilidad de respuesta potenciométrica, por lo que al emplear este tipo de membranas en el diseño de nuevos sistemas ESI se busca mejorar el desempeño de los parámetros operacionales y aumentar la estabilidad de las lecturas de potencial.²⁴

1.4.2. Deposición de membranas poliméricas

Un aspecto crítico en el desarrollo de sistemas ESI basados en membranas poliméricas selectivas a iones es la deposición de la membrana sobre el transductor en forma de película delgada, ya que la composición de la película debe mantenerse constante, lo cual permite un control preciso de la distribución de ionóforos sobre la superficie del sistema ESI formado.

Por lo anterior en el desarrollo de sistemas ESI basados en MSI poliméricas se requiere de tecnologías de deposición de películas delgadas, con el objetivo de generar películas delgadas homogéneas con una reproducibilidad aceptable que permitan a su vez controlar la respuesta del sensor ante su analito.²⁵

Dos ejemplos representativos de técnicas de deposición de películas delgadas son la deposición por rotación y la deposición por inmersión:

-Deposición por inmersión (DPI): en esta técnica, el sustrato por recubrir se sumerge temporalmente en una disolución apropiada del material que dará lugar a la MSI, seguido de la remoción del disolvente por evaporación. Este método de deposición es uno de los más usados por su simplicidad.²⁶

-Deposición por rotación (DPR): se hace rotar el sustrato sobre el cual se depositará la película delgada, mientras que el material a depositar se coloca en forma de disolución sobre el centro de rotación, de forma que se favorezca una distribución homogénea de la disolución sobre la totalidad de la superficie a recubrir. Posteriormente, el disolvente remanente es removido por evaporación controlada. El proceso está gobernado por una colección de fuerzas de distinta naturaleza que incluyen interacciones electrostáticas, fuerzas centrífugas y la viscosidad del material, las cuales permiten obtener membranas más delgadas que con las contrapartes preparadas por DPI. La delgadez de la película dependerá de la velocidad de rotación del sustrato, conforme mayor sea la velocidad mayor será la delgadez de la película. Es un método que implica el uso de un aparato limitado por la velocidad de rotación del mismo y su estabilidad al rotar para evitar turbulencias que disminuyan la homogeneidad de la película.²⁷

1.5. Nanociencia y nanotecnología

Un nanómetro (nm) es la billonésima parte de un metro (10^{-9} m) y es la unidad de longitud que permite definir a la nanoescala, un intervalo de longitud que va desde los 0.1 nm hasta 10^2 nm.²⁸ La nanoescala facilita la descripción del tamaño de las nanoestructuras del mundo natural y las nanoestructuras desarrolladas por el ser humano, tal como se observa en la fig. 1.5. En dicha figura se proponen como ejemplos, una película delgada de óxido de indio dopado con óxido de estaño y nanotubos de carbono, los cuales son materiales nanoestructurados cuyo tamaño se puede comparar con el de una proteína, por ejemplo, una enzima, o una cadena de ácido desoxirribonucleico (ADN).

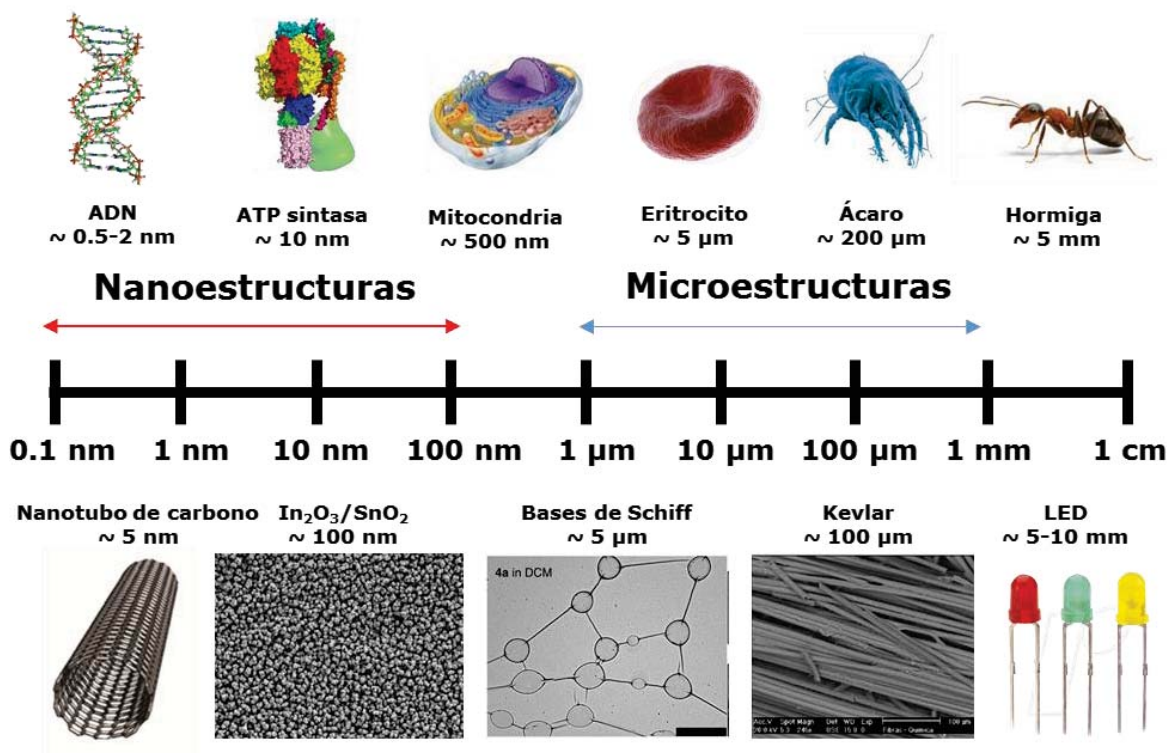


Fig. 1.5. Estructuras representativas en la naturaleza y en materiales de la nanoescala y la microescala.²⁸⁻³³

La Nanociencia es un área emergente de la ciencia que se encarga del estudio de los fenómenos que ocurren a escala nanométrica desde un punto de vista multidisciplinario, utilizando conceptos de la física, la química, la biología y la ciencia de materiales.¹

De forma complementaria, la Nanotecnología aplica los conceptos que establece la Nanociencia para manipular la materia en la nanoescala y de forma precisa desarrollar nanoestructuras con propiedades innovadoras. En este sentido, la Nanociencia y la Nanotecnología han emergido en los años recientes como vías para desarrollar estrategias vanguardistas para el diseño de nuevos materiales con características extremadamente mejoradas con respecto a las versiones análogas en la macroescala.³³

Lo anterior se ejemplifica de forma más clara en la fig. 1.6, donde se muestra que las investigaciones multidisciplinarias han permitido el desarrollo de la Nanociencia y en consecuencia la obtención de nuevos materiales con aplicaciones a una amplia variedad de áreas científicas.

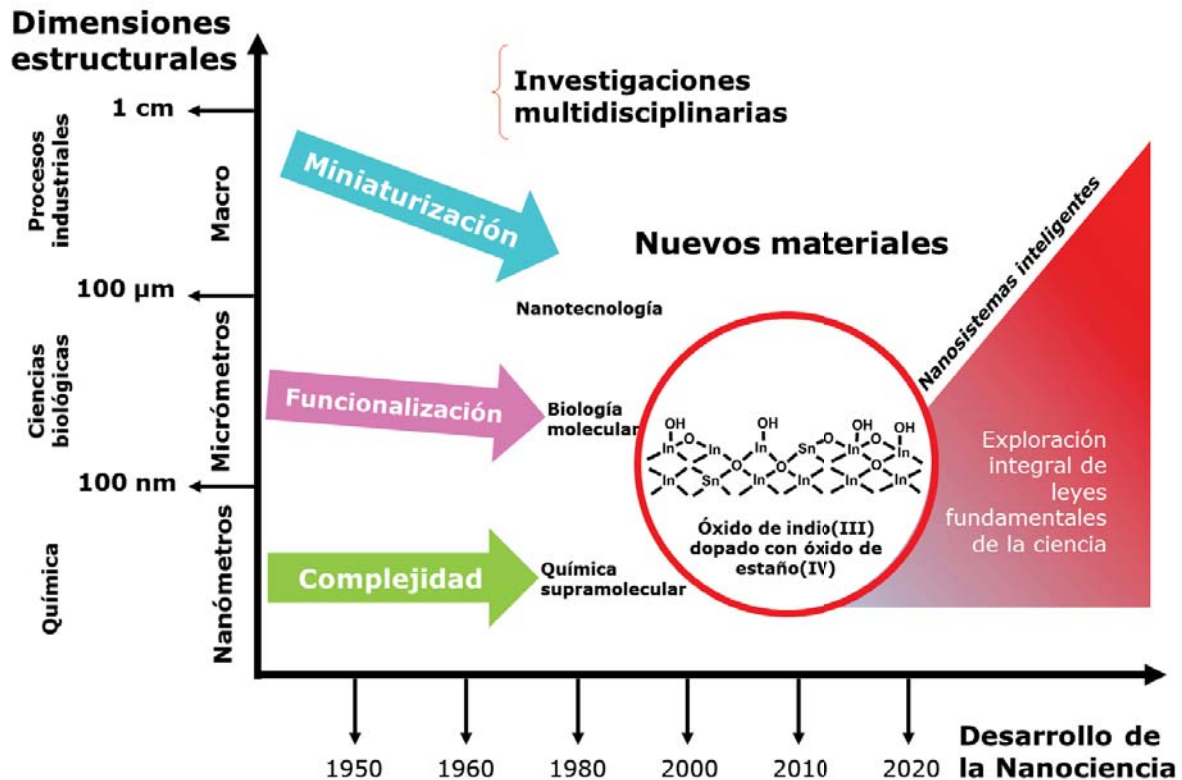


Fig. 1.6. Gráfica del desarrollo de nuevos materiales aplicables a una amplia variedad de áreas científicas en función del desarrollo de la Nanociencia.³⁴

1.5.1. Transductores nanoestructurados

La Nanociencia y la Nanotecnología han permitido fabricar materiales nanoestructurados conductores de electricidad, los cuales actualmente se utilizan en la fabricación de dispositivos para telecomunicaciones, detectores de energía electromagnética, sensores de presión y de fuerza, biosensores y sensores químicos.³⁵

En los sistemas ESI, los materiales nanoestructurados pueden desempeñar múltiples funciones además de conducir la corriente eléctrica, como apoyar estructuralmente al dispositivo, mejorar su

sensibilidad y aumentar la selectividad del mismo. No obstante, entre las principales aplicaciones de materiales nanoestructurados en ESI, destaca su uso como transductores.³⁶

Entre las diversas alternativas de materiales conductores nanoestructurados que pueden ser utilizados como transductores en sistemas ESI destacan el grafeno, los nanotubos de carbono y los óxidos metálicos dopados (como el $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$).³⁷ Algunas características útiles de estos materiales tales como resistencia eléctrica, estabilidad y transparencia se engloban en la tabla 1.2.

Tabla. 1.2. Características de materiales nanoestructurados.³⁸

Material	Transparencia (%)	Resistencia** (Ω)	Estabilidad
Óxidos metálicos	80 - 95	10 - 50	Adecuada
Grafeno	60 - 90	100 - 3000	Elevada
Nanotubos de carbono	50 - 95	20 - 1000	Depende del tipo
Placas metálicas*	40 - 60	1 - 80	Buena

* No es un material nanoestructurado, es utilizado como referencia.

** Resistencia superficial.

Con la reducción en el tamaño de los transductores de la escala macroscópica a la nanoescala se ha logrado mejorar las características de los sistemas ESI basados en ellos, generando una mayor sensibilidad, una elevada velocidad de análisis y un claro aumento en la selectividad.³⁹

1.5.2. Óxido de indio dopado con óxido de estaño

Un ejemplo de material nanoestructurado semiconductor con potencial uso como transductor en sistemas ESI es la solución sólida de óxido de indio (In_2O_3) dopado con óxido de estaño (SnO_2), conocido más comúnmente por sus iniciales en inglés, ITO (Indium-tin oxide).⁴⁰ El ITO comercialmente se encuentra disponible en forma de películas delgadas de algunos nanómetros de grosor con una composición de 90% de In_2O_3 y 10% de SnO_2 . En estos casos se encuentra usualmente depositado sobre una película micrométrica de tereftalato de polietileno (PET) o sobre una placa de vidrio común. En las presentaciones depositadas sobre PET, como se observa en la fig. 1.7, las películas de ITO poseen cierto grado de flexibilidad y por su conductividad eléctrica se ha convertido en uno de los materiales más utilizados en la interfaz de dispositivos electrónicos. Presenta una transmitancia superior al 80 % en la región ultravioleta-visible del espectro electromagnético, por lo que posee el valor agregado de ser transparente y además manifiesta una elevada resistencia a la humedad.³



Fig. 1.7. ITO comercial de algunos nanómetros de grosor depositado sobre una película micrométrica de tereftalato de polietileno (PET).

1.6. Estado del arte en electrodos selectivos de iones

El desarrollo de sistemas ESI es un tema en intensa investigación desde los años 1930. En la década de los años 1990 el área sufrió un empuje notable, con lo que se sentaron las bases de muchos de los sensores potenciométricos actualmente presentes en el mercado.

No obstante, en la última década el área sufrió un impulso extraordinario gracias al surgimiento de la Nanociencia y la Nanotecnología, permitiendo que actualmente se publiquen aproximadamente 2 nuevos artículos científicos por día con respecto al tema.⁴¹ A este nuevo impulso en el área se le conoce como *la nueva ola en electrodos selectivos de iones* y ha permitido a la fecha, observar un crecimiento del 40 % en publicaciones en los últimos 10 años, alcanzando a finales de 2015, más de 15,500 artículos publicados en revistas indizadas (ver fig. 1.8).

En los trabajos recientes se muestran nuevos diseños de electrodos utilizando materiales que permiten la optimización de los parámetros operacionales de los sistemas ESI empleando polímeros conductores y materiales nanoestructurados como transductores, membranas poliméricas, polímeros impresos molecularmente biomateriales y biomoléculas como elementos de reconocimiento y una amplia variedad de dispositivos eléctricos de medición de respuesta.⁴²

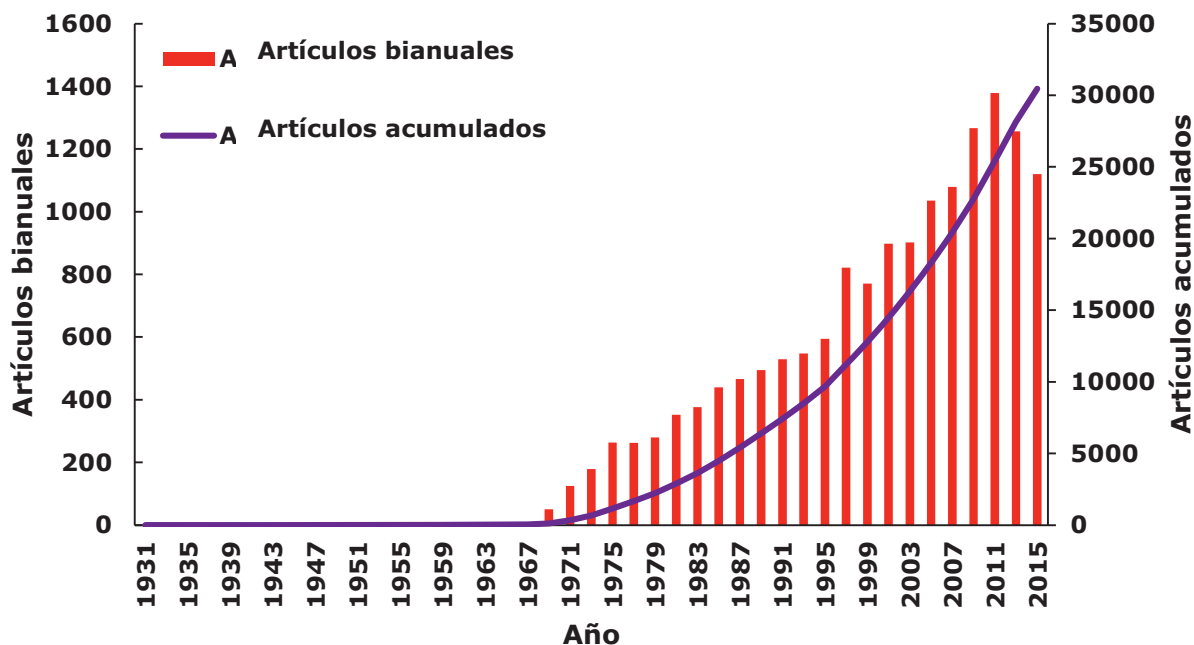


Fig. 1.8. Gráfico de la cantidad de artículos producidos desde 1931 cuyo tema principal son los electrodos selectivos de iones.⁴⁴

De esta forma, resulta claro que el desarrollo de nuevos electrodos selectivos de iones basados en materiales nanoestructurados como transductores es un tema no solo de vanguardia actual, sino que cubre necesidades básicas vinculadas a sectores muy diversos.

1.7. Bases de Schiff

Las bases de Schiff o iminas, son compuestos que poseen la fórmula general $R_2R_3C=NR_1$, cuyo grupo funcional principal es un grupo imino ($C=N$), el cual se caracteriza por presentar un doble enlace carbono-nitrógeno.⁴³

Las bases de Schiff se obtienen a partir de la condensación de un grupo carbonilo de un aldehído o una cetona con una amina primaria y fueron sintetizadas por primera vez por Hugo Schiff en 1864.⁴⁴

El mecanismo de reacción de formación de las iminas, ocurre a través de un ataque nucleofílico por parte de la amina primaria sobre el carbono del grupo carbonilo, realizando así la formación de una carbinolamina intermediaria, la cual posteriormente se deshidrata para generar el doble enlace C=N del grupo imino,⁴⁵ como se describe en la fig. 1.9.

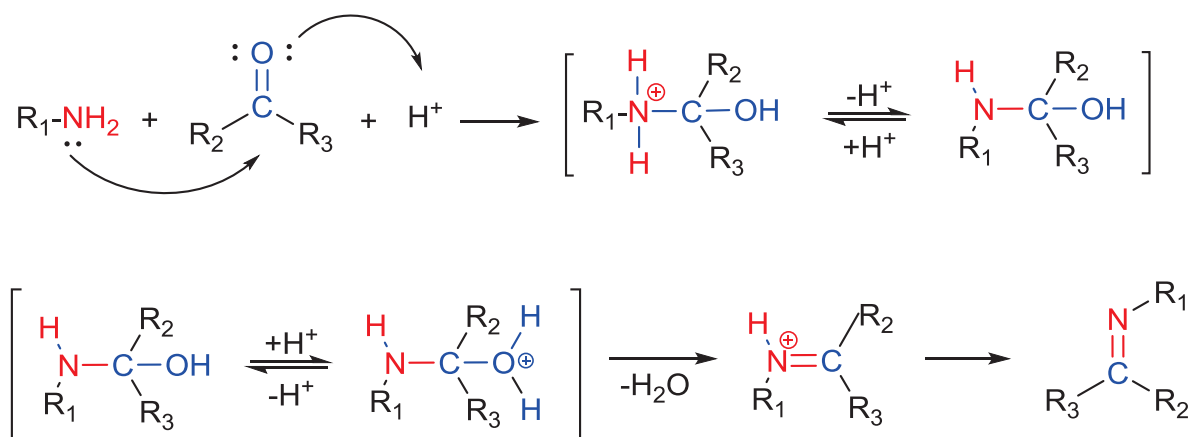


Fig. 1.9. Propuesta del mecanismo general de formación de las bases de Schiff.

En general, las síntesis de las bases de Schiff son cuantitativas, debido al carácter electrófilo del carbono del grupo carbonilo y a la naturaleza nucleofílica de las aminas primarias.⁴⁶

1.7.1. Clasificación y propiedades de las Bases de Schiff: compuestos tipo Salfen

Existen distintas formas de nombrar a las bases de Schiff, por ejemplo, si el grupo carbonilo utilizado para formar la imina proviene de un aldehído se le denomina aldimina al compuesto resultante, por otra parte, si el grupo carbonilo proviene de una cetona se le denomina cetimina.⁴⁷

No obstante las bases de Schiff se clasifican principalmente por el tipo de amina primaria utilizada para formarlas, por ejemplo, para formar la base de Schiff de tipo Salfen se utiliza la *orto*-fenilendiamina y dos equivalentes de hidroxialdehído,⁴⁸ como se observa en el esquema 1.1.



Esquema 1.1. Formación de la base de Schiff de tipo Salfen utilizadas en el presente trabajo.

Las bases de Schiff de tipo Salfen poseen un potencial sistema de coordinación tetradentado N_2O_2 , lo cual les hace excelentes huéspedes de múltiples iones metálicos para formar complejos de geometría cuadrada o incluso octaédricos, debido a que el sistema de coordinación permite la estabilización de centros metálicos con diferentes estados de oxidación.⁴⁹

1.7.2. Aplicaciones de los compuestos Salfen

Los compuestos de tipo Salfen son muy versátiles debido a la elevada variedad de sustituyentes que pueden poseer a través de un diseño sistemático y apropiado, lo cual permite una amplia modulación de las propiedades de estas iminas, teniendo así una extensa serie de aplicaciones, dependiendo del tipo de necesidades.⁵⁰

Por ejemplo, recientemente se han reportado que las bases de Schiff de tipo Salfen presentan actividad biológica, por lo que están siendo

evaluadas para el tratamiento del Alzheimer y diferentes tipos de Cáncer.⁵¹ También han mostrado una elevada actividad catalítica en una amplia variedad de reacciones orgánicas, por ejemplo en el desarrollo y perfección de polímeros,⁵² además del desarrollo de nuevos materiales.²⁹

Entre las aplicaciones más interesantes de estas bases de Schiff, sobresale su uso en el diseño y desarrollo de sensores, principalmente en la identificación de diversos iones, siendo evaluadas en métodos de detección como colorimetría y fluorescencia, debido a su elevada selectividad definida por el par doble de interacción N_2O_2 .⁵³

Por lo anterior se propone que las bases de Schiff de tipo Salfen en principio pueden ser utilizadas como ionóforos en plataformas de reconocimiento iónico, utilizadas como pinzas moleculares conmutables receptoras de diversos iones metálicos, siendo capaces de formar compuestos mono, bi y polinucleares con diversos metales, por lo que podrían utilizarse como componentes principales para sensores electroquímicos potenciométricos, en específico en los sistemas ESI, donde las bases de Schiff posiblemente permitan el reconocimiento iónico a través de la interacción con los analitos bajo análisis.

1.8. Polímeros

Los polímeros (del griego "poli": muchos y "meros": partes) son macromoléculas formadas a partir de unidades conectadas entre sí a través de enlaces covalentes de forma repetitiva, denominas monómeros.

La elevada complejidad estructural de los polímeros les permite desarrollar características notables como: una elevada elasticidad, una alta resistencia física y química, y una excelente maleabilidad, por lo que en la actualidad existen centenares de este tipo sustancias con diversas propiedades y aplicaciones.⁵⁴

Una de las principales formas de clasificación de estas macromoléculas es de acuerdo al tipo de monómero que las conforman. Si los polímeros están constituidos por monómeros idénticos se les denomina homopolímeros, en cambio si están constituidos por dos o más monómeros diferentes entre sí se les denomina copolímeros,⁵⁵ como se observa en la fig. 1.10.

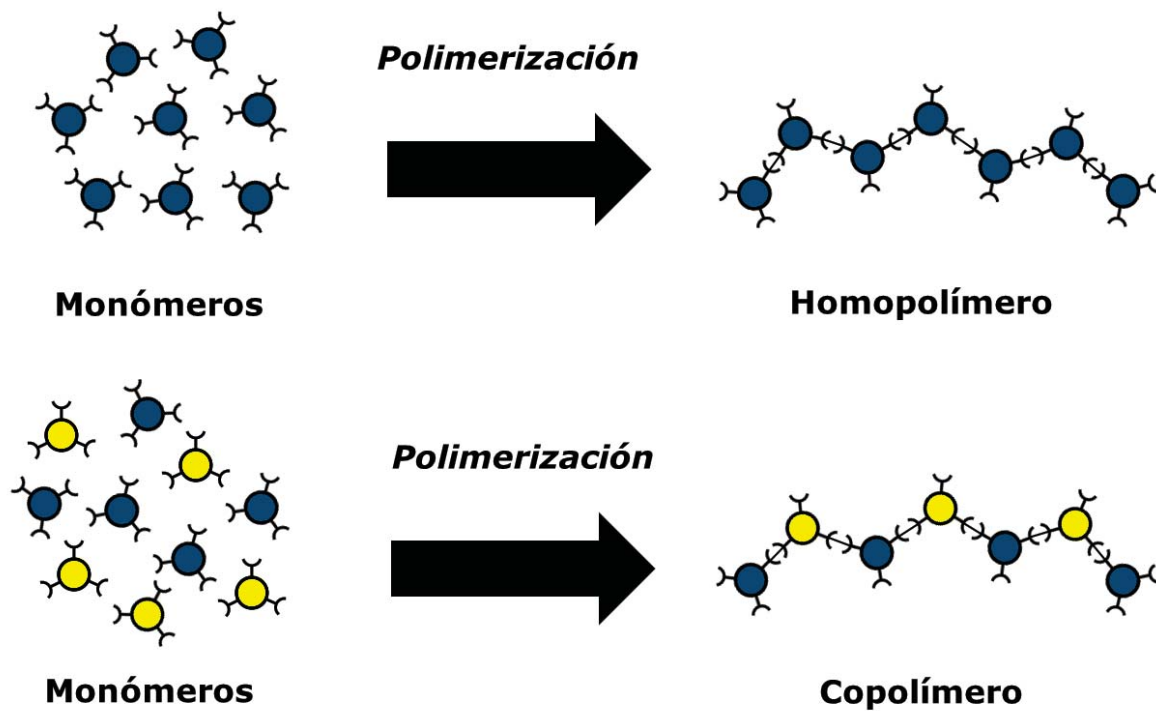


Fig. 1.10. Representación gráfica de la composición de homopolímeros y copolímeros.

Los polímeros también se pueden clasificar dependiendo del método de obtención (adición, condensación, ruptura de anillo) o por su origen (biopolímeros, polímeros sintéticos, etc.). Por ejemplo, si se elaboraron a través de fuentes naturales como el almidón o el algodón, son llamados biopolímeros. En cambio, si se elaboran íntegramente a partir de reacciones químicas controladas se les denominan polímeros sintéticos, como por ejemplo el PET (tereftalato de polietileno).⁵⁶

1.8.1. Polimerización por vía radicalaria

La polimerización es una reacción química que permite la unión de varios monómeros formando cadenas de múltiples eslabones, generando así unidades de elevado peso molecular con propiedades físicas y químicas distintas a los elementos de partida. La polimerización puede desarrollarse como una reacción en cadena o a través de diversas etapas y puede ser iniciada a partir de calor, radiación, energía electroquímica o mediante un catalizador.⁵⁷

En general el método de síntesis de polímeros más utilizado a nivel industrial es la polimerización vía radicalaria, debido a la amplia disponibilidad de monómeros que permiten realizar esta reacción y la consecuente extensa variedad de materiales que se pueden obtener. Además la ruta de síntesis es apreciablemente sencilla, ya que generalmente requiere condiciones suaves de reacción y exhibe una

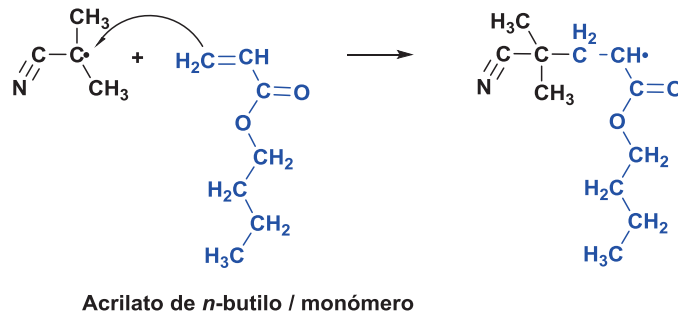
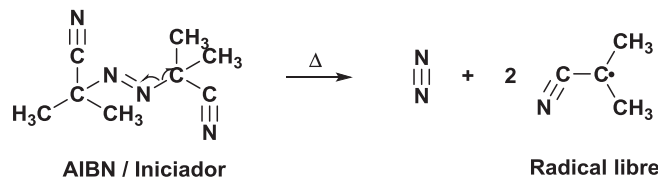
razonable tolerancia a impurezas.⁵⁸ El mecanismo de la polimerización vía radicalaria se conforma a través de tres etapas (Esquema 1.2):

La primer etapa es la **iniciación**, la cual se caracteriza por la formación de radicales libres a través de un agente iniciador, como puede ser el azobisisobutironitrilo (AIBN)⁵⁹, el cual a través de su descomposición permite la formación de los radicales libres, los cuales reaccionan con los monómeros en el medio. Esta etapa se le considera como el inicio de la formación de la cadena polimérica.

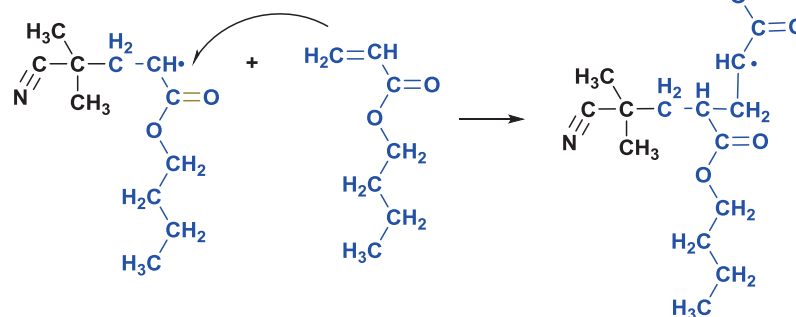
La segunda etapa es la **propagación**, en la cual la cadena polimérica aumenta de tamaño a través de la adición de los radicales libres formados a partir de los monómeros.

La tercera y última etapa, es la **terminación** en la cual se detiene el crecimiento de la cadena, generalmente se lleva a cabo utilizando un agente externo que permite la estabilización de los radicales libres finalizando así con la polimerización.⁴⁶

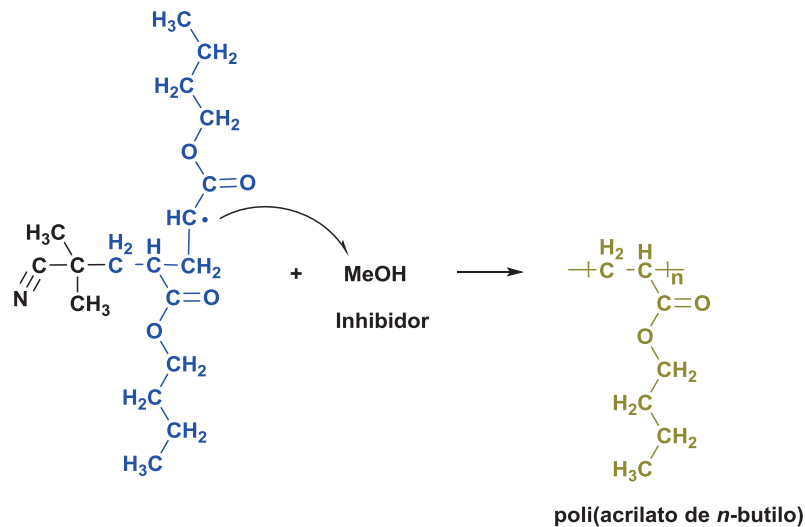
A) Iniciación



B) Propagación



C) Terminación



Esquema 1.2. Etapas de una polimerización por radicales libres para la formación de poli(acrilato de *n*-butilo): iniciación, propagación y terminación.

1.8.2. Aplicaciones de los polímeros

Los polímeros actualmente son un tema bajo intensa investigación con el objetivo de desarrollar materiales con múltiples aplicaciones. Por ejemplo, en fibras de carbono de alta resistencia con elevada conductividad eléctrica,⁶⁰ en materiales biodegradables acarreadores con posibles aplicaciones en intervenciones quirúrgicas,⁶¹ en microestructuras conductoras con aplicaciones en baterías portátiles,⁶² así como en nanoreactores en procesos catalíticos autocontrolables⁶³.

Entre estas múltiples aplicaciones de los polímeros sobresale el desarrollo, construcción y evaluación de sensores electroquímicos,⁶⁴ en específico sistemas de tipo ESI.⁶⁵ Estos sistemas ESI requieren del uso de una membrana polimérica que contenga al elemento de reconocimiento iónico o ionóforo, y que promueva su adhesión al sustrato que compone al sistema. Dependiendo del sustrato utilizado, de la naturaleza química del ionóforo y del tipo de sistema ESI que se pretenda desarrollar, será el tipo de polímero que se utilice para formar la membrana polimérica.⁶⁶

Los polímeros que habitualmente son más utilizados en la construcción de sistemas ESI son el policloruro de vinilo (PVC) y el poliuretano, cuya composición típica de la membrana polimérica es de 33% de polímero, 66 % de plastificantes y 1% del ionóforo,⁷ como se observa en la fig. 1.11.

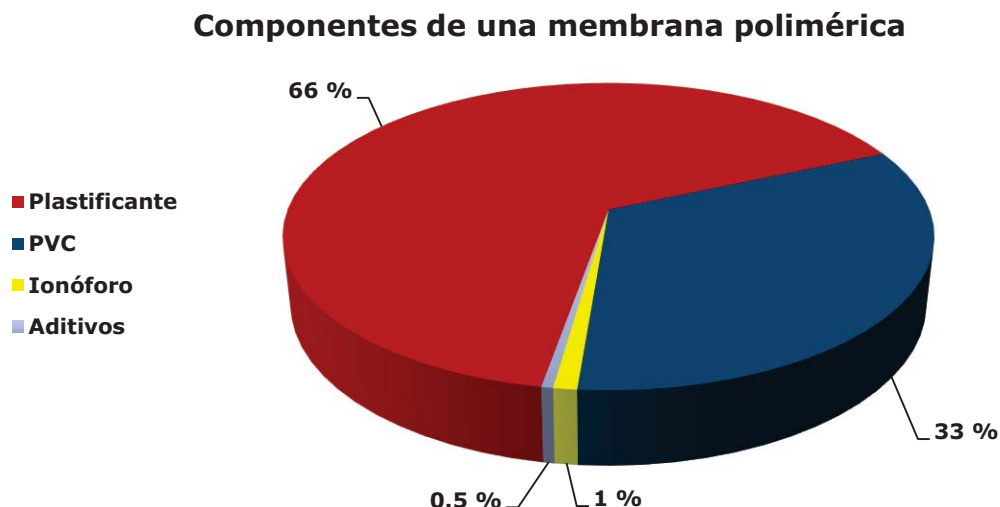


Fig. 1.11. Típica distribución de componentes en una membrana polimérica de PVC.

En este sentido, los plastificantes son sustancias compatibles con el polímero que actúan entre los monómeros disminuyendo la fuerza de atracción entre ellos modificando así la flexibilidad, elasticidad y procesabilidad del producto final.⁶⁷ Sin embargo el uso de plastificantes en polímeros que conforman membranas selectivas a iones conduce a la liberación de diferentes sustancias que provocan que el tiempo de vida de sistema ESI sea limitado.⁶⁸ Debido a esta elevada cantidad de plastificante los polímeros utilizados en sistemas ESI comerciales presentan limitaciones en la respuesta potenciométrica del sistema.

La eliminación de plastificante en la membrana selectiva a iones es una posibilidad recientemente estudiada a través de nuevas rutas de síntesis de polímeros.¹⁷ Entre ellas destacan las síntesis basadas en el monómero acrilato de *n*-butilo (**n-BA**), debido a que estos polímeros presentan auto-plastificación, poseen rendimientos alentadores y son

altamente resistentes, por lo que pueden utilizarse como membranas selectivas de iones en sistemas ESI.⁶⁹

1.9. Hipótesis y objetivos

Como hipótesis se plantea que es posible desarrollar ESI capaces de actuar como sensores potenciométricos basados en ITO como transductor, MSI basadas en **p-nBA** como polímero estructural de soporte y derivados de bases de Schiff como ionóforos hacia cationes o aniones selectos, en donde los derivados de las bases de Schiff puedan ser obtenidos a través de rutas de síntesis optimizadas.

El objetivo general del presente trabajo es demostrar la prueba del concepto de nuevos sistemas ESI basados en ITO como transductor nanoestructurado y MSI de tipo polimérico basadas en **p-nBA** conteniendo derivados de bases de Schiff de tipo Salfen, mediante su evaluación como electrodos de trabajo en potenciometría a corriente nula.

Para comprobar la hipótesis planteada, así como para el cumplimiento del objetivo general se tienen los objetivos particulares indicados a continuación.

- Realizar y optimizar la síntesis del compuesto 2-hidroxi-1-naftaldehído a través de la reacción de Reimer-Tiemann modificada.
- Realizar la síntesis y caracterización de bases de Schiff, **Salfen 1** y **Salfen 2**, derivadas de 2-hidroxi-1-naftaldehído y de salicilaldehído.

- Realizar la coordinación del catión metálico Zn^{2+} a las bases de Schiff previamente sintetizados para dar lugar a los compuestos **Zn-Salfen 1** y **Zn-Salfen 2**.
- Realizar la síntesis y caracterización del homopolímero **p-nBA** por vía radicalaria.
- Realizar la deposición de MSI en forma de películas delgadas, basadas en **p-nBA** y **Salfen 1-2/ Zn-Salfen 1-2** como ionóforos, electrodos comerciales de ITO, utilizando las técnicas DPR y DPI.
- Realizar la caracterización microscópica de los sistemas ESI desarrollados.
- Realizar la evaluación potenciométrica de los sistemas ESI desarrollados y determinar de los parámetros operacionales de funcionamiento.
- Determinar las condiciones operativas idóneas de los sistemas ESI desarrollados bajo condiciones experimentales adecuadas.

Capítulo 2. Desarrollo experimental

2.1. Materiales y equipos

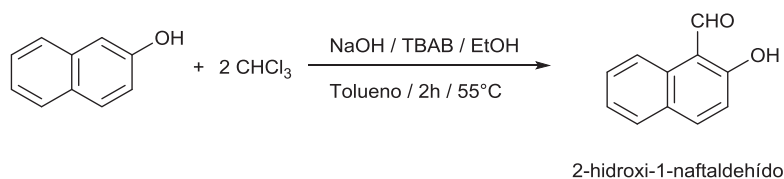
Los reactivos y disolventes utilizados fueron adquiridos de diferentes fuentes comerciales. Se utilizó ITO depositado sobre PET marca Sigma-Aldrich con resistencia superficial de 60Ω . El agua destilada y desionizada utilizada en las mediciones fue obtenida a través del desionizador Barnstead Nanopure marca Thermo Scientific. Se utilizó resina epóxica conductora con partículas de plata Circuitworks Conductive Epoxy modelo CW2400 marca Chemtronics y se utilizó la resina epóxica transparente marca Presto Epoxy.

Los experimentos de RMN de ^1H se llevaron a cabo en la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación y a la Industria (USAII-FQ) y realizaron en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear de 400 MHz modelo Unity INOVA marca Varian, los desplazamientos químicos fueron referidos al disolvente deuterado.

Las mediciones potenciométricas se realizaron con el multímetro digital multiparamétrico 5 ½-Digit Dual-Display Digital Multimeter modelo 2110 marca Keithley, utilizando como electrodo de referencia un electrodo de doble unión Inlab reference modelo 51343190 marca Mettler-Toledo cuyo sistema de referencia es $\text{KCl (3.5 M) | Ag | AgCl}$.

Las micrografías se tomaron utilizando el microscopio electrónico de barrido JSM-7610F Scanning Electron Microscope modelo 35CCF marca Oxford de la Facultad de Química de la UNAM.

2.2. Síntesis del 2-hidroxi-1-naftaldehído empleando la reacción Reimer-Tiemann modificada



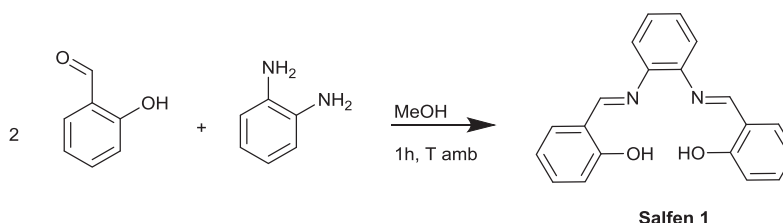
Esquema 2.1. Formación del 2-hidroxi-1-naftaldehído.

Se obtuvo el 2-hidroxi-1-naftaldehído realizando las modificaciones pertinentes al procedimiento descrito en la literatura.⁷⁰ Se pesaron 2.6 g (18 mmol) de 2-naftol y se disolvieron en 25 mL de NaOH al 40 % en agua. Se añadieron a la disolución 10 mg (0.03 mmol) de TBAB e inmediatamente se agregaron 3.2 mL (36 mmol) de CHCl₃ en 5 mL de tolueno/etanol (70:30). Se elevó la temperatura del sistema a 55 °C y se mantuvo en agitación constante durante 2 h. Se neutralizó el exceso de NaOH con una disolución acuosa de HCl al 5 % hasta pH neutro. Se extrajo la fase acuosa en 4 ocasiones con 15 mL de CHCl₃, se juntaron las fases orgánicas resultantes, se secaron con Na₂SO₄ anhidro y se procedió a evaporar el disolvente. Se obtuvo un sólido cristalino de color café-rojizo, con una masa de 2.5 g (13 mmol, 73 %). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.14 (d, 3H_{ar}, ³J_{H-H} = 9.1 Hz), 7.43 (ddd, 1H_{ar}, ³J_{H-H} = 8.1, 7.0, 1.1

Hz), 7.61 (ddd, 1H_{ar}, ²J_{H-H} = 8.5, 7.0, 1.4 Hz), 7.78 (m, 1H_{ar}), 7.97 (d, 1H_{ar}, ²J_{H-H} = 9.1 Hz), 8.34 (d, 1H_{ar}, ²J_{H-H} = 8.5 Hz), 10.80 (s, 1H, CHO), 13.15 (s, 1H, OH) ppm.

2.3. Síntesis de las bases de Schiff de tipo Salfen

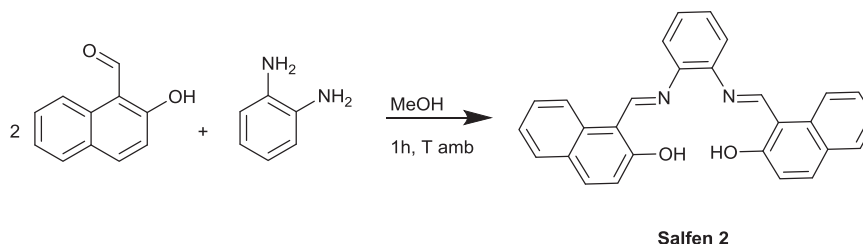
2.3.1. Síntesis del ligante derivado del salicilaldehído (**Salfen 1**)



Esquema 2.2. Formación de la Salfen 1.

La síntesis del compuesto **Salfen 1** se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.⁷¹ Se midieron 0.7 mL (6.3 mmol) de salicilaldehído y se disolvieron en 5 mL de EtOH. Se adicionaron gota a gota y bajo agitación 0.3 g (3.2 mmol) de *o*-fenilendiamina en 10 mL de EtOH sobre la disolución de salicilaldehído y se mantuvo la temperatura del sistema a temperatura ambiente durante 1 h. Se separó el sólido formado a través de una filtración al vacío, seguida de varios lavados con MeOH frío. El producto obtenido fue un sólido color naranja con una masa de 0.8 g (2.7 mmol, 85.9 %). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ = 6.92 (t, 2H_{ar}, ²J_{H-H} = 7.5 Hz), 7.05 (d, 2H_{ar}, ²J_{H-H} = 8.2 Hz), 7.24 (m, 2H_{ar}), 7.36 (m, 6H_{ar}), 8.64 (2H, s, CH=N), 13.01 (2H, s, OH) ppm.

2.3.2. Síntesis del ligante derivado del 2-hidroxi-1-naftaldehído (**Salfen 2**)

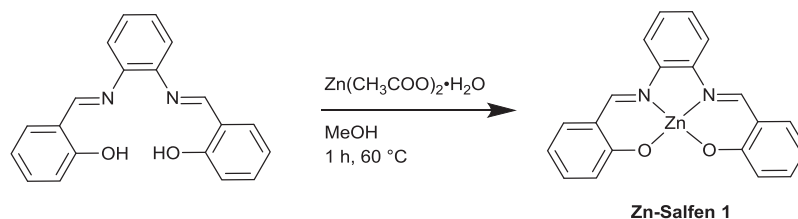


Esquema 2.3. Formación de la Salfen 2.

El compuesto **Salfen 2** se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura,⁷² utilizando como aldehído de partida el 2-hidroxi-1-naftaldehído sintetizado anteriormente. Se pesaron 0.5 g (2.9 mmol) de 2-hidroxi-1-naftaldehído y se midieron 0.14 g (1.3 mmol) de *o*-fenilendiamina. El producto que se obtuvo fue un precipitado color naranja intenso, con una masa de 0.5 g (1.2 mmol, 96 %). RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ = 7.09 (d, 2H_{ar}, ²J_{H-H} = 9.2 Hz), 7.27 (m, 2H_{ar}), 7.30 (m, 4H_{ar}), 7.43 (ddd, 2H_{ar}, ³J_{H-H} = 8.4, 6.9, 1.4 Hz), 7.64 (m, 2H_{ar}), 7.73 (d, 2H_{ar}, ²J_{H-H} = 9.2 Hz), 8.05 (d, 2H_{ar}, ²J_{H-H} = 8.5 Hz), 9.38 (s, 2H, CH=N), 14.92 (s, H, OH) ppm.

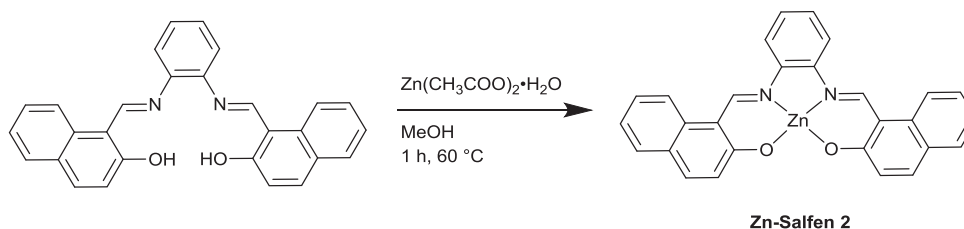
2.4. Coordinación de las bases de Schiff de tipo Salfen

2.4.1. Síntesis del complejo Zn-Salfen 1



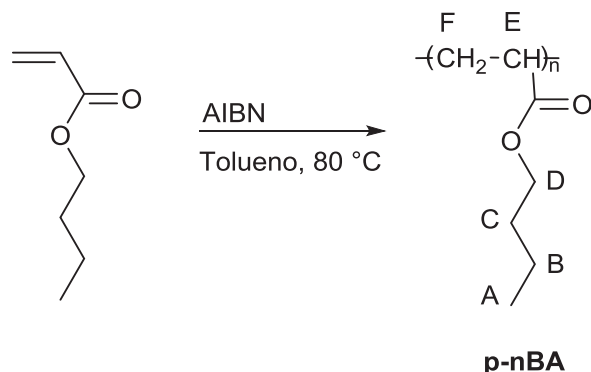
Esquema 2.4. Formación del complejo Zn-Salfen 1.

El complejo **Zn-Salfen 1** se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito en la literatura.⁷³ Se pesaron 0.2 g (0.62 mmol) de la **Salfen 1** y se disolvieron en 5 mL de MeOH. Se añadieron 0.2 g (0.86 mmol) de acetato de zinc hidratado en 5 mL MeOH sobre la de **Salfen 1**, bajo agitación y a temperatura ambiente se dejó reaccionar durante 24 h. Se separó el precipitado a través de una filtración al vacío y el sólido fue lavado con MeOH frío en varias ocasiones. El producto obtenido es un sólido amarillo con una masa de 0.2 g (0.56 mmol, 90 %). RMN ¹H (400 MHz, DMSO-[d₆]) δ = 6.49 (ddd, 2H_{ar}, ³J_{H-H} = 7.9, 6.8, 1.2 Hz), 6.69 (dd, 2H_{ar}, ³J_{H-H} = 8.6, 1.2 Hz), 7.22 (ddd, 2H_{ar}, ³J_{H-H} = 8.7, 6.8, 2.0 Hz), 7.38 (m, 4H_{ar}), 7.88 (m, 2H_{ar}), 8.99 (s, 2H, CH=N) ppm.

2.4.2. Síntesis del complejo **Zn-Salfen 2**Esquema 2.5. Formación del complejo **Zn-Salfen 2**.

El complejo **Zn-Salfen 2** se sintetizó siguiendo el procedimiento descrito para la síntesis de la **Zn-Salfen 1** tomando en cuenta que el ligante de partida fue la **Salfen 2**.⁷⁴ Se pesaron 0.1 g (0.54 mmol) de acetato de zinc hidratado y 0.2 g (0.46 mmol) de la **Salfen 2**, ambos por separado y se disolvieron en 10 mL de MeOH, se mantuvo bajo agitación a temperatura ambiente y se dejó reaccionar durante 24 h. Se separó el precipitado a través de una filtración al vacío y el sólido fue lavado con MeOH frío en varias ocasiones. El producto final obtenido es un sólido color naranja claro, con una masa de 0.2 g (0.42 mmol, 91 %). RMN ¹H (400 MHz, DMSO-[d₆]) δ = 6.98 (d, 2H_{ar}, ³J_{H-H} = 9.2 Hz), 7.21 (ddd, 2H_{ar}, ³J_{H-H} = 7.9, 7.0, 0.9 Hz), 7.37 (m, 2H_{ar}), 7.45 (ddd, 2H_{ar}, ³J_{H-H} = 8.5, 6.9, 1.5 Hz), 7.68 (dd, 2H_{ar}, ²J_{H-H} = 7.9, 1.5 Hz), 7.78 (d, 2H_{ar}, ³J_{H-H} = 9.2 Hz), 8.11 (m, 2H_{ar}), 8.42 (d, 2H_{ar}, ²J_{H-H} = 8.6 Hz), 9.79 (s, 2H, CH=N) ppm.

2.5. Síntesis del homopolímero del nBA (p-nBA)



Esquema 2.6. Síntesis del p-nBA.

Se realizó la síntesis del homopolímero del **nBA (p-nBA)** siguiendo el protocolo propuesto en la literatura.⁶⁹ Se midieron 10.0 mL (0.070 mol) de **nBA**, previamente purificados al hacerlos pasar por una columna de sílice para retirar el inhibidor y se disolvieron en 10 mL de tolueno. Se agregaron 10 mg de AIBN como iniciador y bajo agitación se elevó la temperatura del sistema a 80 °C durante 12 h.

Se adicionaron 30 mL de MeOH para detener la reacción y se procedió a evaporar el disolvente. Se obtuvo un líquido transparente, denso y viscoso con una masa de 8.5 g (92 %), se corroboró la identidad del homopolímero **p-nBA** a través de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ = 0.94 (t, 3H, A), 1.38 (m, 2H, B), 1.60 (m, 3H, C y F), 2.31 (m, 1H, F), 3.49 (m, 1H, E), 4.03 (m, 2H, D) ppm.

2.6. Preparación de las disoluciones madre p-nBA/ionóforo

Se prepararon distintas membranas selectivas de iones (MSI) utilizando el homopolímero **p-nBA** como membrana polimérica de soporte conteniendo a los compuestos **Salfen 1/2** y **Zn-Salfen 1/2** como ionóforos, partiendo de distintas disoluciones madre utilizando cloroformo como disolvente para su elaboración.

Las disoluciones madre correspondientes fueron preparadas de tal forma que la concentración del homopolímero **p-nBA** se mantuviera constante en 50 mg mL⁻¹. Dichas disoluciones contenían la cantidad necesaria de ionóforo en % m/m con respecto al homopolímero de acuerdo con las composiciones nominales que se muestra en la tabla 2.1. Alternativamente solo las disoluciones madre que utilizan como ionóforos a **Zn-Salfen 1/2**, fueron preparadas conteniendo bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como catión lipofílico.

Tabla 2.1. Composición de las membranas selectivas de iones.

Sistema	Ionóforo	% Ionóforo [m/m]*	% p-nBA [m/m]*	% CTAB [m/m]*
ESI - 1	---	0	100	0
ESI - 2	Salfen 1	2	98	0
ESI - 3	Salfen 1	4	96	0
ESI - 4	Salfen 2	2	98	0
ESI - 5	Zn-Salfen 1	2	96	2
ESI - 6	Zn-Salfen 1	4	92	2
ESI - 7	Zn-Salfen 2	2	96	2

*Se refiere a la composición nominal en las membranas.

2.7. Protocolo de preparación de los electrodos selectivos de iones

A continuación se describe el protocolo de preparación de los electrodos selectivos de iones (ESI). Se utilizaron electrodos planos de películas delgadas de ITO (130 nm de grosor nominal, 60 Ω de resistividad superficial) depositado sobre una película de tereftalato de polietileno (PET, cuyo grosor nominal es 127 μm), de forma que dichos electrodos actuasen a manera de transductores potenciométricos nanoestructurados. Sobre tales electrodos se llevó a cabo la deposición de las disoluciones madre homopolímero **p-nBA**/ionóforo descritas en el apartado 2.6, empleando las técnicas de deposición por rotación (DPR) y deposición por inmersión (DPI).

De manera típica para el caso del método DPR, se fijó un electrodo de ITO de 3.0 cm x 2.0 cm en un dispositivo rotatorio, dejando al descubierto el lado conductor del electrodo. En seguida se esparcieron 50.0 μL de la disolución madre **p-nBA**/ionóforo elegida a depositar y se sometió el sistema a rotación constante siguiendo las recomendaciones de la literatura.⁷⁵ Una vez depositada la membrana se obtuvieron electrodos de dimensiones estándar de 1.0 cm x 0.5 cm mediante corte con navaja de acero.

En el caso del método de DPI, se sumergió un electrodo de ITO de dimensiones estándar de 1.0 cm x 0.5 cm dentro de la respectiva disolución madre **p-nBA**/ionóforo elegida a depositarse, asegurando que

el ángulo de inmersión fuese de 90°, con un área de exposición de 0.5 cm² y la rapidez con la cual la placa fue sumergida/elevada fuese de aproximadamente 2 cm/s.

Independientemente del método de deposición, cada sistema nanoestructurado compuesto por la MSI ya depositada se sometió a secado a temperatura ambiente durante 48 h. Posteriormente, se fijó un cable de cobre de 3 cm de largo sobre la cara conductora de ITO sin recubrir, empleando para ello resina epóxica de plata conductora comercial a manera de soldadura y el sistema se sometió a secado a temperatura ambiente durante 24 h.

Finalmente la sección del sistema nanoestructurado sin membrana selectiva de iones se recubrió con resina epóxica (no conductora) y se sometió a secado a temperatura ambiente durante 1 h (ver fig. 2.1). De esta forma se obtuvo cada sistema ESI que posteriormente fue evaluado potenciométricamente como se describe en el apartado 2.9.

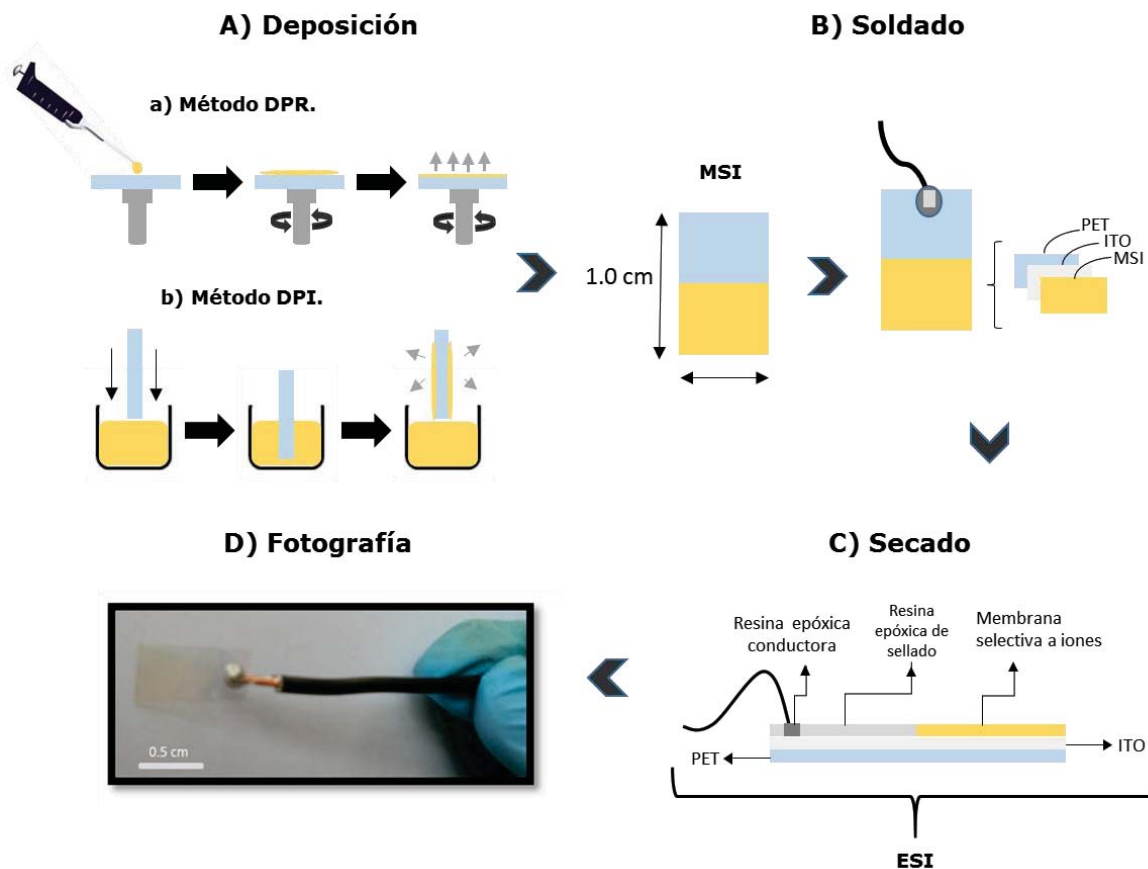


Fig. 2.1. Esquema de preparación de los electrodos selectivos de iones (ESI). A) Deposición de la membrana selectiva de iones por el método de rotación o por inmersión para formar el ESI. B) Establecimiento del área activa del ESI y soldado con el cable conector a la sección de ITO conductora. C) Secado a temperatura ambiente después del sellado del ESI. D) Fotografía de un ESI terminado.

2.8. Caracterización de los electrodos selectivos de iones

Se realizó el análisis topográfico de los sistemas ESI por medio de micrografías de alta resolución utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM), examinando secciones representativas de 0.1 cm x 0.5 cm de los sistemas ESI preparados a través del protocolo descrito en el apartado 2.7.

Se analizaron los sistemas ESI-1 y ESI-2 preparados por DPR y DPI para observar el perfil topográfico de la superficie activa de las membranas poliméricas selectivas a iones en estado sólido. Antes de ser analizadas, las muestras se recubrieron con grafito y el voltaje utilizado durante el análisis fue de 13 kV, siguiendo las recomendaciones de la literatura.⁷⁶

2.9. Evaluación de los parámetros operacionales de los sistemas ESI como sensores potenciométricos nanoestructurados

Se realizó la evaluación potenciométrica de los sistemas ESI preparados de acuerdo con el protocolo descrito en el apartado 2.7. De forma general se utilizaron 20.0 mL de una disolución acuosa de KNO_3 20 mM (fuerza iónica 0.02 mol L^{-1}), a manera de electrolito soporte en cada celda electroquímica empleada, utilizando como electrodos de trabajo cada sistema ESI desarrollado de acuerdo con las composiciones descritas en el apartado 2.4 y con los protocolos mencionados en el apartado 2.5.

Los sistemas se evaluaron potenciométricamente utilizando un multímetro digital multiparamétrico ($R = 2 \cdot 10^7 \Omega$) en modalidad de medición de fuerza electromotriz (FEM) y un arreglo de circuito abierto de dos terminales.

En la terminal del ánodo se conectó un electrodo de referencia de doble unión apropiado (Ag|AgCl o de calomel saturado) y en la terminal del cátodo se conectó el respectivo sistema ESI bajo evaluación (fig. 2.2). Las mediciones de FEM se recopilaron automáticamente utilizando una interfaz compatible con hoja de cálculo, en función del tiempo a temperatura constante de 25 °C.

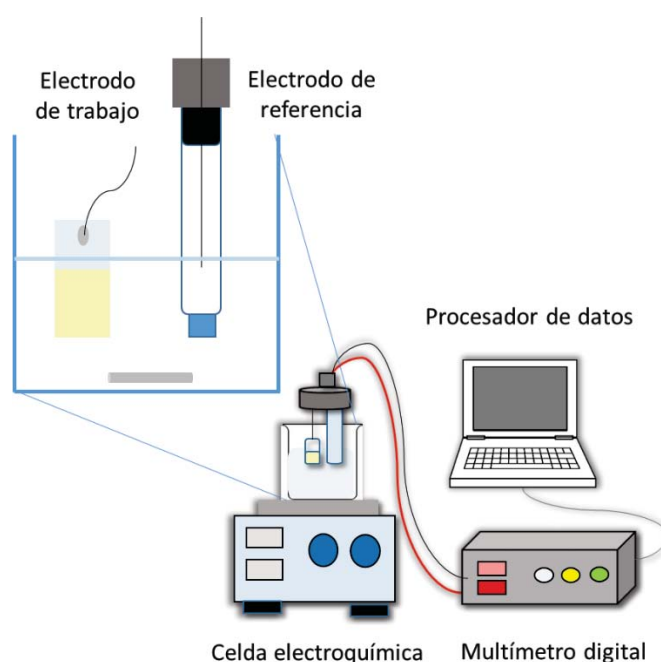


Figura 2.2. Montaje de la celda electroquímica empleado para realizar las mediciones al utilizar un ESI como electrodo de trabajo y un electrodo de referencia apropiado.

2.9.1. Estudio de la estabilización de la señal potenciométrica en ausencia de analito

Se realizó la medición de los cambios en FEM en función del tiempo empleando como electrodos de trabajo los sistemas ESI-1 y ESI-2 para determinar el tiempo de estabilización de la FEM una vez que el sensor ha sido sumergido en la disolución de electrolito soporte. Ambos sistemas evaluados se obtuvieron a través del método de DPR como marco de referencia exploratoria preliminar.

2.9.2. Estudio del efecto del método de deposición sobre la respuesta potenciométrica

Se realizó la medición de los cambios en FEM en función del tiempo empleando como electrodo de trabajo los sistemas ESI-2 y ESI-3 utilizando como analito de evaluación Zn^{2+} en un intervalo de actividades de 10^{-9} mol L⁻¹ a 10^{-2} mol L⁻¹. Para ello se realizaron adiciones sucesivas incrementales del analito a partir de una disolución de $Zn(NO_3)_2$ 1.0 M, esperando entre cada adición el tiempo necesario hasta que la respuesta obtenida se estabilizase.

Este análisis exploratorio se llevó a cabo con ambos sistemas mencionados, obtenidos tanto por el método DPR como por el método DPI, con el objetivo de determinar el método que proporcionase resultados más promisorios y de esta forma elegir el procedimiento

estándar de preparación de los sistemas ESI para realizar el análisis potenciométrico de las siguientes evaluaciones.

2.9.3. Estudio de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia Zn^{2+}

Empleando como electrodos de trabajo los sistemas ESI-2, ESI-3 y ESI-4 obtenidos por el método DPR, se realizó la medición de los cambios en FEM en función del tiempo utilizando como analito al Zn^{2+} en el intervalo de actividades de 10^{-9} mol L⁻¹ a 10^{-2} mol L⁻¹. Para ello, se realizaron adiciones sucesivas incrementales del analito a partir de una disolución de $Zn(NO_3)_2$ 1.0 M, esperando entre cada adición el tiempo necesario hasta que la respuesta obtenida se estabilizase. Este estudio permitió obtener los siguientes parámetros operacionales cronodependientes: tiempo de respuesta y estabilidad de respuesta. Asimismo, el análisis de los cambios en FEM en función del logaritmo de concentración de analito permitió obtener los parámetros operacionales siguientes: sensibilidad, tiempo de respuesta, límite de detección inferior e intervalo dinámico.

Antes de realizar cada análisis potenciométrico, los diversos electrodos de cada sistema empleado fueron sometidos a un tratamiento previo de pre-acondicionamiento. Las series de electrodos de cada sistema evaluado fueron previamente mantenidas en incubación durante 12 h en disoluciones de Zn^{2+} de tres diferentes concentraciones 10^{-6} mol

L^{-1} , $10^{-4.5}$ mol L^{-1} y 10^{-3} mol L^{-1} , con el objetivo de determinar las condiciones de pre-acondicionamiento que aportasen resultados más promisorios y de esta forma determinar las condiciones operativas idóneas para llevar a cabo el análisis potenciométrico con cada sistema de ESI desarrollado.

2.9.4. Estudio del efecto de pH sobre la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia Zn^{2+}

Empleando como electrodo de trabajo el sistema ESI-2 obtenido por el método DPR, se realizó la medición de los cambios en FEM en función del tiempo utilizando como analito al Zn^{2+} en el intervalo de actividades de 10^{-9} mol L^{-1} a 10^{-2} mol L^{-1} . Para ello se realizaron adiciones sucesivas incrementales del analito a partir de una disolución de $Zn(NO_3)_2$ 1.0 M, esperando entre cada adición el tiempo necesario hasta que la respuesta obtenida se estabilizase.

Durante el presente estudio, el pH de la disolución en la celda electroquímica se tamponó a 6.9 y 5.9 empleando para ello disoluciones tampón de fosfatos que además contenían el mismo electrolito soporte usado en los análisis anteriores. La disolución tampón de pH 6.9 fue preparada utilizando NaH_2PO_4 4.9 mM y Na_2HPO_4 2.9 mM (fuerza iónica 0.01 mol L^{-1}) Por otro lado, la disolución tampón de pH 5.9 fue preparada empleando NaH_2PO_4 50 mM y Na_2HPO_4 2.9 mM (fuerza iónica 0.01 mol L^{-1}). Una vez llevadas a cabo las mediciones potenciométricas con cada

sistema evaluado, los resultados obtenidos permitieron determinar el pH idóneo para llevar a cabo el análisis potenciométrico con cada sistema de ESI.

De forma similar que en el apartado 2.9.3 los ESI fueron sometidos a un tratamiento de pre-acondicionamiento, manteniendo bajo incubación durante 16 h en disoluciones de Zn^{2+} de tres diferentes concentraciones 10^{-6} M, $10^{-4.5}$ M y 10^{-3} M con el pH tamponado en 6.9 y 5.9, para determinar así las condiciones de pre-acondicionamiento a un valor fijo de pH que aportasen resultados más promisorios para el análisis potenciométrico de los ESI.

2.9.5. Estudio de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia SO_4^{2-}

Empleando como electrodo de trabajo los sistemas ESI-5, ESI-6 y ESI-7, obtenidos por el método DPR, se realizó la medición de los cambios en FEM utilizando como analito al SO_4^{2-} en el intervalo de actividades de 10^{-9} mol L⁻¹ a 10^{-2} mol L⁻¹. Para ello se realizaron adiciones incrementales sucesivas del analito a partir de una disolución de K_2SO_4 1.0 M, esperando entre cada adición el tiempo necesario hasta que la respuesta obtenida se estabilizase. El pH de la disolución de electrolito soporte fue tamponado a 7.02 utilizando una disolución tampón de fosfatos NaH_2PO_4 4.1 mM y Na_2HPO_4 2.9 mM. Este estudio permitió obtener los siguientes parámetros operacionales cronodependientes: tiempo de respuesta y estabilidad de

respuesta. Asimismo, el análisis de los cambios en FEM en función del logaritmo de concentración de analito permitió obtener los parámetros operacionales siguientes: sensibilidad, tiempo de respuesta, límite de detección inferior e intervalo dinámico.

Antes de realizar cada análisis potenciométrico, los diversos electrodos de cada sistema ESI empleado fueron sometidos a un tratamiento previo de pre-acondicionamiento. Las series de electrodos de cada sistema ESI evaluado fueron previamente mantenidas en incubación durante 18 h en disoluciones de SO_4^{2-} de tres distintas concentraciones 10^{-6} M, $10^{-4.5}$ M y 10^{-3} M, con el objetivo de determinar las condiciones de pre-acondicionamiento que aportasen resultados más promisorios y así determinar las condiciones operativas idóneas para llevar a cabo el análisis potenciométrico con cada sistema de ESI desarrollado.

Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1. Síntesis del 2-hidroxi-1-naftaldehído empleando la reacción Reimer-Tiemann modificada

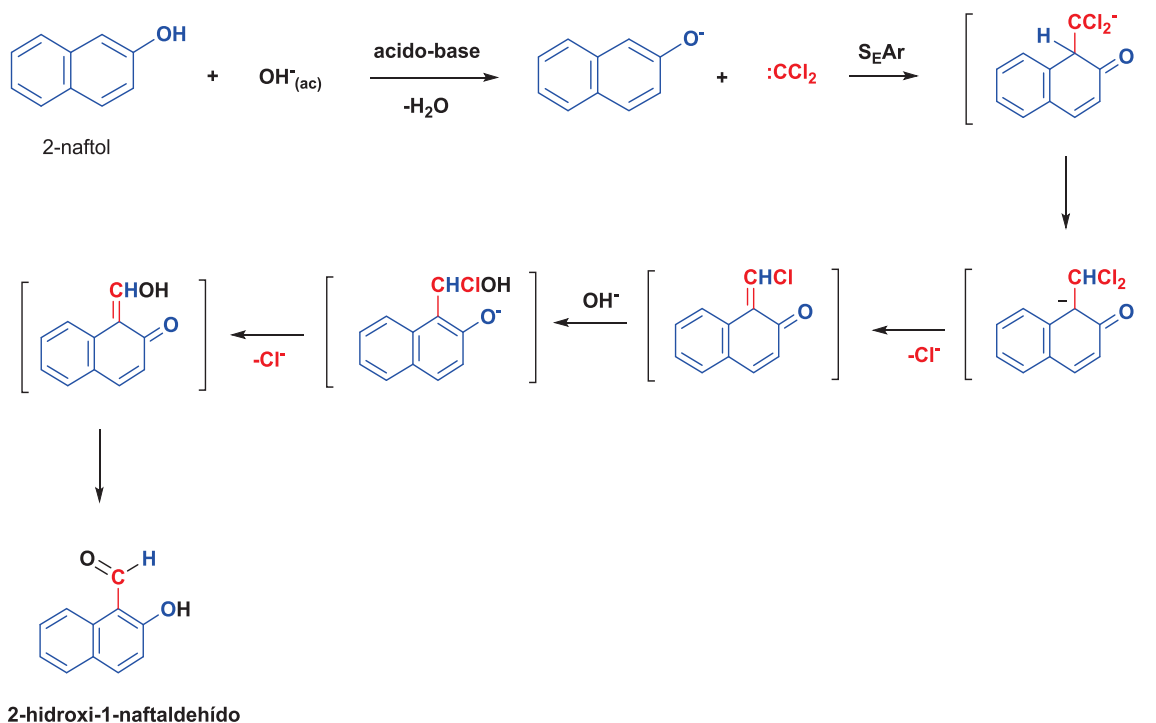
La síntesis del compuesto 2-hidroxi-1-naftaldehído fue llevada a cabo mediante la reacción de Reimer-Tiemann modificada,⁷⁰ la cual es una reacción bifásica que se propone se lleva a cabo mediante el mecanismo descrito en el esquema 3.1. En primera instancia se realiza la formación de un diclorocarbeno, el cual por medio de una S_EAr sustituye a un protón del sistema aromático.

En el caso del presente trabajo, se utilizó como producto de partida el 2-naftol, conformado por dos anillos aromáticos fusionado derivados del naftaleno. En particular para éste reactivo, la S_EAr ocurrirá preferentemente en la posición 1, debido a que en esta posición se generan una mayor cantidad de posibles estructuras resonantes con intermediarios que conservan la aromaticidad en uno de los anillos, comparadas con los intermediarios que se forman en la posición 3,⁷⁷ como se observa en el esquema 3.2. Es por ello que se obtiene mayoritariamente como producto de sustitución el 2-hidroxi-1-naftaldehído. La identidad del producto obtenido fue corroborada mediante RMN de ¹H (ver *Apéndice*).

A) Formación del diclorocarbeno.

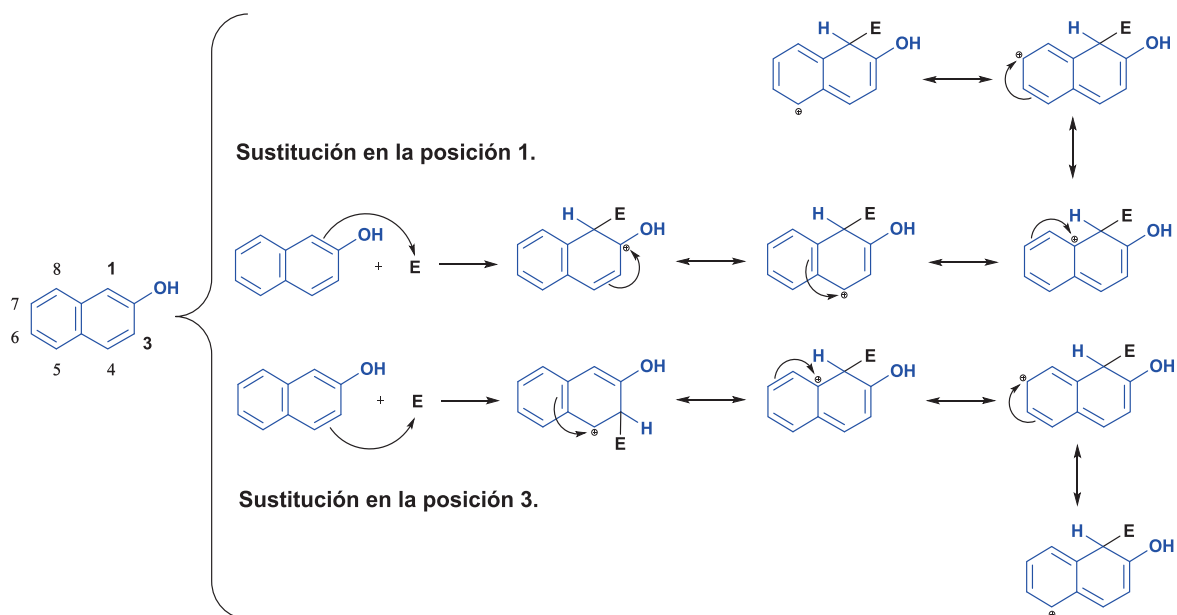


B) S_EAr en la posición 1 del 2-naftol.



Esquema 3.1. Propuesta del mecanismo de reacción para la obtención del 2-hidroxi-1-naftaldehído a través de la reacción Reimer-Tiemann modificada. A) Formación del diclorocarbeno a partir de cloroformo. B) S_EAr en el 2-naftol desprotonado utilizando al diclorocarbeno como electrófilo.

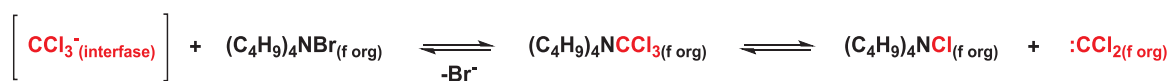
Se observa que el rendimiento del producto aislado es mayor al 70 %, ello sin hacer uso de un gran exceso de CHCl₃ para la obtención del diclorocarbeno, además de que el tiempo de reacción es menor comparado con la Reimer-Tiemann clásica.⁷⁸



Esquema 3.2. Posibles estructuras resonantes del 2-naftol en una S_EAr en la posición 1 y 3 del anillo aromático.

Esta elevada cuantitatividad de la reacción es debida a que se ha disminuido la hidrólisis del diclorocarbeno en la fase acuosa básica al utilizar al TBAB como agente de transferencia de fase. Es de destacar que la cantidad de TBAB empleado es 10^3 veces menor que la del reactivo limitante, que en este caso es el 2-naftol, por lo que a tal concentración puede considerarse como catalizador de la reacción.

Se propone que el TBAB actúa a través del mecanismo descrito en el esquema 3.3, promoviendo así la formación del diclorocarbeno directamente en la fase orgánica. Además el TBAB al no ser consumido en la reacción puede realizar la función de transporte del diclorocarbeno de forma reiterada, impulsando así la formación del 2-hidroxi-1-naftaldehído en la zona de la interfase.⁸⁴



Esquema 3.3. Propuesta del mecanismo a través del cual el TBAB evita la hidrólisis del diclorocarbeno al promover su generación en la fase orgánica.

3.2. Síntesis de las bases de Schiff de tipo Salfen

Se realizó la síntesis de los compuestos **Salfen 1** y **Salfen 2** a través de una condensación amino-carbonilo con rendimientos altos en síntesis orgánica, (superiores al 85 %).

A través de los respectivos espectros de RMN de ^1H (ver *Apéndice*) se comprobó la identidad de cada base de Schiff, donde las señales permiten corroborar la identidad de los compuestos **Salfen 1** y **Salfen 2**.

Los compuestos **Salfen 1** y **Salfen 2** poseen en su estructura un potencial sistema de coordinación tetradentado N_2O_2 . El cual permite utilizarlos como potenciales ionóforos en el reconocimiento de diferentes cationes, como por ejemplo el Zn^{2+} .

El hecho de que estas bases de Schiff puedan obtenerse a través de una ruta de síntesis sencilla y con una elevada cuantitatividad favorece el objetivo de utilizarlas como elementos de reconocimiento iónico, accesibles, funcionales y de bajo costo.

3.3. Coordinación de las bases de Schiff de tipo Salfen

En la obtención de los compuestos de coordinación con Zn^{2+} , **Zn-Salfen 1** y **Zn-Salfen 2**, se observa que los rendimientos obtenidos también son elevados (mayores al 90 %). Durante la síntesis el producto obtenido precipita en el medio de reacción, por lo que se favorece la cuantitatividad de la misma.

Se corroboró la identidad de cada producto obtenido a través del espectro de RMN de 1H (ver *Apéndice*), en el cual se observa que las señales están relacionadas con la naturaleza de los compuestos **Zn-Salfen 1** y **Zn-Salfen 2**.

De igual forma que los compuestos **Salfen 1** y **Salfen 2**, estos compuestos **Zn-Salfen 1** y **Zn-Salfen 2**, fueron evaluados como potenciales ionóforos en el reconocimiento de diferentes aniones, como por ejemplo Zn^{2+} y SO_4^{2-} , en el apartado 3.8 del presente capítulo.

3.4. Síntesis del homopolímero del nBA (p-nBA)

Se realizó la síntesis del homopolímero **p-nBA** empleando una polimerización radicalaria obteniendo un rendimiento elevado (superior al 80 %). El espectro de RMN de 1H (ver *Apéndice*) permite corroborar la identidad del homopolímero.

El homopolímero **p-nBA** se utilizó como membrana polimérica de soporte que permite realizar el ensamblaje de bloques constructores

funcionales o ionóforos dentro de la misma, este objetivo de aplicación está favorecido por una ruta de síntesis sencilla y de bajo costo, debido a la elevada cuantitatividad que presenta el procedimiento total.

Cabe señalar que la síntesis del homopolímero **p-nBA** se llevó a cabo en ausencia de plastificantes, con lo cual se espera que la composición de la membrana polimérica se mantenga constante y su tiempo de vida sea mayor, debido a que las cadenas que componen al polímero no presentan interacciones con moléculas de plastificantes.

Se observa también que el homopolímero **p-nBA** manifiesta una elevada viscosidad, lo cual promueve una adecuada adhesión al ITO, el material nanoestructurado utilizado posteriormente como transductor en la formación de electrodos. Esta elevada viscosidad provoca además una alta afinidad sobre los bloques constructores de funcionales de tipo Salfen a utilizar.

3.5. Preparación de membranas selectivas a iones p-nBA/ionóforo

Se prepararon las membranas selectivas a iones (MSI) basadas en el homopolímero **p-nBa** como membrana polimérica de soporte y utilizando a los ionóforos **Salfen 1**, **Salfen 2**, **Zn-Salfen 1** y **Zn-Salfen 2** de acuerdo con las composiciones descritas en la tabla 2.1 del apartado 2.5 en el capítulo *Desarrollo experimental*.

El intervalo de composición de ionóforo en peso seco con respecto a la matriz sólida polimérica se eligió en valores nominales de 0 % m/m,

2 % m/m y 4% m/m, debido a que a dichas concentraciones se ha reportado una fuga mínima de ionóforo hacia el seno de las disoluciones analizadas.¹⁷

Se eligió como disolvente al cloroformo debido a que el homopolímero **p-nBA** y los ionóforos de tipo Salfen previamente sintetizados son solubles en él. Ello permitió la dispersión homogénea de ambos componentes en las disoluciones madre y facilitó su deposición sobre los electrodos de ITO a recubrir con las correspondientes MSI. Adicionalmente el cloroformo no disuelve al ITO nanoestructurado depositado sobre las placas de PET y presenta una rápida evaporación, lo cual facilitó en su momento la deposición de las MSI sobre los electrodos de ITO mediante procedimiento por vía líquida y secado posterior.

3.6. Protocolo de preparación de los electrodos selectivos de iones

Se realizó la deposición de las membranas selectivas a iones (MSI) sobre los electrodos de ITO a partir de las disoluciones madre, utilizando los métodos DPR y DPI, descritos en la fig. 2.1 del apartado 2.9 en el capítulo *Desarrollo experimental*, para formar así diversos sistemas de electrodos selectivos de iones (ESI).

Por inspección visual de la fotografía mostrada en el panel A de la fig. 3.1 se observó que el método DPR permitió depositar MSI de apariencia más delgada que el método DPI. En este sentido, la intensidad

del color de las membranas obtenidas por el método DPR fue menor en comparación con el color de las membranas obtenidas por el método DPI.

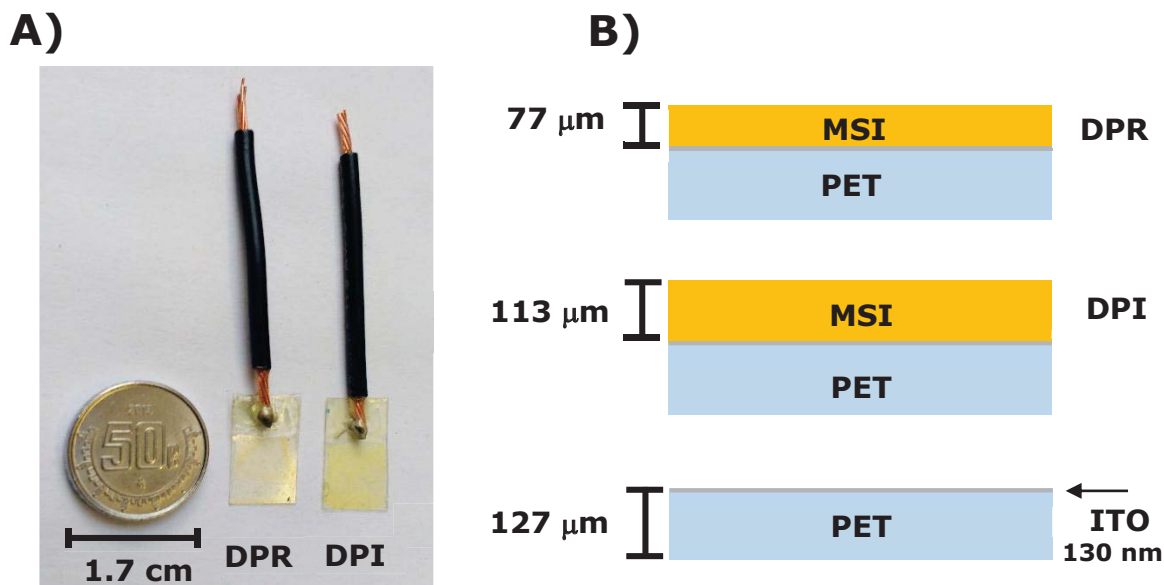


Fig. 3.1. A) Fotografía de los ESI formados por el método DPR y el método DPI. B) Promedio de las mediciones del grosor de las membranas poliméricas depositadas por los métodos DPR y DPI.

Cabe mencionar que la relación existente entre la intensidad de coloración de las membranas transparentes con idénticas composiciones y el grosor que presentan, es la misma relación que guardan la absorbancia óptica y la longitud de paso óptico en la ley de Lambert-Beer.¹⁵ Lo anterior se corroboró a través de la medición del grosor de las MSI depositadas sobre el ITO, utilizando para ello un Vernier. En el panel B de la fig. 3.1 se muestra un esquema con el valor promedio del grosor de las MSI en función del método de deposición (ver *Apéndice*). De los resultados puede observarse que, en concordancia con lo discutido anteriormente, el método DPR permite obtener MSI 30 % más delgadas

que el método DPI, facilitando la deposición de las membranas con un grosor de 77 μm , mientras que el método DPR permite la deposición de membranas de únicamente 113 μm de grosor.

Posteriormente en el apartado 3.8.2 del presente capítulo se discutirá el efecto del grosor de las MSI depositadas por los métodos de DPR y DPI, para determinar el método de deposición más adecuado para la preparación de los sistemas ESI. Cabe destacar que independientemente del método de deposición elegido, DPR o DPI, ambos métodos demostraron ser flexibles, debido a que las condiciones experimentales de deposición pudieron ser fácilmente moduladas. Adicionalmente, ambos métodos no requirieron de una extensa serie de pasos para realizar la deposición, demostrando así que la preparación de las MSI pudo ser realizada por una serie de pasos viables en el laboratorio, sin representar un reto experimental mayor.

3.7. Caracterización de los electrodos selectivos de iones

Se utilizó la técnica de SEM para caracterizar la topografía de las MSI generadas por los métodos DPR y DPI. En específico se utilizaron los sistemas ESI con 0 % m/m y 2 % m/m de ionóforo respectivamente, como ejemplos representativos en cada método de deposición, brindando las micrografías electrónicas de barrido expuestas en la fig. 3.2, que permitieron observar el relieve de la superficie de las membranas depositadas sobre ITO.

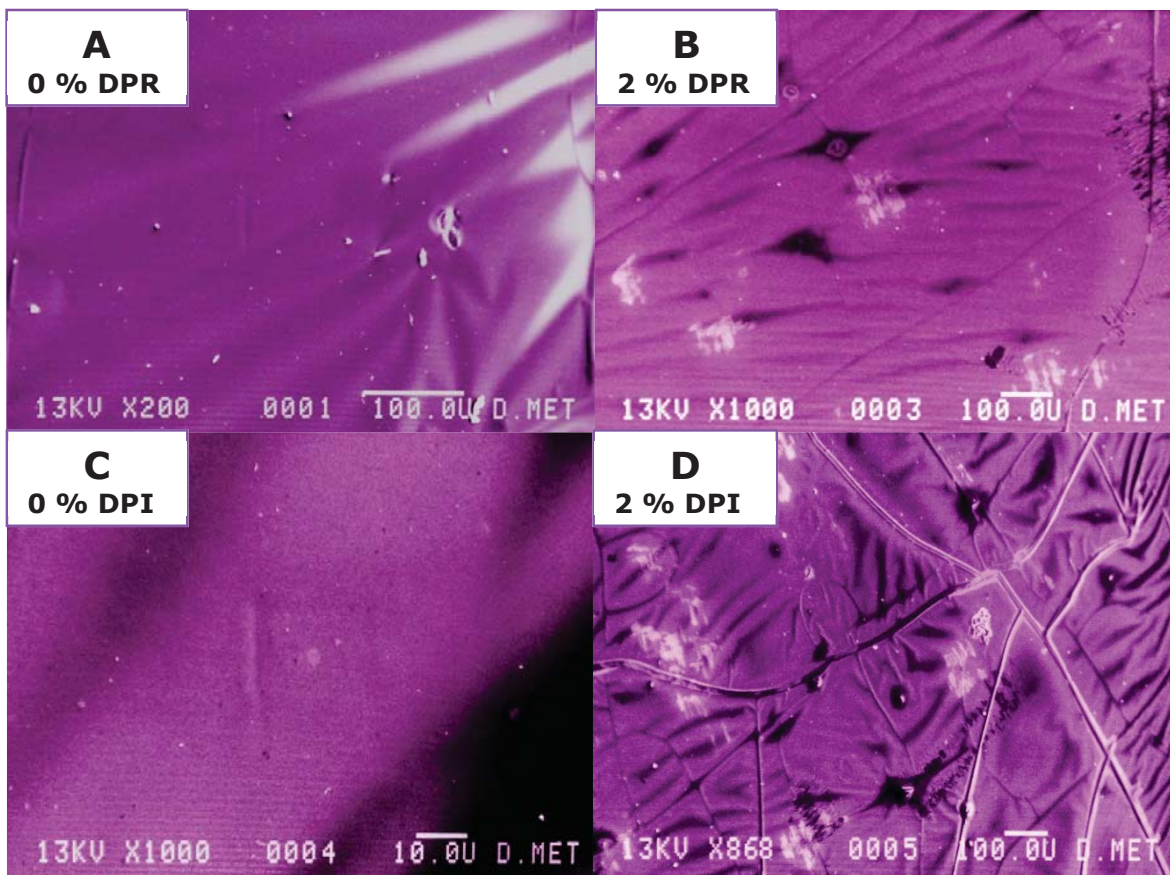


Figura 3.2. Micrografías electrónicas de barrido de los sistemas ESI. A) ESI 0 % m/m de Salfen 1 por DPR. B) ESI 2 % m/m de Salfen 1 por DPR. C) ESI 0 % m/m de Salfen 1 por DPI. D) ESI 2 % m/m de Salfen 1 por DPI.

En los paneles A y B de la fig. 3.2 se observan las micrografías de las membranas poliméricas obtenidas por el método de DPR, mientras que en los paneles C y D se muestran las micrografías obtenidas por el método DPI. Los paneles A y C, corresponden a las micrografías de membranas con una composición de 0 % m/m de ionóforo, por lo que solo estuvieron compuestas por el homopolímero **p-nBA**. Por otro lado, los paneles B y D corresponden a micrografías de MSI con un 2 % m/m del ionóforo **Salfen 1**, resulta interesante que estas membranas con

ionóforo mostraron regiones irregulares, lo cual es atribuido a la influencia ejercida por la **Salfen 1** en la composición de la membrana polimérica. De manera general, se puede inferir que las membranas poliméricas depositadas por el método de DPR poseen un relieve superficial más homogéneo en comparación con el relieve que exhiben las membranas producidas por el método DPI.

3.8. Evaluación de los parámetros operacionales de los sistemas ESI como sensores potenciométricos nanoestructurados

A continuación se analizan los resultados de las evaluaciones operativas de los sistemas ESI empleados como sensores potenciométricos nanoestructurados, para determinar los distintos parámetros operacionales en función de la composición de las MSI: estabilidad, tiempo de respuesta, límite de detección, sensibilidad, intervalo dinámico, robustez como función de pH y aplicabilidad de los sistemas en función del tipo de ion analito (catión o anión). Los sistemas ESI utilizados fueron preparados de acuerdo con las composiciones descritas en el apartado 2.5 y con los protocolos mencionados en el apartado 2.6 en el capítulo *Desarrollo experimental*.

3.8.1. Estudio de la estabilización de la señal potenciométrica en ausencia de analito

Se realizó el análisis exploratorio del tiempo de estabilización de la señal potenciométrica del sistema ESI con una composición de 0 % m/m

de ionóforo, para determinar así el tiempo mínimo necesario por estos sistemas para alcanzar una señal base sin deriva en el medio acuoso. En la fig. 3.3 se muestra como ejemplo un gráfico típico de la fuerza electromotriz (FEM), en función del tiempo tras la inmersión del sistema ESI dentro de la celda electroquímica, en cuyo caso, el método de preparación utilizado fue DPR.

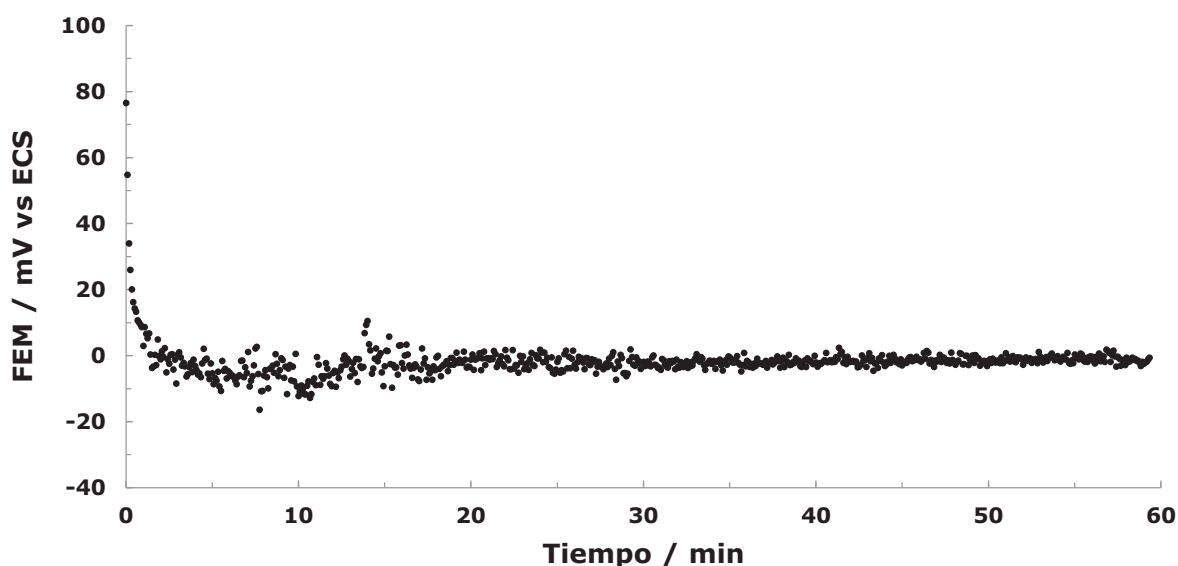


Figura. 3.3. Gráfico de la fuerza electromotriz (FEM) en función del tiempo de un sistema ESI con 0 % m/m de ionóforo utilizado como electrodo de trabajo, obtenido a través del método DPR.

En el ejemplo se puede observar que el valor de la FEM se estabiliza a partir de 4 minutos (238 segundos, ver *Apéndice*), debido a que se observa la ausencia de una deriva significativa en la señal (4.3 mV/h ver *Apéndice*). Lo cual indicaría la presencia de algún equilibrio electroquímico parásito o transferencia de carga por migración iónica indeseada entre la membrana polimérica y el medio acuoso de la celda electroquímica.

La remarcable estabilidad observada ofrece una oportunidad de análisis rápido utilizando electrodos potenciométricos nanoestructurados contruidos de acuerdo con los procedimientos descritos. Como resultado, para llevar a cabo estudios posteriores de análisis de respuesta potenciométrica por parte de los sistemas ESI diseñados, fue necesario esperar un tiempo mínimo de estabilización de al menos 4 minutos, tras la inmersión de los electrodos bajo evaluación dentro de las celdas electroquímicas respectivas.

3.8.2. Estudio del efecto del método de deposición sobre la respuesta potenciométrica

Se realizó la evaluación de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI en función de la actividad de Zn^{2+} y del método de preparación de tales sistemas, efectuando para ello adiciones sucesivas incrementales del analito y midiendo simultáneamente la FEM en función del tiempo. Se evaluaron sistemas ESI preparados con **Salfen 1** (2 % m/m y 4 % m/m, como ejemplos representativos), utilizando combinatoriamente los 2 métodos de deposición, DPR y DPI para la formación de los mismos. Adicionalmente, se realizaron ensayos blanco de manera análoga a la anteriormente descrita, pero utilizando electrodos sin ionóforo en la membrana (ver *Apéndice*).

Los electrodos preparados fueron evaluados potenciométricamente de la manera anteriormente descrita, con tal de observar el efecto de la

respuesta potenciométrica hacia el analito en función del método de deposición. En la fig. 3.4 se muestra como ejemplo un gráfico típico de la FEM en función del tiempo realizando adiciones sucesivas incrementales de Zn^{2+} . El valor de FEM de la línea base es estabilizada en aproximadamente a los 4 minutos, en concordancia con los resultados del apartado 3.8.1 del presente capítulo. Posteriormente puede observarse que el valor de FEM varía conforme se incrementa la actividad del ion Zn^{2+} , por lo que el analito perturba el equilibrio electroquímico de forma significativa al interaccionar con los ionóforos de la MSI, generando así una diferencia de potencial como consecuencia de tal interacción.

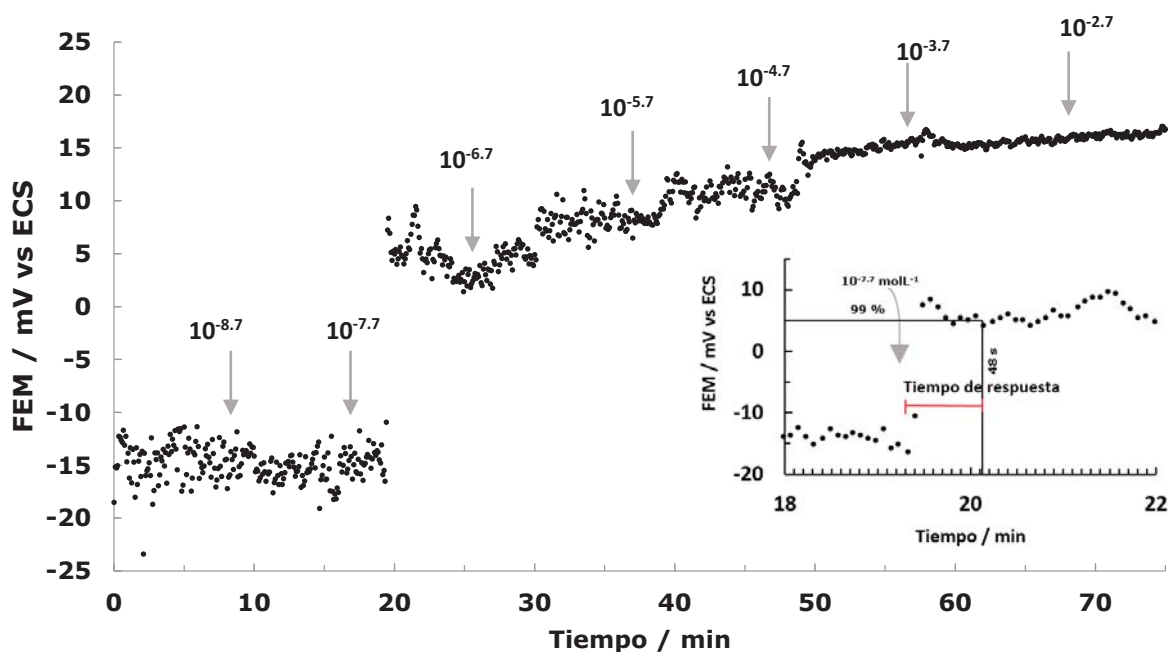


Figura. 3.4. Gráfico de la FEM en función del tiempo, empleando como electrodo de trabajo un sistema ESI preparado por DPI al 2 % m/m de Salfen 1. Las flechas indican el tiempo en el cual se realizaron las adiciones de Zn^{2+} y la actividad del mismo en la disolución en mol L^{-1} . En el recuadro del lado inferior derecho se observa el tiempo de respuesta característico del sistema, para una actividad de $10^{-7.7} \text{ mol L}^{-1}$.

El gráfico anterior permite obtener el tiempo de respuesta (τ_α) del sistema, es decir, el tiempo necesario para que el valor de la señal de la FEM alcance una fracción α de la señal potenciométrica registrada en el estado estacionario tras la adición de analito. Para fines del presente trabajo, se establece como parámetro de selección del tiempo de respuesta el valor de $\alpha = 99\%$ (τ_{99}) al realizar un cambio en la actividad del analito.

Para una actividad de Zn^{2+} de 20 nmol L^{-1} ($10^{-7.7} \text{ mol L}^{-1}$) el tiempo de respuesta fue de 48 segundos. Para fines comparativos, en los sistemas posteriormente analizados se tomó en cuenta el tiempo de respuesta a dicho valor de actividad de Zn^{2+} .

A partir de la evaluación de la respuesta potenciométrica en función de la actividad de analito añadido con respecto al tiempo transcurrido, fue posible obtener gráficos de cambio de FEM en función del logaritmo de la actividad del analito, ($\mathcal{A}_{\text{Zn}^{2+}}$). Se muestra como ejemplo el gráfico de la fig. 3.5, a través del cual es posible definir los parámetros operacionales: límite de detección inferior, sensibilidad e intervalo dinámico para cada sistema ESI bajo análisis.

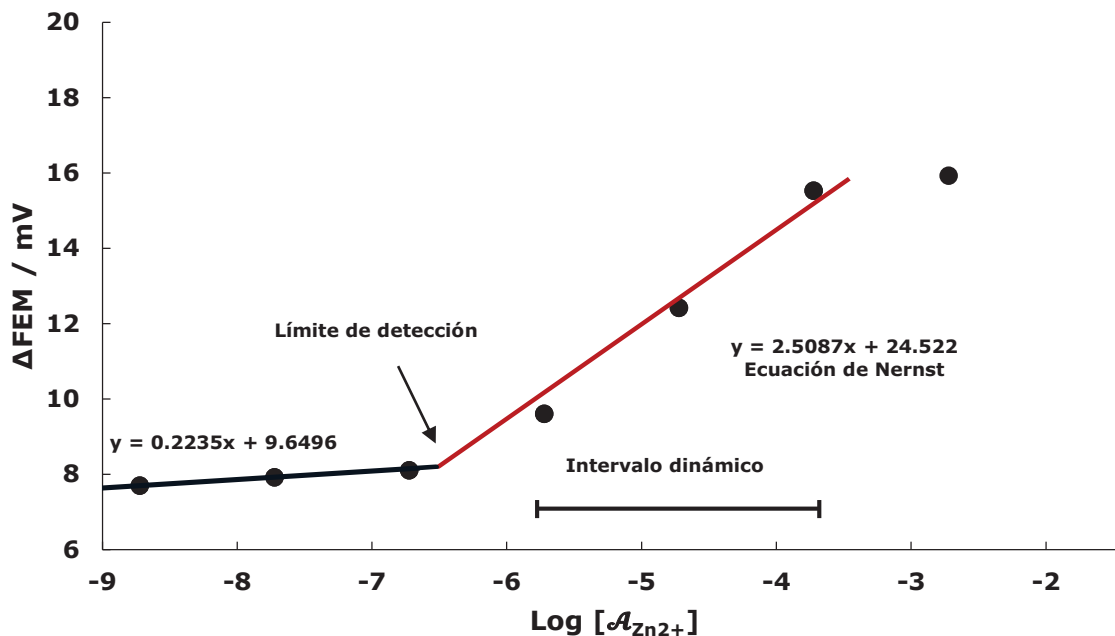


Figura. 3.5. Gráfico de ΔFEM en función del logaritmo de la actividad del Zn^{2+} , obtenido del análisis de las mediciones mostradas en el gráfico de la fig. 3.4.

De la gráfica anterior se puede observar que en actividades inferiores a $0.19 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($10^{-6.7} \text{ mol L}^{-1}$) de Zn^{2+} , el valor de la ΔFEM en función del incremento en la actividad del analito se mantiene prácticamente constante. Por otra parte, se observa que a actividades superiores a $1.90 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($10^{-5.7} \text{ mol L}^{-1}$) de Zn^{2+} e inferiores a 0.19 mmol L^{-1} ($10^{-3.7} \text{ mol L}^{-1}$) de Zn^{2+} , el valor de la ΔFEM aumenta proporcionalmente al logaritmo de la actividad de Zn^{2+} . Finalmente se observa que a actividades superiores a 0.19 mmol L^{-1} ($10^{-3.7} \text{ mol L}^{-1}$) de Zn^{2+} , el valor de la ΔFEM no presenta un aumento significativo posteriormente debido a la probable saturación de los sitios activos del sensor a tales actividades de analito.

En el caso bajo estudio, se puede determinar que el intervalo dinámico (ID) está comprendido aproximadamente entre $1.90 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($10^{-5.7} \text{ mol L}^{-1}$) y 0.19 mmol L^{-1} ($10^{-3.7} \text{ mol L}^{-1}$) de actividad de Zn^{2+} . La selección de dichos valores se llevó a cabo tomando en cuenta únicamente aquellos puntos correspondientes a actividades del analito que ofrecían una linealidad en respuesta. En otras palabras, la parte inferior del ID correspondería a la menor actividad de analito que experimentalmente permite demostrar una tendencia lineal $\Delta\text{EMF} = f(\mathcal{A}_{\text{Zn}^{2+}})$, mientras que la parte superior del ID sería aquel valor máximo en actividad de analito agregado que preserva dicha tendencia. Este criterio fue seguido en los apartados siguientes para la determinación de los respectivos ID.

En dicho ID de actividades de Zn^{2+} , la ΔFEM se puede describir a través de la ecuación de Nernst para electrodos selectivos de iones, de la cual la pendiente determina la sensibilidad del sensor potenciométrico.

Como se explicó en el capítulo *Antecedentes*, la ecuación de Nernst relaciona de forma lineal el valor de la diferencia de potencial de una celda electroquímica, ΔE_{cel} (en V), con respecto al logaritmo de la actividad del analito i , $\text{Log}[\mathcal{A}_i]$ donde el valor de la carga del analito $[n_i]$ determina la pendiente de tal ecuación, mientras que en condiciones ideales β equivale a 1.

$$\Delta E = K + \beta \frac{0.05916}{n_i} \text{Log} \mathcal{A}_i [=] V$$

Ecuación 1.6.

En nuestro caso el analito es Zn^{2+} por lo que se esperaría una pendiente de 29.5 mV (0.0295 V en la ecuación original de Nernst). En este ejemplo, la evaluación del sistema ESI con 2 % m/m de ionóforo **Salfen 1** muestra una sensibilidad de 2.51 mV. Por tal motivo, el comportamiento particular de este sistema es sub-Nernstiano, ya que el valor de la pendiente es menor al esperado de acuerdo con el modelo de la ecuación de Nernst.

El gráfico anterior permite así mismo estimar el límite de detección inferior (LDI) del sistema, el cual corresponde al valor de actividad de Zn^{2+} a partir del cual comienza a observarse una respuesta significativa en el ΔFEM por parte del sensor. El LDI fue estimado a partir de la intersección entre las rectas que modela el comportamiento de la ΔFEM antes del ID y la correspondiente al ID. En este análisis particular la evaluación del sistema brinda un valor de LDI de $0.49 \mu\text{mol L}^{-1}$ ($10^{-6.3} \text{ mol L}^{-1}$)

En la tabla 3.1 se engloban los resultados promedio de los análisis de las evaluaciones potenciométricas que permitieron determinar los parámetros operacionales de los sistemas ESI conteniendo al ionóforo **Salfen 1** en concentraciones nominales de 2 % m/m y 4 % m/m (ver *Apéndice*).

Tabla 3.1. Valores promedio de los parámetros operacionales de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1 en función del método de deposición.

Ionóforo* [% m/m]	Deposición ^a	Sensibilidad ^b [mV]	-Log(ID) ^c	-Log(LDI) ^d	τ_{99} ^e [s]
2	DPR	31.19 (0.83)	7.06 a 5.66 (0.35 y 0.50)	7.48 (0.37)	75 (7)
	DPI	1.92 (0.68)	7.76 a 5.40 (1.00 y 1.1)	6.78 (1.37)	31 (2)
4	DPR	5.43 (0.46)	7.57 a 5.58 (0.78 y 1.13)	8.38 (0.43)	50 (1)
	DPI	0.34 (0.32)	8.57 a 5.32 (0.74 y 0.38)	8.78 (0.28)	35 (1)

*Se refiere a la concentración de ionóforo en % m/m con respecto al homopolímero **p-nBA** para formar el sistema ESI. El ionóforo utilizado fue la **Salfen 1**.

^aHace referencia al método de deposición por el cual fue preparado cada sistema ESI.

^bEs el valor promedio de la sensibilidad que posee cada sistema ESI.

^cEs el logaritmo negativo de los valores promedio que dan lugar al intervalo dinámico en cada sistema ESI.

^dEs el logaritmo negativo del valor promedio del límite de detección inferior en cada sistema ESI.

^eSe refiere al tiempo de respuesta promedio observado para cada sistema ESI a una actividad de 20 nmol L⁻¹ (10^{-7.7} mol L⁻¹) de Zn²⁺.

De la tabla anterior puede observarse que en general el valor de la sensibilidad de los sistemas ESI es más elevado cuando se utiliza el método DPR en la fabricación de los mismos, que cuando se utiliza el método DPI. Esto se visualiza de mejor manera al analizar la fig. 3.6, en la cual se muestra el gráfico de la sensibilidad en función del método de deposición, donde para ambos sistemas ESI formados por el método DPR el valor de la sensibilidad es mayor que cuando se utiliza el método DPI.

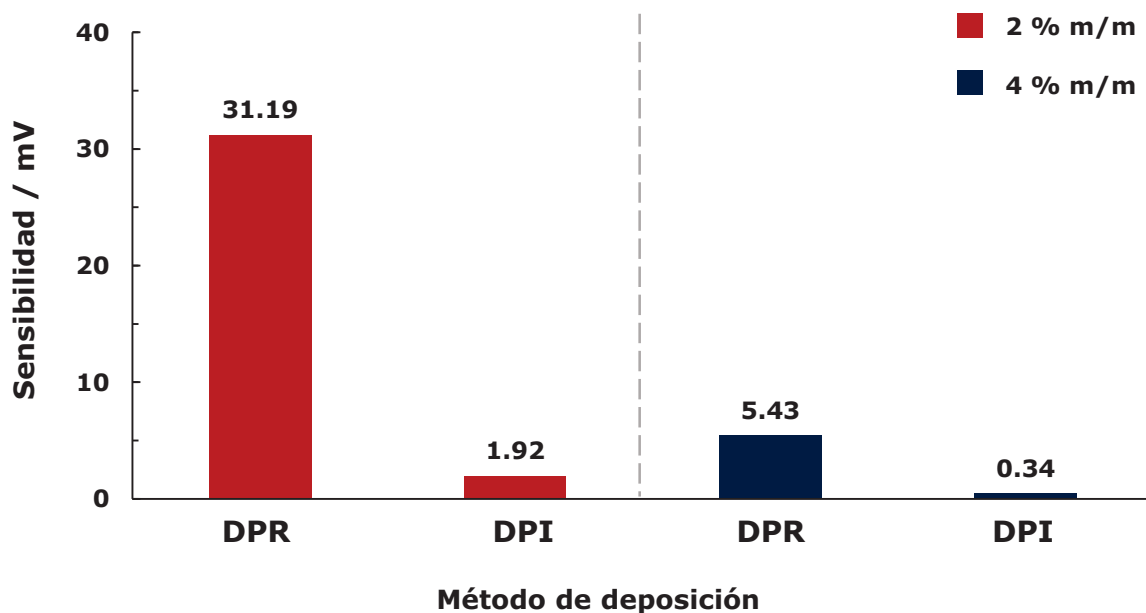


Figura. 3.6. Gráfico de la sensibilidad de los sistemas ESI con concentraciones de ionóforo Salfen 1 al 2 % m/m y 4 % m/m, en función del método de deposición DPR y DPI.

Es importante destacar que, pese a que se podría esperar que una mayor concentración de ionóforo en la composición de las MSI ofreciera una mayor sensibilidad, se observa la tendencia contraria, una mayor sensibilidad conforme menor es la concentración de ionóforo. Por tal motivo se propone que la relativa menor concentración de ionóforo en los sistemas con 2 % m/m favorece una mejor distribución de las moléculas de **Salfen 1** a través de la membrana que en las contrapartes preparadas con una concentración de 4 % m/m.

En el caso planteado, un mejor grado de dispersión de las moléculas de ionóforo en las MSI facilitaría a su vez una mejor accesibilidad de los sitios de reconocimiento por parte del analito. Lo anterior se explicaría en términos de la movilidad del analito dentro de cada membrana ($\mu_{Zn^{2+},membrana}$) y la distribución espacial de regiones con ionóforo viable dentro de las mismas. En la fig. 3.7 se muestra de forma esquemática la distribución espacial del ionóforo en la MSI en función del método DPI o DPR.

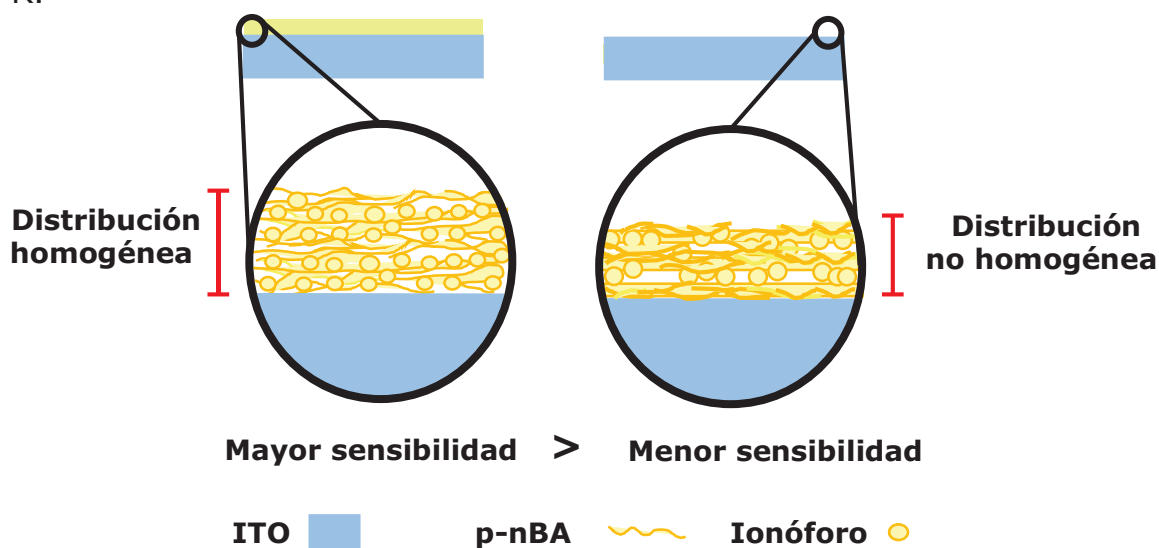


Figura. 3.7. Representación gráfica de la distribución espacial de las moléculas ionóforo en la MSI.

Partiendo de la hipótesis de que la $\mu_{Zn^{2+},membrana}$ no se ve afectada por la concentración de ionóforo cuando este se encuentra a concentraciones bajas (p. ej. 4 % m/m o menos), la probabilidad de que se alcance un equilibrio entre el analito libre en la disolución y el analito unido a moléculas de ionóforo es mayor conforme haya una mejor distribución de sitios activos de reconocimiento a lo largo de la membrana

expuesta a la disolución. En este sentido, una mayor distribución de sitios activos de reconocimiento dentro de la membrana, implica una menor distancia de recorrido promedio por parte del analito desde la interfase membrana-disolución hasta las posiciones ocupadas por las moléculas de ionóforo.

El planteamiento anterior es perfectamente compatible con la tendencia observada al comparar los dos métodos de deposición DPR y DPI. Tal y como se había mencionado en el apartado 3.6 del presente capítulo, el método DPR permite obtener MSI significativamente más delgadas que el método DPI. En este sentido, un menor grosor en las MSI facilitaría el alcance del equilibrio entre el analito en el seno de la disolución y el analito unido a moléculas de ionóforo resultando con ello, una mejor respuesta potenciométrica.

Se observa además que solo el sistema obtenido por el método DPR que contenía 2 % m/m de ionóforo en la membrana presenta un comportamiento Nernstiano, ya que el valor de sensibilidad es cercano a 30 mV. Por otra parte, el resto de los sistemas preparados por DPI, junto con la contraparte DPR con 4 % m/m, presentan un valor de sensibilidad significativamente menor a 30 mV por lo que exhiben un comportamiento sub-Nernstiano.

Así mismo se observa que el tiempo de respuesta, determinado a una actividad de Zn^{2+} equivalente a 20 nmol L^{-1} ($10^{-7.7} \text{ mol L}^{-1}$), de los sistemas ESI evaluados guardan una relación directa con el método de deposición y con la concentración de ionóforo dentro de la membrana. De forma general se obtienen valores de tiempo de respuesta (τ_{99}) significativamente superiores al utilizar el método DPR para formar los sistemas ESI, en comparación con los τ_{99} obtenidos utilizando el método DPI. Lo anterior se visualiza de mejor forma en la fig. 3.8, donde se muestra el gráfico del τ_{99} en función del método de deposición y se observa que el τ_{99} tiende en general a ser de hasta el doble en ESI preparados por DPR que en las contrapartes preparadas por DPI.

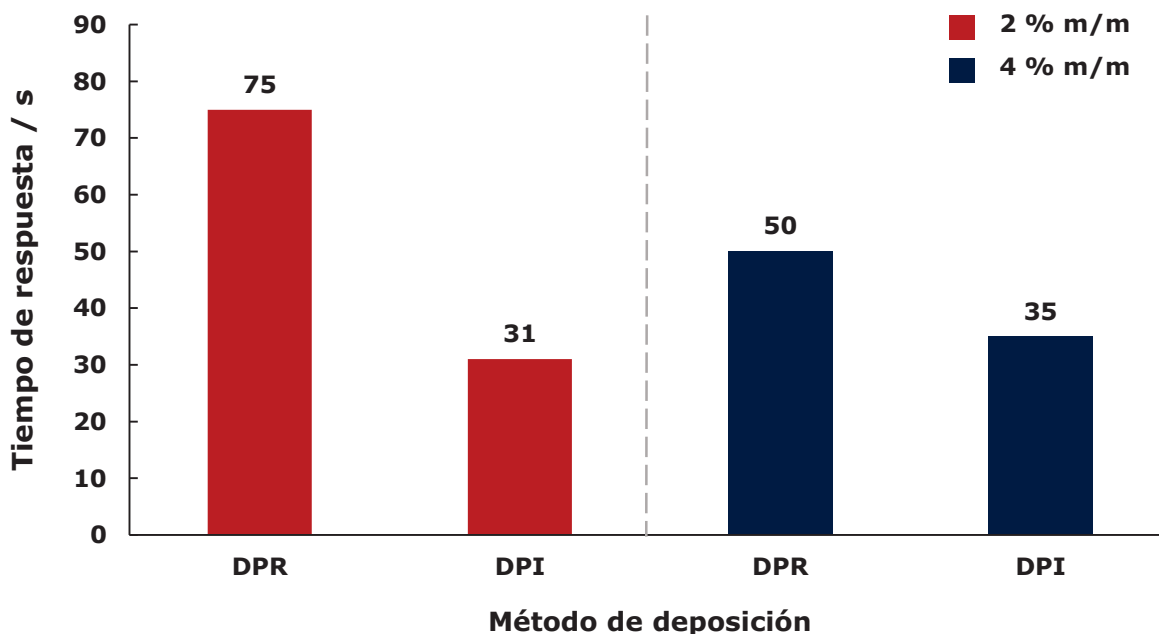


Figura. 3.8. Gráfico del tiempo de respuesta (τ_{99}) de los sistemas ESI con concentraciones de ionóforo Salfen 1 al 2 % m/m y 4 % m/m en función del método de deposición.

Dicha tendencia es también compatible con la hipótesis descrita anteriormente en términos del efecto de la distribución de ionóforo dentro de las membranas, el grosor de las mismas y la movilidad del analito $\mu_{Zn^{2+},membrana}$.

Las membranas de los sistemas ESI preparados por el método DPR presentan grosores de membrana significativamente menores que aquellos preparados por el método DPI, mientras que una menor concentración de ionóforo facilitaría la mejor distribución de las moléculas del mismo a lo largo de la membrana. Un mayor grosor de membrana junto con una menor distribución homogénea de los sitios de reconocimiento limitaría la posibilidad de permeación de ionóforo hacia el seno de la MSI y ofrecería la oportunidad de alcanzar un estado estacionario a un menor tiempo. Por otro lado, un menor grosor de membrana junto con una mayor distribución homogénea de sitios de reconocimiento facilitaría procesos dinámicos de reparto membrana-disolución, por lo que el equilibrio podría eventualmente ser alcanzado en un tiempo mayor.

De igual forma se observa que la magnitud del LDI que exhiben los sistemas ESI varía en función del método de deposición de la MSI. Esto último se observa de una manera más clara al analizar la fig. 3.9, en la cual se encuentra graficado el logaritmo negativo del LDI en función del método de deposición.

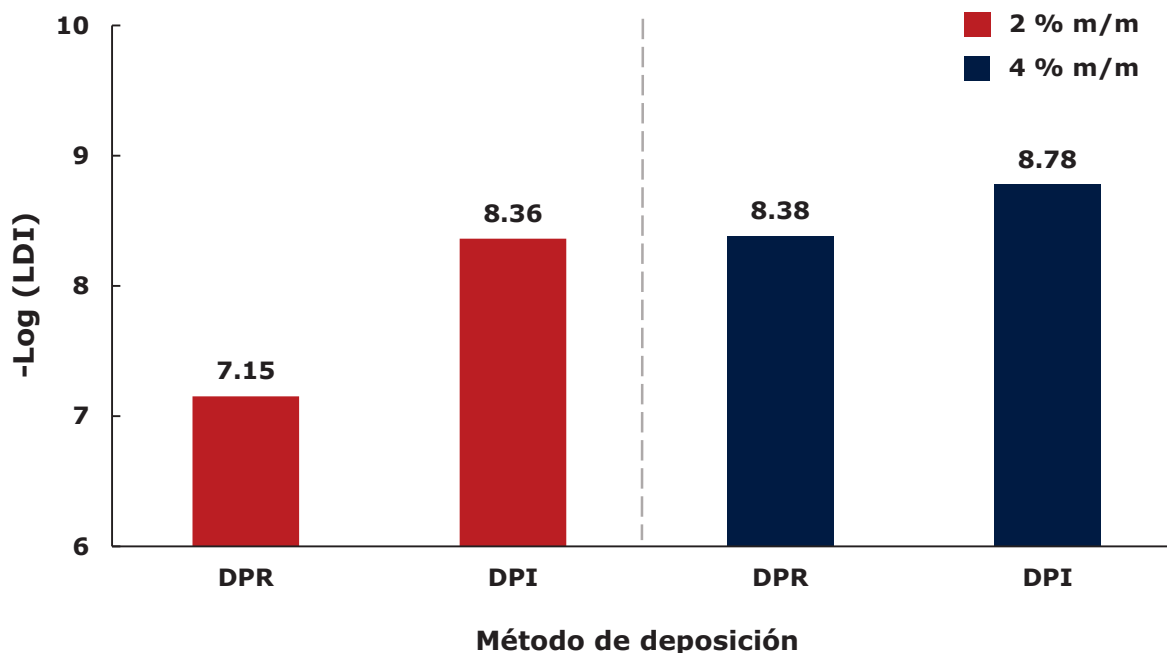


Figura. 3.9. Gráfico del logaritmo negativo del LDI de los sistemas ESI con concentraciones de ionóforo Salfen 1, al 2 % m/m y 4 % m/m en función del método de deposición.

En dicho gráfico se puede observar que el método DPI permite obtener en términos generales, valores de LDI que corresponderían a actividades de analito más bajas que los valores obtenibles mediante sensores preparados por el método DPR. Lo anterior coincide con el valor del ID que exhiben los sistemas ESI al variar el método de deposición. Esto último se observa de una forma más clara en la fig. 3.10, en la cual se encuentra graficado el logaritmo negativo de los valores que dan lugar al ID, en función del método de deposición.

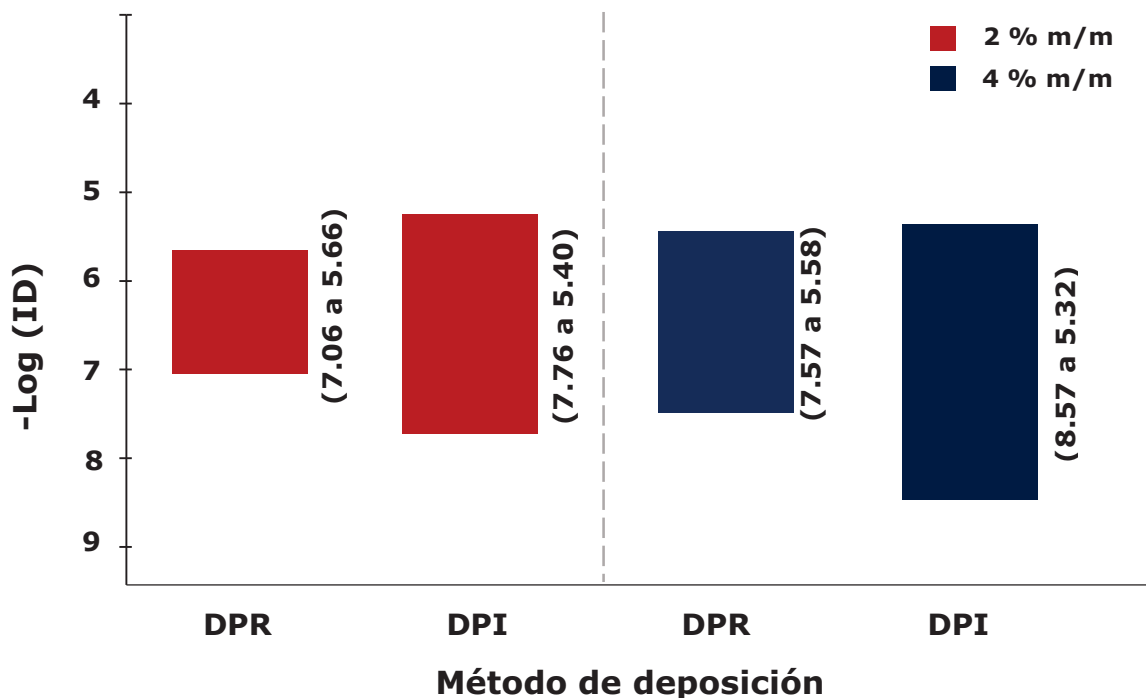


Figura. 3.10. Gráfico del logaritmo negativo de los valores inferior y superior que dan lugar al intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{ID})$ de los sistemas ESI con concentraciones de ionóforo Salfen 1 al 2 % m/m y 4 % m/m en función del método de deposición.

En el gráfico anterior se puede observar en general que el método DPI permite obtener valores de ID que corresponderían a intervalos de actividades de analito significativamente mayores en comparación con los resultados obtenidos por el método DPR. De forma resumida, se puede observar que la tendencia general para el caso de sensores preparados mediante el método DPI, se favorece el desarrollo de electrodos que facilitarían la detección de concentraciones de analito dentro de un intervalo más amplio que con las contrapartes preparadas por DPR. El comportamiento general podría explicarse en términos de la cantidad absoluta de sitios de reconocimiento dentro de la membrana. Una mayor

concentración de ionóforo en la membrana resultaría en una mayor cantidad de sitios de reconocimiento, por lo que la probabilidad de que existan eventos de reconocimiento iónico a valores de actividad de analito dentro de intervalos mayores, sería directamente proporcional a dicha concentración. Asimismo, el grosor de la MSI dentro de las composiciones idénticas en concentración de ionóforo está directamente relacionado con la cantidad de moléculas de ionóforo por sensor, es decir, a mayor grosor de membrana, mayor cantidad de moles de ionóforo en la membrana. De esta forma, también se explica el hecho de que el método DPI facilita el alcance de valores de LDI más bajos e ID más amplios, en comparación con los resultados de los sensores preparados por DPR, ya que como se mencionó en el apartado 3.6 el grosor promedio de las membranas depositadas por DPI fue de 113 μm , mientras que el valor correspondiente para aquellas preparadas por DPR fue de 77 μm .

A pesar de que el rendimiento en tiempo de respuesta, intervalo dinámico y límite de detección de los sensores resultase más prometedor en el caso de aquellos preparados por DPI, que en las contrapartes fabricadas por DPR, el método DPR facilita una ganancia significativa en sensibilidad, abriendo con ello oportunidades valiosas en condiciones potencialmente similares a las de análisis en campo. Por tal motivo, en el siguiente apartado 3.8.3, se eligió el método DPR como modelo de prueba y facilitar así, el diseño de experimentos global.

3.8.3. Estudio de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia Zn²⁺

Como modelo de prueba, se realizó la evaluación de la respuesta potenciométrica de sistemas ESI preparados a través del método de DPR, utilizando como ionóforos a los compuestos **Salfen 1** y **Salfen 2**, en función de la actividad del catión Zn²⁺, efectuando para ello adiciones sucesivas incrementales del analito y midiendo simultáneamente la FEM en función del tiempo.

La eficiencia de un ESI hacia su analito depende en gran medida de varios factores, entre los cuales predominan: i) el alcance del estado estacionario durante el reparto del analito entre la disolución y la MSI y ii) lo termodinámicamente favorable o desfavorable que resulta el hecho de que sucedan los eventos de reconocimiento entre el ionóforo y el analito gracias a la energía libre de Gibbs de dicho suceso. No obstante, el factor entrópico asociado al estado conformacional del total de las moléculas de ionóforo en una MSI es un factor clave, en especial cuando los ionóforos se hallan encapsulados en una matriz polimérica o pudieran dar pie a procesos de auto-asociación/aglomeración al interior de la misma.

Una estrategia para superar la barrera ejercida por condiciones entrópicas desfavorables puede ser la exposición de ESI ante disoluciones de pre-acondicionamiento, de forma que el establecimiento previo de un

equilibrio prolongado entre la MSI y el medio de análisis favorezca el alcance de mejores límites de detección, intervalos dinámicos y tiempos de respuesta.

El pre-acondicionamiento puede por su parte ser realizado con la misma disolución soporte de los análisis posteriores, o bien, con dicha disolución conteniendo el analito en concentraciones bajas. Por tal motivo, en este análisis cada sistema ESI evaluado fue sometido a un tratamiento de pre-acondicionamiento en disoluciones con Zn^{2+} a diferente concentración nominal.

Los electrodos preparados fueron evaluados potenciométricamente de la manera anteriormente descrita, con el objetivo de observar el efecto de la respuesta potenciométrica hacia el analito Zn^{2+} en función de las condiciones de pre-acondicionamiento.

En la tabla 3.2 se engloban los resultados de los análisis de las evaluaciones potenciométricas que permitieron determinar los parámetros operacionales de los sistemas ESI conteniendo a los ionóforos **Salfen 1**, en concentraciones nominales de 2 % m/m y 4 % m/m, y **Salfen 2** en concentración nominal de 2 % m/m.

Tabla 3.2. Valores de los parámetros operacionales de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1, y 2 % de Salfen 2 en función de las condiciones de pre-acondicionamiento.

Ionóforo* [% m/m]	Incubación^a [mol L⁻¹]	Sensibilidad^b [mV]	-Log(ID)^c	-Log(LDI)^d	τ_{99}^e [s]
2	0	35.42	7.51 a 7.31	7.71	85
	10 ⁻⁶	4.48	8.50 a 8.00	9.00	40
	10 ^{-4.5}	4.97	8.64 a 8.31	8.71	55
	10 ⁻³	9.97	7.40 a 6.00	7.50	50
4	0	0.80	7.70 a 6.31	7.91	35
	10 ⁻⁶	0.55	7.91 a 6.31	8.03	40
	10 ^{-4.5}	0.54	8.31 a 6.70	8.53	30
	10 ⁻³	0.41	9.35 a 7.70	9.82	30
2**	0	34.58	8.50 a 8.31	8.71	175
	10 ⁻⁶	18.80	8.91 a 8.08	9.12	40

*Se refiere a la concentración de ionóforo en % m/m con respecto al homopolímero **p-nBA** para formar el sistema ESI. El ionóforo utilizado fue la **Salfen 1**.

** Para este sistema ESI el ionóforo utilizado fue la **Salfen 2**.

^aHace referencia a la concentración nominal de Zn²⁺ en la disolución de pre-acondicionamiento.

^bEs el valor de la sensibilidad que posee cada sistema ESI.

^cEs el logaritmo negativo de los valores que dan lugar al intervalo dinámico en cada sistema ESI.

^dEs el logaritmo negativo del valor del límite de detección inferior de cada sistema ESI.

^eSe refiere al tiempo de respuesta observado para cada sistema ESI a una actividad de 20 nmol L⁻¹ (10^{-7.7} mol L⁻¹) de Zn²⁺.

De la tabla anterior puede observarse que en general el valor de la sensibilidad de los sistemas ESI aumenta conforme se disminuye la concentración nominal de Zn²⁺ en la disolución de pre-acondicionamiento. Esto se visualiza de mejor manera al analizar la fig. 3.11, en donde se muestra el gráfico de la sensibilidad en función de la concentración nominal de Zn²⁺ en la disolución de pre-acondicionamiento. En dicha figura, para los sistemas ESI pre-acondicionados en disoluciones con ausencia de Zn²⁺ el valor de la sensibilidad es mayor comparado con el

valor de sensibilidad que exhiben los sistemas ESI que fueron pre-acondicionados en disoluciones con Zn^{2+} presente.

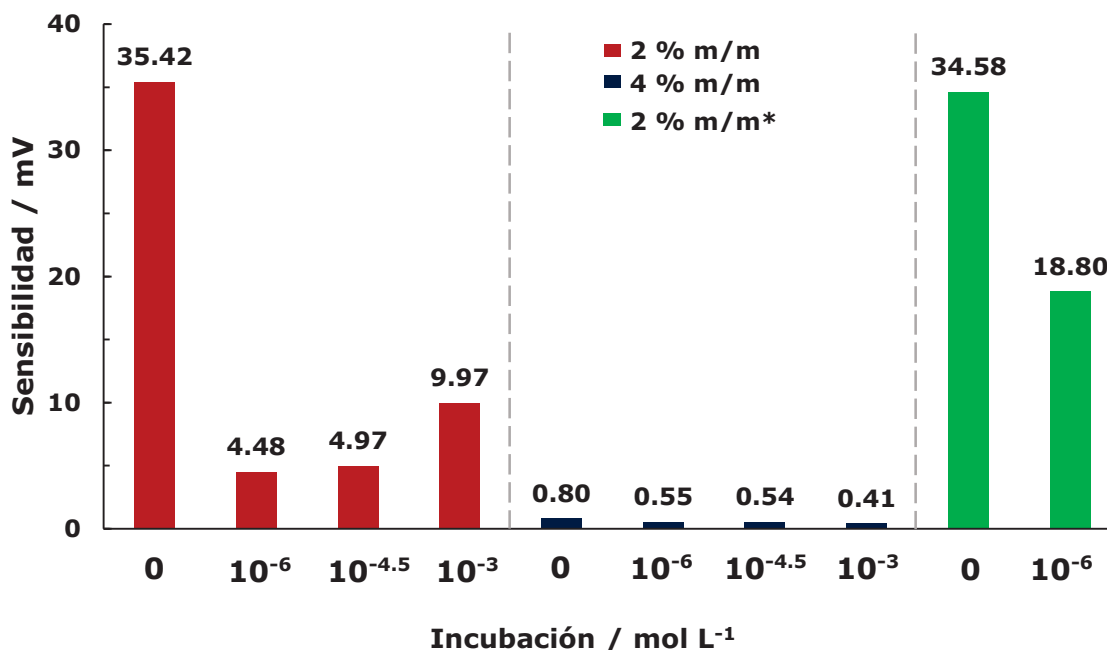


Figura. 3.11. Gráfico de la sensibilidad de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1, y 2 % m/m de Salfen 2(*) en función de la concentración nominal de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento.

Es importante destacar que el valor de la sensibilidad disminuye significativamente incluso a valores pequeños de concentración nominal de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento. Por ejemplo para el sistema ESI al 2 % m/m de **Salfen 1**, el valor de la sensibilidad disminuye en un 90 % al pre-acondicionar el sistema en una disolución 10^{-6} mol L⁻¹ de Zn^{2+} .

Con base en estos resultados y la hipótesis inicial de un efecto favorable sobre los parámetros operativos de los sensores por parte de

alguna de las disoluciones de pre-acondicionamiento estudiadas, se propone que la disminución del valor de la sensibilidad en los casos respectivos se debe a que al añadir Zn^{2+} a la disolución de pre-acondicionamiento, los sitios activos de reconocimiento presentes en la membrana alcanzan rápidamente la saturación con el Zn^{2+} , limitando así la respuesta potenciométrica del sensor (figura 3.12).

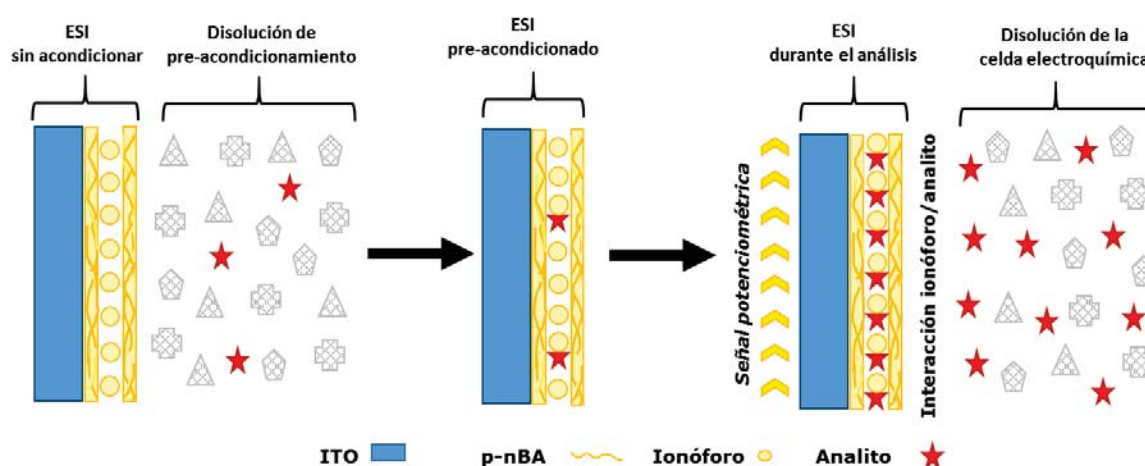


Figura. 3.12. Representación gráfica de la saturación de los sitios activos de reconocimiento presentes en la membrana al pre-acondicionar al sistema ESI en una disolución que contiene analito.

Se observa además que los sistemas ESI al 2 % m/m de **Salfen 1** y 2 % m/m de **Salfen 2** pre-acondicionados en disoluciones con ausencia de analito, presentan un comportamiento Nernstiano, ya que el valor de sensibilidad es del orden de 30 mV. Por otra parte, estos mismos sistemas ESI pre-acondicionados en disoluciones a diferente concentración nominal de Zn^{2+} exhiben un comportamiento sub-Nernstiano. Esto último es perfectamente compatible con la hipótesis planteada de la saturación de

los sitios activos en la MSI al pre-acondicionar un sistema ESI en una disolución que contenga analito.

Adicionalmente se observó que los sistemas ESI formados al 4 % m/m de **Salfen 1** exhiben un valor de sensibilidad notablemente inferior al que muestran los demás sistemas ESI formados al 2 % m/m de **Salfen 1**. Esto concuerda con lo discutido en el apartado 3.8.3, del presente capítulo, en donde tal comportamiento se debe a que al aumentar la concentración de ionóforo en la membrana se impide la distribución de forma homogénea de sitios de reconocimiento, lo cual se refleja en una disminución considerable del valor de sensibilidad.

Por otra parte, al realizar la comparación del valor de la sensibilidad de un sistema ESI sometido a las condiciones de pre-acondicionamiento más idóneas, es decir, solo con electrolito soporte, frente a un sistema ESI que no ha sido pre-acondicionado, se observa que el valor de la sensibilidad mejora levemente.

Por ejemplo, para el sistema ESI al 2 % m/m de **Salfen 1** el valor promedio de la sensibilidad del sistema sin pre-acondicionamiento es de 31.19 mV (valor obtenido de la tabla 3.1, del apartado 3.82 del presente capítulo), mientras que el valor de sensibilidad del mismo sistema pero bajo pre-acondicionamiento en una disolución en ausencia de Zn^{2+} el

valor es de 35.42 mV (obtenido de la tabla 3.2), es decir, una ganancia de 14 % en sensibilidad.

Es interesante destacar que se observó que al someter un sistema ESI a condiciones de pre-acondicionamiento los valores de FEM poseen una menor deriva durante el análisis, debido a que el sistema ESI se encuentra en equilibrio con el electrolito soporte, lo cual permite realizar las evaluaciones en un periodo más corto de tiempo.

Por otra parte, se observa que los sistemas ESI al 2 % m/m de **Salfen 1** y 2 % m/m de **Salfen 2** presentan un tiempo de respuesta (τ_{99}), determinado a una actividad de Zn^{2+} equivalente a 20 nmol L^{-1} ($10^{-7.7} \text{ mol L}^{-1}$), de mayor magnitud conforme menor es la concentración de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento. Lo anterior se visualiza de mejor forma en la fig. 3.13, donde se muestra el gráfico del τ_{99} en función de la concentración nominal de Zn^{2+} en las diferentes disoluciones de pre-acondicionamiento, observándose que la magnitud de τ_{99} de los sistemas ESI es mayor en ausencia de Zn^{2+} . La tendencia anterior se preserva incluso sustituyendo el ionóforo **Salfen 1** por **Salfen 2**, dentro de las condiciones de pre-acondicionamiento exploradas.

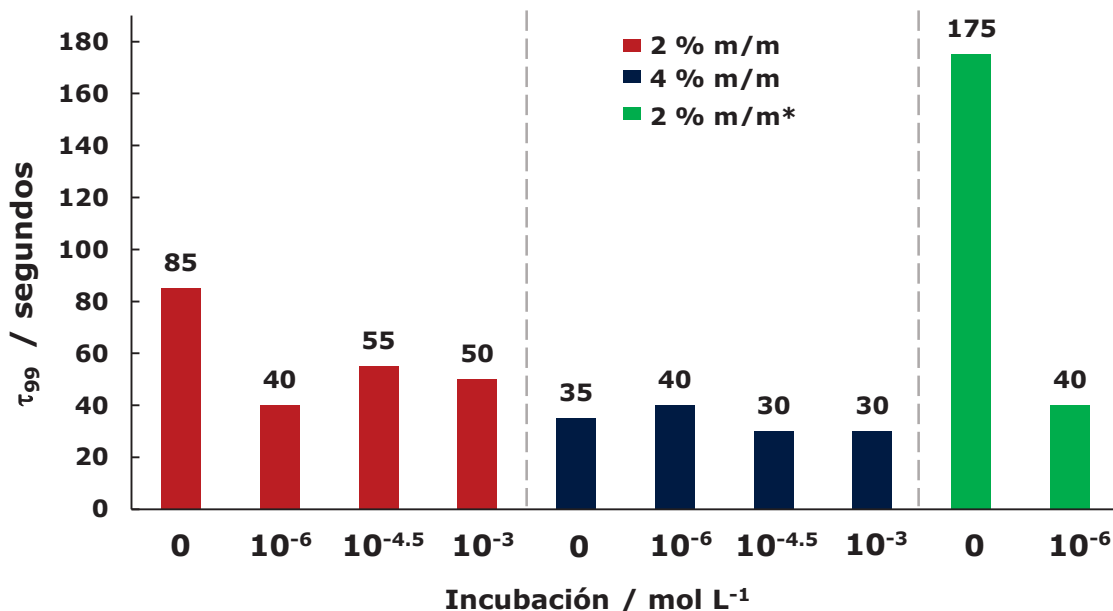


Figura. 3.13. Gráfico del tiempo de respuesta (τ_{99}) de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1, y 2 % de Salfen 2(*) en función de la concentración de Zn^{2+} de la disolución de pre-acondicionamiento.

Con base en los resultados se propone que el valor del τ_{99} de los sistemas ESI está relacionado con el valor de sensibilidad, ya que conforme aumenta la sensibilidad también se incrementa τ_{99} , tal como se estableció en el apartado 3.8.2 del presente capítulo.

En otras palabras, al someter a los sistemas ESI a pre-acondicionamiento en disoluciones que no contengan Zn^{2+} , sino solo electrolito soporte, los sistemas presentan una mayor sensibilidad y un mayor tiempo de respuesta, en comparación con los sistemas ESI que se han sometido a pre-acondicionamiento con disoluciones a diferentes concentraciones de analito. Debido que los sistemas ESI pre-acondicionados en ausencia de Zn^{2+} presentan una mayor cantidad de sitios de reconocimiento desocupados, se pueden obtener valores de

sensibilidad y tiempos de respuesta superiores a los valores que exhiben los sistemas que fueron pre-acondicionados en disoluciones a diferentes concentraciones de Zn^{2+} . Tal comportamiento se preserva independientemente del ionóforo utilizado, p. ej. **Salfen 2**.

Por otra parte, se observa que el valor del LDI que exhiben los sistemas ESI varía en función de la disolución de pre-acondicionamiento y de la concentración de ionóforo en la MSI. Esto se observa de forma clara al analizar la fig. 3.14, donde se muestra el gráfico del logaritmo negativo del LDI en función de la concentración nominal de Zn^{2+} en las diferentes disoluciones de pre-acondicionamiento.

En dicha figura se observa que con las disoluciones de pre-acondicionamiento con ausencia de Zn^{2+} se exhiben valores de LDI que corresponderían a actividades de analito más altas que los valores obtenidos mediante disoluciones de pre-acondicionamiento con presencia de Zn^{2+} a diferente concentración nominal. Tal tendencia se preserva incluso cambiando el tipo de ionóforo (**Salfen 2**) dentro de las condiciones de pre-acondicionamiento exploradas.

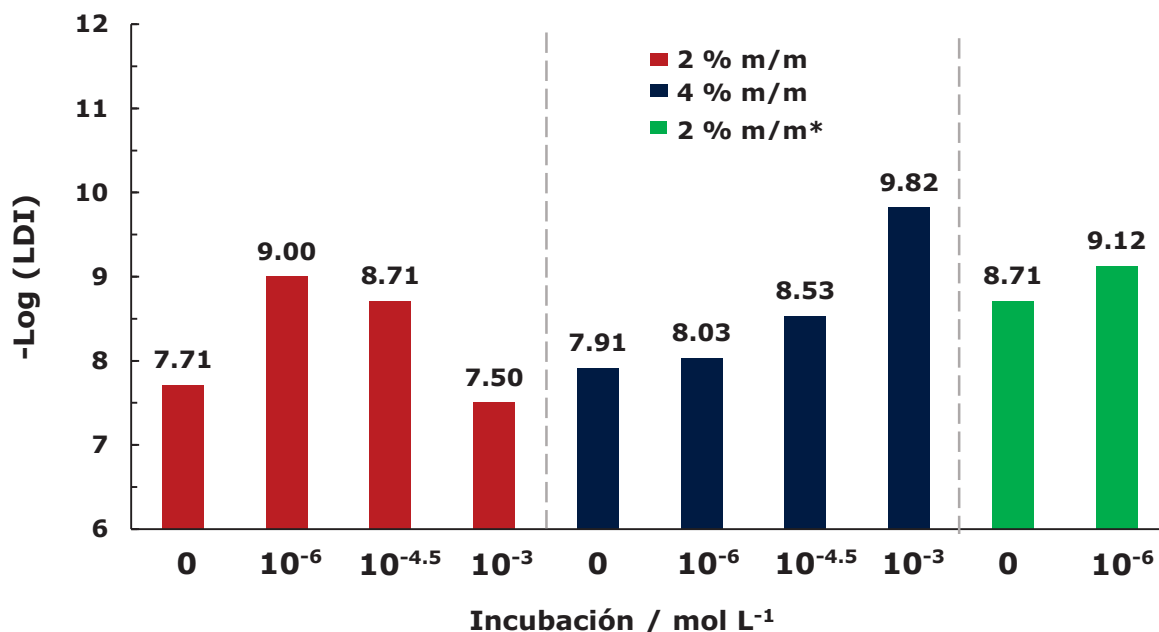


Figura. 3.14. Gráfico del logaritmo negativo del LDI de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1, y 2 % m/m de Salfen 2^(*) en función de la concentración de Zn²⁺ de la disolución de pre-acondicionamiento.

Lo anterior se ve complementado por el comportamiento del ID que exhiben los sistemas ESI en función de la disolución incubadora. De forma general, se observa que los valores de inicio y final del ID se recorren hacia valores que corresponden a actividades de analito menores conforme aumenta la concentración de Zn²⁺ en las disoluciones de pre-acondicionamiento. Esto se observa de una forma más clara a través de la fig. 3.15, en la cual se muestra la gráfica del logaritmo negativo de los valores que dan lugar a los ID, en función de la concentración nominal de Zn²⁺ en la disolución de pre-acondicionamiento. Dicho comportamiento se preserva incluso al utilizar un ionóforo distinto (**Salfen 2**), dentro de las condiciones de pre-acondicionamiento exploradas.

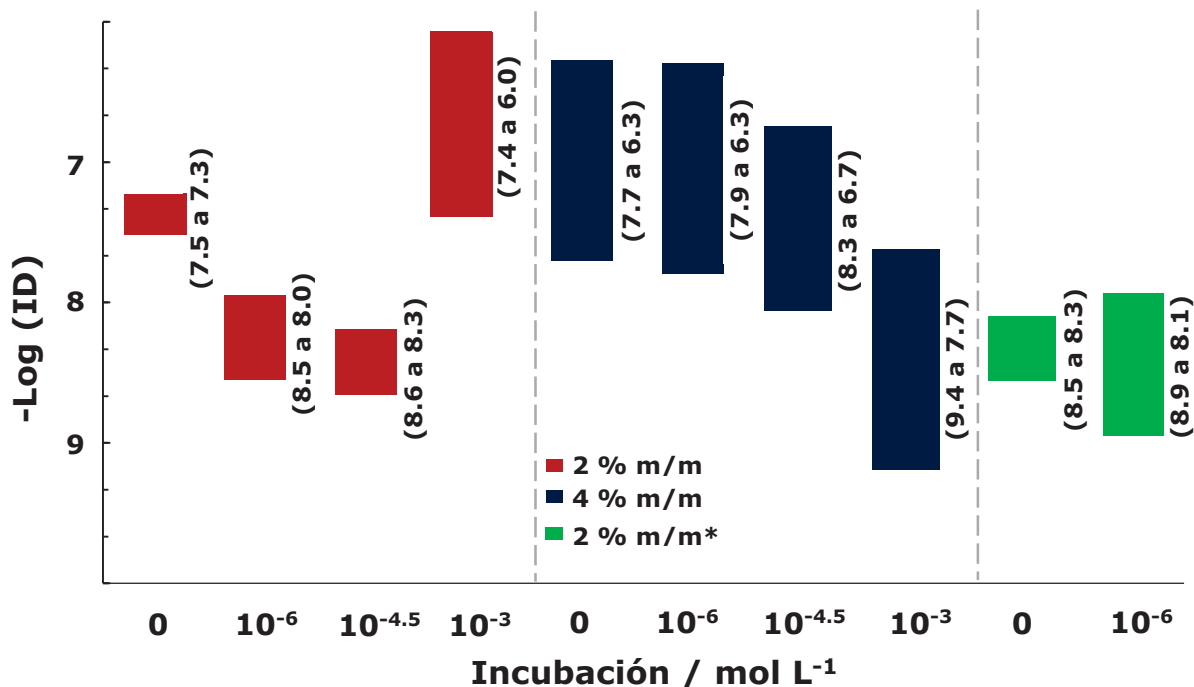


Figura. 3.15. Gráfico del logaritmo negativo de los valores que dan lugar al intervalo dinámico $-\text{Log (ID)}$, para los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Salfen 1, y 2 % m/m de Salfen 2(*) en función de la concentración de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento.

El comportamiento general podría explicarse en términos de la cantidad de sitios de reconocimiento dispersados de manera uniforme dentro de la membrana. Como se propuso en el apartado 3.8.2, una mayor cantidad de sitios de reconocimiento dentro de la membrana resultaría en un mayor intervalo de concentraciones en las cuales un ESI podría brindar respuesta potenciométrica. Al mismo tiempo, una mayor concentración de ionóforo facilitaría el alcance de límites de detección a valores más bajos de actividad de analito, pero afectaría negativamente la sensibilidad, debido a la posible disminución en la distribución homogénea de moléculas de ionóforo a través de la membrana.

Finalmente, a pesar de que los valores de intervalo dinámico, tiempo de respuesta y límite de detección resultasen más prometedores en los casos de sensores pre-acondicionados ante la presencia de concentraciones variables de Zn^{2+} , que en las contrapartes incubadas en ausencia del analito, ésta última estrategia facilita una ganancia significativa en sensibilidad, abriendo con ello oportunidades importantes en condiciones operativas de campo. No obstante, ya que el rendimiento de los sensores dependería también de las condiciones de pH de la disolución analizada, en el siguiente apartado 3.8.4, se eligieron las mismas condiciones de pre-acondicionamiento de ESI en presencia y ausencia de Zn^{2+} como modelo de prueba, pero añadiendo el factor pH como variable de entrada.

3.8.4. Estudio del efecto de pH sobre la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia Zn^{2+}

Como modelo de prueba se realizó la evaluación de la respuesta potenciométrica del sistema ESI al 2 % m/m de **Salfen 1** formado a través del método DPR, en función de la actividad de Zn^{2+} , efectuando para ello adiciones sucesivas incrementales del analito y midiendo simultáneamente la FEM en función del tiempo. Previamente cada sistema ESI evaluado fue sometido a un tratamiento de pre-acondicionamiento a diferentes concentraciones de Zn^{2+} .

El presente estudio se realizó en dos valores de pH en la disolución de electrolito soporte: 5.9 y de 6.9. Para ello se emplearon disoluciones tampón de fosfatos, manteniendo el resto de la composición del electrolito soporte idéntica al estudio del apartado 3.8.3. Los electrodos preparados fueron evaluados potenciométricamente de la manera anteriormente descrita, con el objetivo de observar el efecto de la respuesta potenciométrica hacia el analito en función del valor fijo de pH de la disolución de electrolito soporte. En la tabla 3.4 se engloban los resultados de los análisis de las evaluaciones potenciométricas que permitieron determinar los parámetros operacionales del sistema ESI al 2 % m/m de **Salfen 1** a valores de pH de 6.9 y 5.9 respectivamente, en función de las condiciones de pre-acondicionamiento.

Tabla 3.3. Valores de los parámetros operacionales del sistema ESI al 2 % m/m de Salfen 1 en función de valor de pH de la disolución de electrolito soporte y de las condiciones de pre-acondicionamiento.

pH*	Incubación ^a [mol L ⁻¹]	Sensibilidad ^b [mV]	-Log(ID) ^c	-Log(LDI) ^d	τ_{99} ^e [s]
6.9	0	30.06	7.3 a 6.7	7.4	90
	10 ⁻⁶	1.21	8.3 a 6.7	8.5	50
	10 ⁻³	14.82	8.5 a 7.3	8.7	85
5.9	0	0.81	8.7 a 8.3	8.7	30
	10 ⁻⁶	0.10	8.3 a 7.7	8.5	30
	10 ⁻³	0.21	8.5 a 8.3	9.0	35

*Se refiere al valor de pH fijo de la disolución de electrolito soporte.

^aHace referencia a la concentración nominal de Zn²⁺ en la disolución de pre-acondicionamiento.

^bEs el valor de la sensibilidad que posee cada sistema ESI.

^cEs el logaritmo negativo de los valores que dan lugar al intervalo dinámico en cada sistema ESI.

^dEs el logaritmo negativo del valor del límite de detección inferior de cada ESI.

^eSe refiere al tiempo de respuesta observado para cada sistema ESI a una actividad de 20 nmol L⁻¹ (10^{-7.7} mol L⁻¹) de Zn²⁺.

De la tabla anterior puede observarse que en general el sistema ESI al 2 % m/m de **Salfen 1** presenta valores de sensibilidad notablemente superiores a pH 6.9 en la disolución de electrolito soporte, en comparación con los valores de sensibilidad que se obtienen a pH 5.9. Lo anterior se observa de forma más clara al analizar la fig. 3.16, en donde se muestra el gráfico de la sensibilidad en función de la concentración nominal de Zn^{2+} en las disoluciones de pre-acondicionamiento, variando el pH de la disolución de electrolito soporte. En ella se observa también que a pH 6.9 las magnitudes de las sensibilidades son superiores que las obtenidas a pH 5.9, independientemente del tipo de pre-acondicionamiento seguido en cada caso.

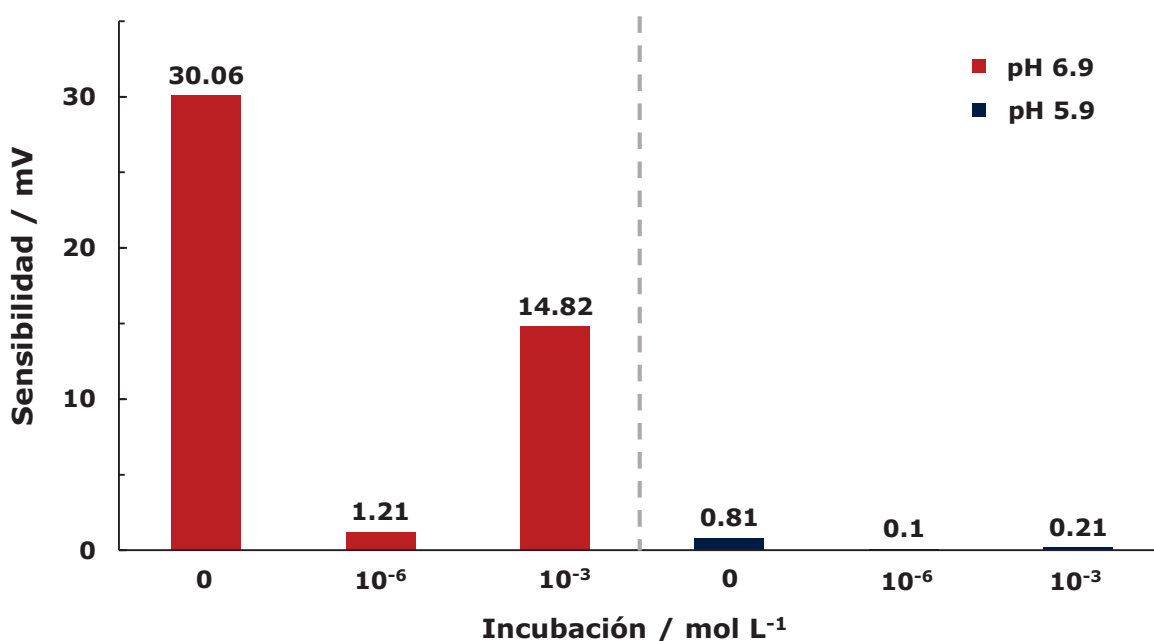


Figura. 3.16. Gráfico de la sensibilidad del sistema ESI al 2 % m/m de **Salfen 1**, a valores de pH de 6.9 y 5.9, en función de la concentración nominal de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento.

Es importante destacar que los valores de sensibilidad obtenidos a pH 5.9 son significativamente menores en comparación con los valores que se obtienen a pH 6.9. En el caso de pre-acondicionamiento en ausencia de Zn^{2+} , se observó un decremento de casi 97 % en sensibilidad, mientras que en el resto de los experimentos también se observaron disminuciones mayores a 90 %.

Para ofrecer una explicación razonable al comportamiento observado, es importante mencionar que el Zn^{2+} presenta equilibrios de formación de especies $Zn(OH)_i^{2-i}$ a valores de pH superiores a 7.25,⁷⁹ a partir de tal valor la abundancia relativa del Zn^{2+} ($\Phi_{Zn^{2+}}$) es menor al 0.99. Lo anterior se aprecia mejor al analizar la fig. 3.17, donde se muestra el diagrama de la abundancia relativa de los complejos que forma el Zn^{2+} en función del pH, y se observa que al superar la barrera de pH de 7.25 durante el análisis se formarían interferentes que limitarían la respuesta del sensor, entre ellas principalmente, especies insolubles en el medio (p. ej. $Zn(OH)_2$ entre pH 8 y 13). Es por ello que los experimentos se realizaron a valores de pH de 6.9 y 5.9.

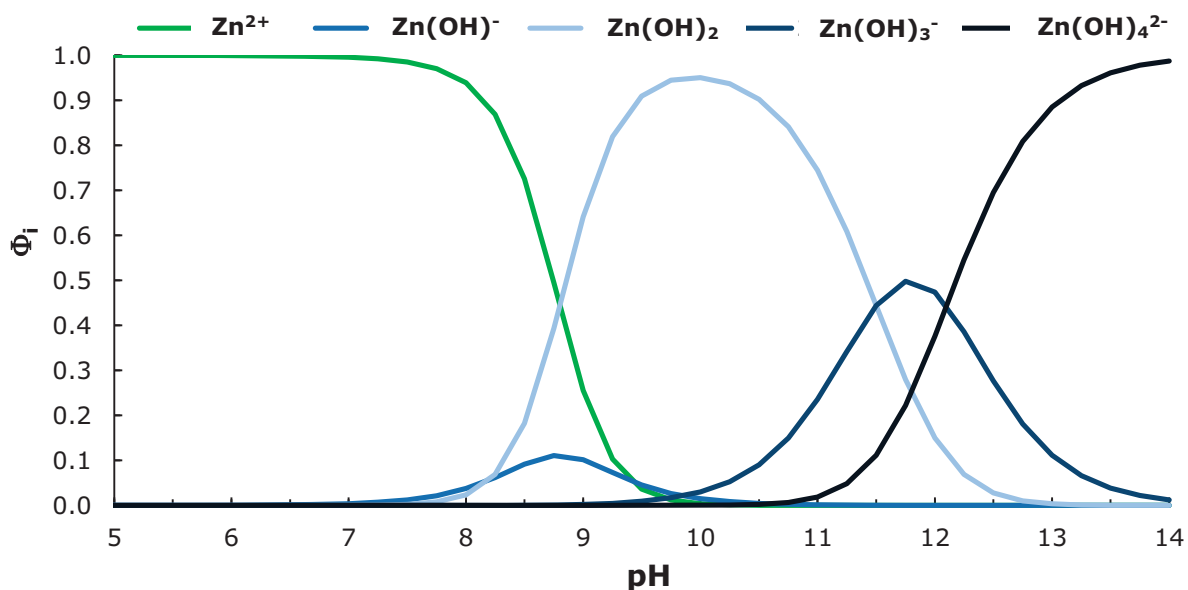


Figura. 3.17. Diagrama de la abundancia relativa (Φ_i) de los complejos hidróxido que puede formar el Zn^{2+} en función del pH de la disolución.

No obstante, podría asumirse que a menores valores de pH en la disolución de análisis, se podrían esperar mayores valores de sensibilidad, originados por la mayor disponibilidad de analito en su forma libre. No obstante, se observa que, pese a que ambos valores de pH estudiados se encuentran por debajo del límite de 7.25, el pH de análisis que permitió mejores resultados es el de 6.9. Se propone que tal comportamiento (mayor sensibilidad a pH 6.9 que a pH 5.9) se debe a que tras un aumento en el pH de la disolución de electrolito soporte, las moléculas de **Salfen 1** ofrecen una mayor viabilidad de desprotonación durante su interacción con el analito Zn^{2+} . De tal forma, el equilibrio de reconocimiento ionóforo-analito se realizaría con una mayor eficiencia, aumentando por consiguiente, la sensibilidad.

Aunado a ello, se reporta en la literatura que a pH ácidos el grupo imino tiende a hidrolizarse⁸⁰, por lo las bases de Schiff probablemente se descomponen conforme se disminuye el pH de la disolución bajo análisis, impidiendo así que se lleve a cabo el equilibrio de reconocimiento ionóforo-analito.

Es de destacar que las disoluciones de pre-acondicionamiento en ausencia de Zn^{2+} y pH 6.9 permiten obtener sistemas que exhiben un comportamiento casi Nernstiano (sensibilidad de 30.06 mV), mientras que a los diferentes valores de concentración nominal de Zn^{2+} en las disoluciones de pre-acondicionamiento, el sistema presenta un comportamiento sub-Nernstiano. Este comportamiento de la disminución de la sensibilidad conforme aumenta la concentración nominal de Zn^{2+} en las disoluciones de pre-acondicionamiento, concuerda con lo establecido en el apartado 3.8.3 del presente capítulo, lo cual se explica en términos de la cantidad de sitios de reconocimiento libres en la membrana.

Así mismo se observa que sistema ESI al 2 % m/m de **Salfen 1** presenta de forma general valores de tiempo de respuesta (τ_{99}) superiores a pH 6.9 que a pH 5.9. Lo anterior se visualiza de mejor forma en la fig. 3.18, donde se muestra el gráfico del τ_{99} en función de la concentración nominal de Zn^{2+} en las diferentes disoluciones de pre-acondicionamiento a diferentes valores de pH.

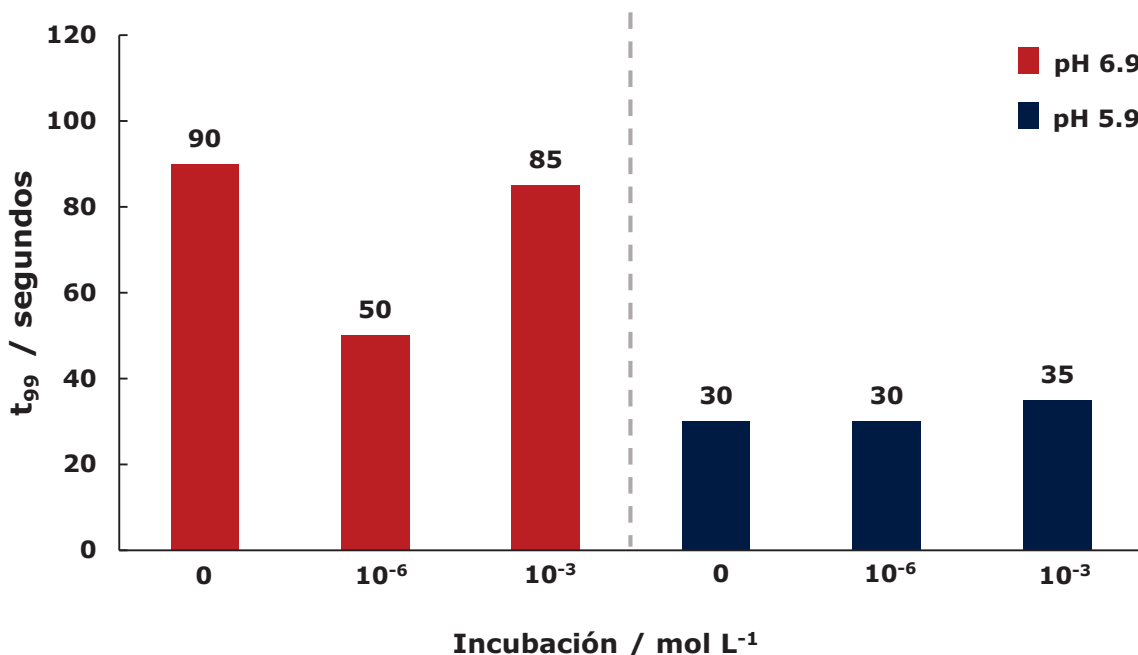


Figura. 3.18. Gráfico del tiempo de respuesta (τ_{99}) del sistema ESI al 2 % m/m de Salfen 1 a pH de 6.9 y 5.9, en función de la concentración de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento.

Se propone que el valor del τ_{99} del sistema ESI está relacionado con el valor de sensibilidad, ya que conforme aumenta la sensibilidad también se incrementa el τ_{99} .

Por lo anterior se propone que al someter al sistema ESI al 2 % m/m de **Salfen 1** en disoluciones de pre-acondicionamiento que contengan electrolito soporte en ausencia de Zn^{2+} y un valor de pH mayor a 6.9 y menor a 7.25, se podría presentar el mejor rendimiento en términos de sensibilidad, pese al consecuente mayor tiempo de respuesta en comparación con las contrapartes pre-acondicionadas con disoluciones con Zn^{2+} o a valores de pH que no se encuentren dentro del intervalo propuesto para realizar el análisis.

Por otra parte, se observa que el valor del LDI que exhibe el sistema ESI varía muy limitadamente en función del pH. Lo anterior se observa de forma más clara al analizar la fig. 3.19, donde se muestra el gráfico del logaritmo negativo del LDI en función de la concentración nominal de Zn^{2+} en las diferentes disoluciones de pre-acondicionamiento con respecto a valores tamponados de pH de 5.9 y 6.9. En dicho gráfico se observa que se obtienen valores de LDI a pH 5.9 que corresponderían a actividades de analito ligeramente menores o iguales en comparación con los valores que se obtienen a pH 6.9, para cada contraparte en condiciones de pre-acondicionamiento equiparables.

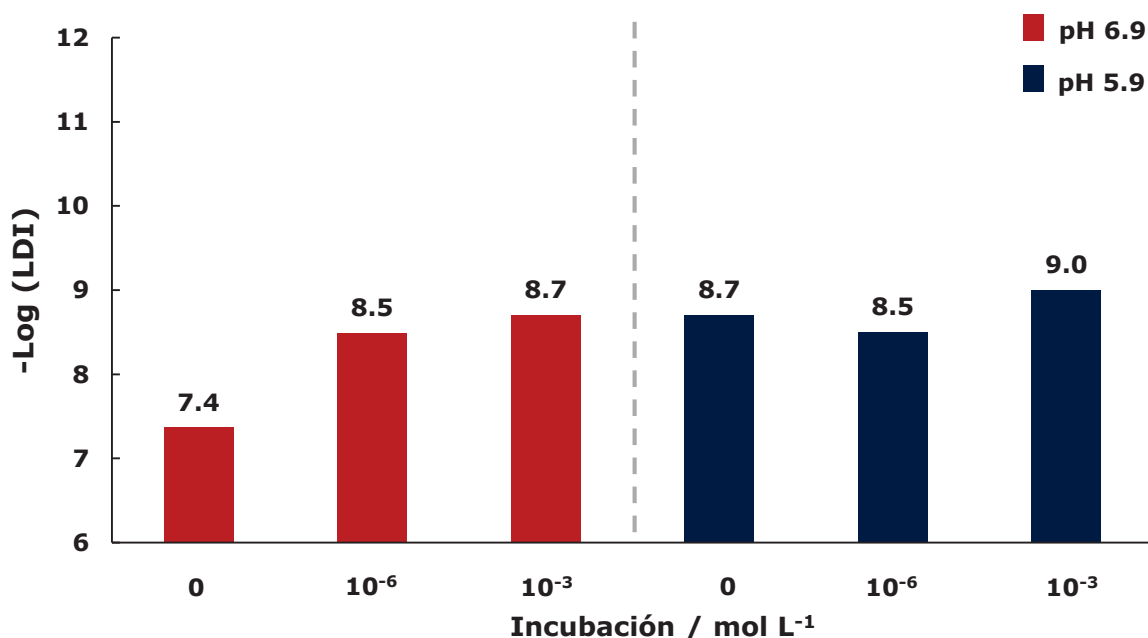


Figura. 3.19. Gráfico del logaritmo negativo del LDI del sistema ESI al 2 % m/m de Salfen 1 a valores pH de 6.9 y 5.9, en función de la concentración de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento.

De forma complementaria se observa que la amplitud del ID que exhibe el sistema ESI se ve influenciada fuertemente por el pH de análisis. A pH 5.9 se obtienen valores de ID que corresponden a actividades de analito menores en comparación con los obtenidos a pH 6.9. Lo anterior se aprecia mejor a través de la fig. 3.20, en la cual se muestra la gráfica del logaritmo negativo de los valores que dan lugar al ID, en función de la concentración nominal de Zn^{2+} con respecto a valores de pH tamponado en 5.9 y 6.9.

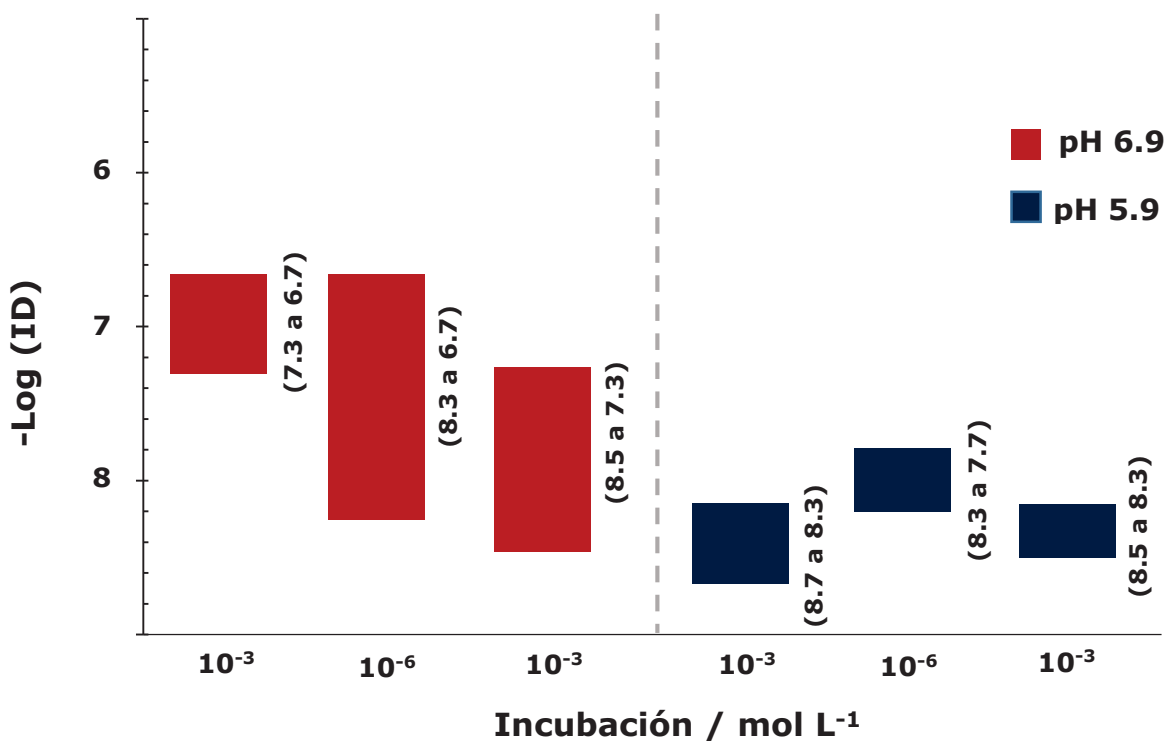


Figura. 3.20. Gráfico del logaritmo negativo de los valores que dan lugar intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{ID})$ del sistema ESI al 2 % m/m de Salfen 1 a valores fijos pH de 6.9 y 5.9, en función de la concentración de Zn^{2+} en la disolución de pre-acondicionamiento.

Asimismo, se puede observar que para los experimentos realizados a pH 6.9, la amplitud del ID varía en función de la concentración de Zn^{2+}

en la disolución de pre-acondicionamiento. De forma general, el valor de inicio del ID se recorre hacia valores que corresponden a actividades de analito menores conforme aumenta la concentración nominal de Zn^{2+} en las disoluciones de pre-acondicionamiento. La misma tendencia se ve, aunque en menor medida, en el máximo valor de actividad de analito en cada ID para cada condición explorada. Tal efecto concuerda con lo propuesto en el apartado 3.8.4 del presente capítulo y se explica en términos de la cantidad de sitios de reconocimiento libres en la membrana.

Es de resaltar que la amplitud de los ID a pH 5.9 es mucho menor en comparación con las amplitudes que exhiben las contrapartes a pH 6.9. El comportamiento anterior es coherente con la teoría expuesta en párrafos anteriores, en donde se propone que a pH 5.9 el sistema de reconocimiento iónico se ve afectado negativamente a causa de una afectación en el equilibrio de reconocimiento ionóforo-analito.

Finalmente, se propone que las condiciones de análisis y pre-acondicionamiento que permiten obtener sensores basados en el ionóforo **Salfen 1**, cuyo rendimiento resulte más prometedor consiste en un pH de trabajo de 6.9, pre-acondicionamiento de ESI en electrolito soporte pero ausencia de analito.

3.8.5. Estudio de la respuesta potenciométrica de los sistemas ESI hacia SO_4^{2-}

Con el objetivo de explorar preliminarmente la potencial viabilidad de la plataforma desarrollada en los apartados 3.8.1 – 3.8.4 del presente capítulo hacia analitos con carga negativa y abrir oportunidades de ampliación del portafolio de aplicaciones de la tecnología desarrollada en esta Tesis, se realizó la evaluación de la respuesta potenciométrica ante SO_4^{2-} por parte de sistemas ESI preparados a través del método de DPR, utilizando como ionóforos a los compuestos **Zn-Salfen 1** y **Zn-Salfen 2**. Para ello se realizaron los estudios de este apartado en la disolución de electrolito soporte estándar, pero pH tamponado en 7.02. Por las propiedades oxofílicas del Zn(II), los complejos metálicos sintetizados podrían jugar el rol de ionóforos neutrales de tipo ácido de Lewis y participar activamente en el proceso de reconocimiento de aniones.⁸¹ Adicionalmente, se realizaron ensayos blanco de manera análoga a la anteriormente descrita, pero utilizando electrodos sin ionóforo en la membrana (ver *Apéndice*).

En este estudio cada sistema ESI evaluado fue sometido a un tratamiento de pre-acondicionamiento en disoluciones con SO_4^{2-} a diferente concentración nominal. Los electrodos preparados fueron evaluados potenciométricamente de la manera anteriormente descrita en el apartado 3.8.3 del presente capítulo, con el objetivo de observar el

efecto de la respuesta potenciométrica hacia el analito SO_4^{2-} en función de las condiciones de pre-acondicionamiento.

En la tabla 3.4 se engloban los resultados de las evaluaciones potenciométricas que permitieron determinar los parámetros operacionales de los sistemas ESI conteniendo a los ionóforos **Zn-Salfen 1**, en concentraciones nominales de 2 % m/m y 4 % m/m, y **Zn-Salfen2** en concentración nominal 2 % m/m. En cada sistema ESI preparado se utilizó CTAB como intercambiador aniónico, en idéntica concentración nominal con respecto a la del ionóforo empleado.

Tabla 3.4. Valores de los parámetros operacionales de los ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Zn-Salfen 1, y 2 % m/m de Zn-Salfen 2 en función de las condiciones de pre-acondicionamiento frente al anión SO_4^{2-} .

Ionóforo* [% m/m]	Incubación ^a [mol L ⁻¹]	Sensibilidad ^b [mV]	-Log(ID) ^c	-Log(LDI) ^d	τ_{99} ^e [s]
2	0	1.01	9.36 a 8.73	9.46	30
	10 ⁻⁶	0.18	8.73 a 8.32	9.36	20
	10 ⁻³	0.44	8.32 a 7.72	9.28	30
4	0	9.55	7.67 a 7.32	7.72	50
	10 ⁻⁶	1.73	8.32 a 7.72	8.65	30
	10 ⁻³	1.85	8.73 a 4.72	9.11	35
2**	0	3.25	7.72 a 6.32	7.80	30
	10 ⁻⁶	0.35	8.59 - 7.32	8.73	25

*Se refiere a la concentración nominal de ionóforo en % m/m con respecto al homopolímero **p-nBA** para formar el ESI. Los valores sin indicaciones especiales corresponden a sensores con **Zn-Salfen 1** como ionóforo.

Para este sistema el ionóforo utilizado fue **Zn-Salfen 2, en la concentración nominal mencionada.

^aHace referencia a la concentración nominal de SO_4^{2-} en la disolución de pre-acondicionamiento.

^bEs el valor de la sensibilidad que posee cada ESI.

^cEs el logaritmo negativo de los valores que dan lugar al intervalo dinámico en cada ESI bajo cada condición experimental mencionada.

^dEs el logaritmo negativo del valor del límite de detección inferior en cada ESI.

^eSe refiere al tiempo de respuesta observado para cada ESI a una actividad de $0.02 \mu\text{mol L}^{-1}$ de SO_4^{2-} .

De la tabla anterior puede observarse que en general el valor de la sensibilidad de los sistemas ESI aumenta conforme disminuye la concentración nominal de SO_4^{2-} en las disoluciones de pre-acondicionamiento. Lo anterior se observa de forma más clara al analizar la fig. 3.21, en donde se muestra el gráfico de la sensibilidad en función de la concentración nominal de SO_4^{2-} en las disoluciones de pre-acondicionamiento, observando que en general se obtiene un valor superior de sensibilidad en ausencia de analito en las disoluciones de pre-acondicionamiento.

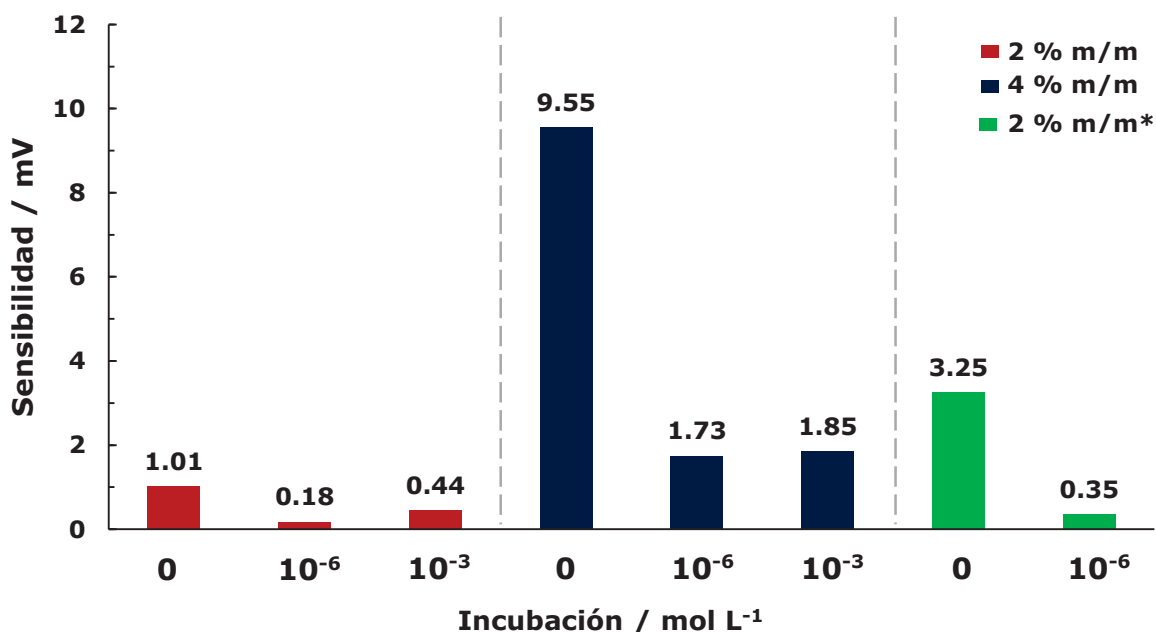


Figura. 3.21. Gráfico de la sensibilidad de los sistema ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Zn-Salfen 1, y 2 % m/m de Zn-Salfen 2* en función de la concentración de SO_4^{2-} en la disolución de pre-acondicionamiento.

De acuerdo con la ecuación 1.6 (ecuación de Nernst), sería de esperar que los valores de sensibilidad correspondiesen a pendientes negativas, e idealmente, con valores cercanos a -30 mV.

No obstante los sistemas ESI conteniendo a los ionóforos **Zn-Salfen 1**, en concentraciones nominales de 2 % m/m y 4 % m/m, y **Zn-Salfen 2** en concentración nominal 2 % m/m, presentan en general un valor absoluto de sensibilidad menor al esperado, pero con signo contrario. Por tanto se propone que los sistemas ESI evaluados responden de forma poco selectiva ante el analito bajo estudio, de forma que exista una poca participación por parte de los ionóforos en el equilibrio de reconocimiento ionóforo-analito.

En este estudio particular se utilizó CTAB como componente en la MSI de los sistemas ESI evaluados con el objetivo de que funcionase como catión lipofílico.⁸²

En el caso mencionado, el CTAB funcionaría como un intercambiador aniónico, lo cual permitiría mantener constante la carga eléctrica dentro de la membrana, al intercambiar iones Br^- con el medio durante el proceso de migración de los iones SO_4^{2-} hacia el interior de la MSI, promoviendo así una participación más eficiente por parte de los ionóforos en el equilibrio de reconocimiento ionóforo-analito.

El comportamiento esperado debería seguir un mecanismo acorde con lo siguiente. Durante el proceso de exposición de la MSI al analito, ocurrirían procesos de intercambio iónico, en los que por cada mol de SO_4^{2-} que ingresa a la membrana deberán migrar dos moles de Br^- de la membrana a la disolución, para así mantener la carga constante de la membrana. Durante este proceso de intercambio se favorecería un aumento en la concentración de SO_4^{2-} dentro de la MSI permitiendo que los ionóforos de tipo Zn-Salfen puedan interaccionar con el analito mediante interacciones supramoleculares entre el SO_4^{2-} cargado negativamente y el centro de Zn que funciona como un ácido de Lewis oxofílico. Lo anterior se observa de mejor manera en la fig. 3.22.

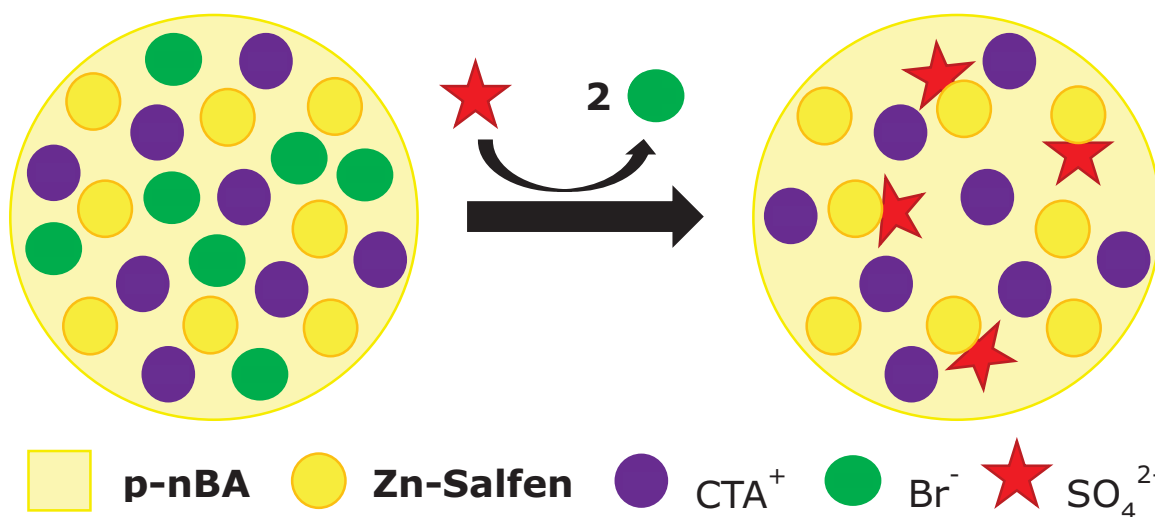


Figura. 3.22. Representación gráfica del proceso de intercambio iónico de Br^- por SO_4^{2-} que ocurre en la membrana.

Sin embargo, los resultados preliminares de sensibilidad observados en la fig. 3.21 muestran que para los casos bajo estudio, probablemente no haya una eficiencia adecuada en los eventos de reconocimiento bajo

las condiciones experimentales mencionadas, que impide que el mecanismo descrito en el párrafo anterior funcione apropiadamente.

Por otra parte, se observa que los sistemas ESI en general presentan valores de tiempo de respuesta (τ_{99}), determinado a una actividad de SO_4^{2-} equivalente a 20 nmol L^{-1} ($10^{-7.7} \text{ mol L}^{-1}$), prácticamente constantes en función de las condiciones de precondicionamiento. Lo anterior se visualiza de mejor forma al analizar la fig. 3.23, en donde se muestra el gráfico del tiempo de respuesta en función de la concentración de SO_4^{2-} y se observa como cada sistema presenta un tiempo de respuesta relativamente constante al variar las condiciones de incubación.

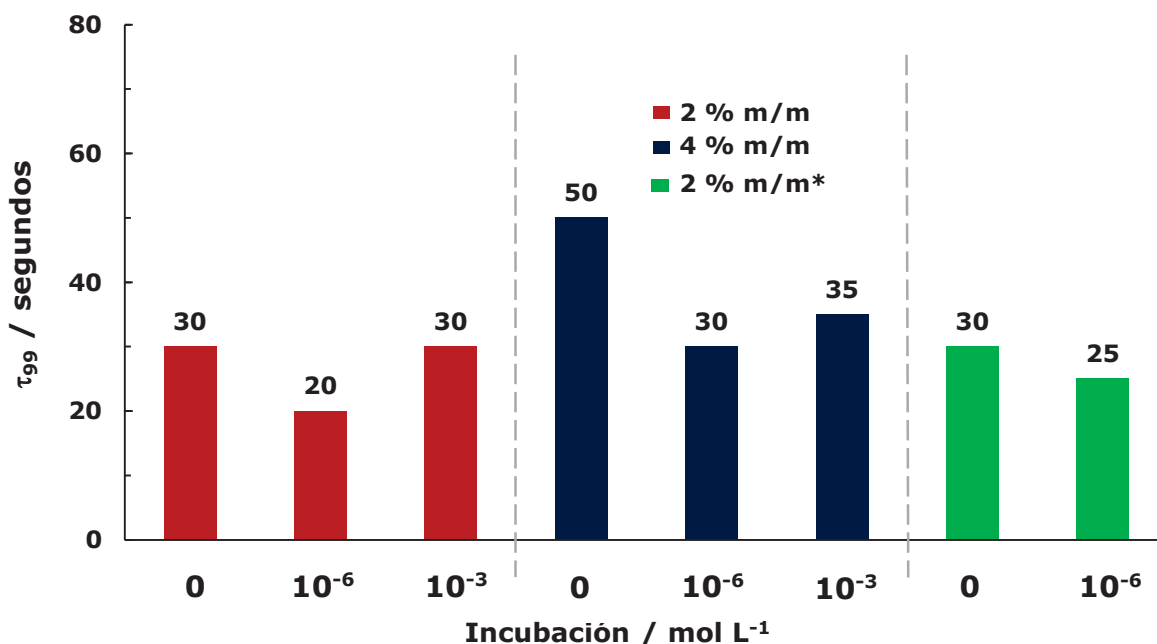


Figura. 3.23. Gráfico del tiempo de respuesta (τ_{99}) de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Zn-Salfen 1, y 2 % de Zn-Salfen 2(*) en función de la concentración de SO_4^{2-} en la disolución de precondicionamiento.

En este caso, se ha encontrado que τ_{99} de los sistemas ESI está relacionado con el valor de la sensibilidad en condiciones equiparables, de manera similar a lo discutido en el apartado 3.8.2.

Por otra parte, se observa que el valor del LDI que exhiben los sistemas ESI varía en función de la concentración nominal SO_4^{2-} en la disolución de pre-acondicionamiento únicamente para los sistemas basados en **Zn-Salfen 1** al 4 % m/m y **Zn-Salfen 2**. Lo anterior se observa de forma clara al analizar la fig. 3.24, donde se muestra el gráfico del logaritmo negativo del LDI en función de la concentración nominal de SO_4^{2-} en las diferentes disoluciones de pre-acondicionamiento, observando que para el sistema al 2 % m/m de **Zn-Salfen 1** el valor del LDI se mantiene prácticamente constante, mientras que para los sistemas al 4 % m/m de **Zn-Salfen 1** y 2 % m/m de **Zn-Salfen 2** el valor del LDI se desplaza a actividades menores conforme aumenta la concentración de SO_4^{2-} .

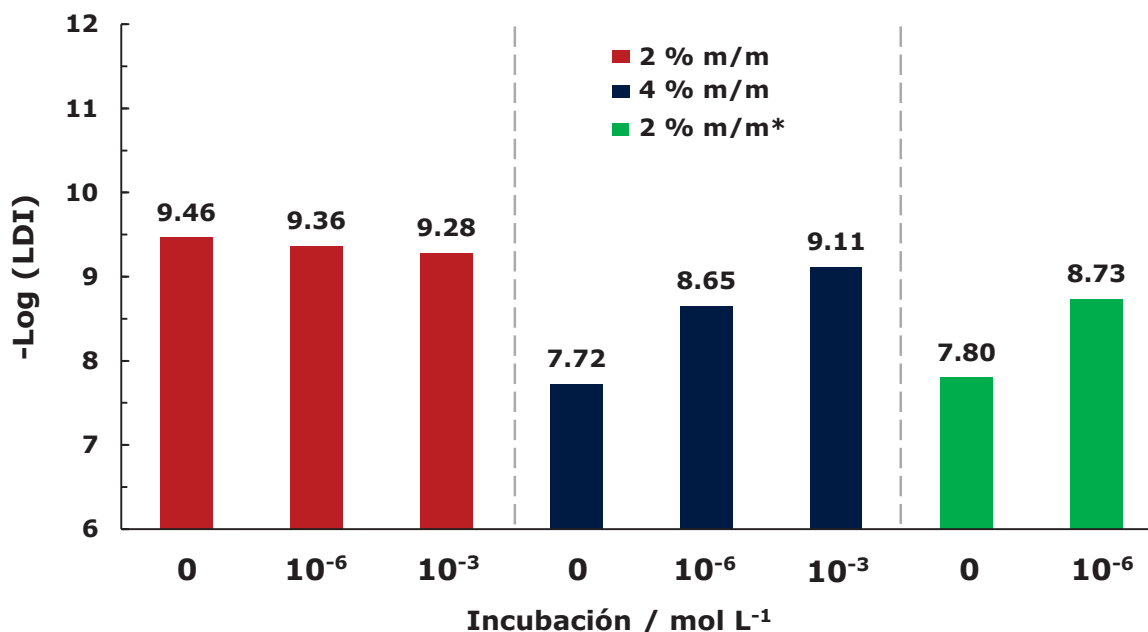


Figura. 3.24. Gráfico del logaritmo negativo del LDI de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Zn-Salfen 1, y 2 % m/m de Zn-Salfen 2^(*) en función de la concentración de SO_4^{2-} en la disolución de pre-acondicionamiento.

Los valores del ID que exhiben los sistemas ESI evaluados siguen una tendencia análoga para los ESI basados en **Zn-Salfen 1** al 4 % 2/2 y **Zn-Salfen 2**, pero no así para **Zn-Salfen 1** al 2 % m/m, en cuyo caso los valores de actividad del ID se desplazan a regímenes mayores conforme aumenta la concentración de Zn^{2+} en la disolución de incubación. Lo anterior se observa de mejor forma a través de la fig. 3.25, donde se muestra la gráfica del logaritmo negativo de los valores que dan lugar al ID, en función de la concentración nominal de SO_4^{2-} en las disoluciones de pre-acondicionamiento. En ella se observa que para el sistema al 2 % m/m de **Zn-Salfen 1** los valores del ID disminuyen conforme aumenta la concentración de SO_4^{2-} en la disolución de pre-

acondicionamiento, los cuales corresponden a valores mayores de actividad. Por otro lado, para los sistemas al 4 % m/m de **Zn-Salfen 1** y 2 % m/m de **Zn-Salfen 2** los valores de ID aumentan al incrementarse la concentración de SO_4^{2-} de incubación, lo cual corresponde a valores menores de actividad de SO_4^{2-} en las disoluciones analizadas.

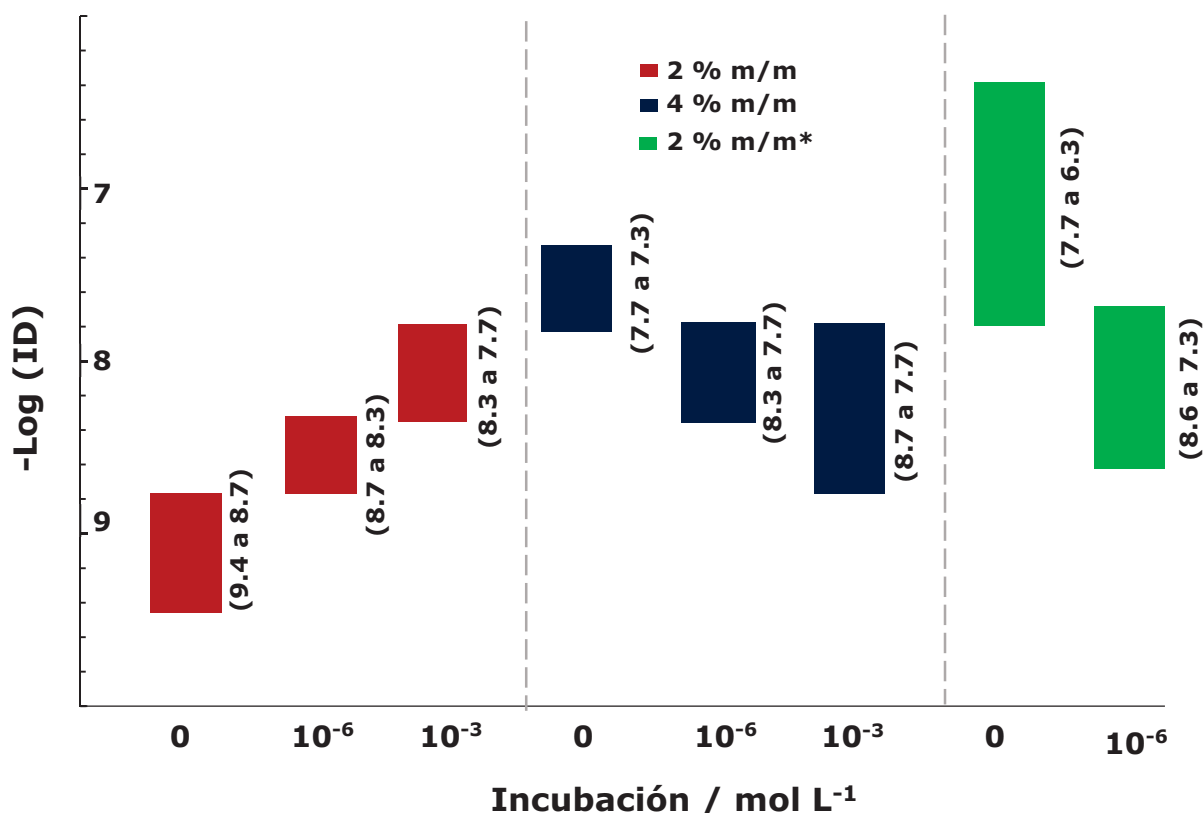


Figura. 3.25. Gráfico del logaritmo negativo de los valores que dan lugar al intervalo dinámico $-\text{Log}(\text{ID})$ de los sistemas ESI al 2 % m/m y 4 % m/m de Zn-Salfen 1, y 2 % m/m de Zn-Salfen 2(*) en función de la concentración de SO_4^{2-} en las disoluciones de pre-acondicionamiento.

Estos comportamientos irregulares de los valores del LDI y del ID en función de la concentración nominal de SO_4^{2-} en las disoluciones de pre-acondicionamiento sugieren que al contrario de las tendencias observadas en los apartados 3.8.3 y 3.8.4, existen otros factores

agonistas hacia los eventos de reconocimiento que podrían estar afectando seriamente el rendimiento de las moléculas de ionóforos en su participación dentro de los procesos de reconocimiento ionóforo-analito, entre ellas, muy probablemente una escasa selectividad iónica. Por lo tanto, se descartan los ionóforos sintetizados como posibles elementos de reconocimiento hacia sulfato en las plataformas diseñadas en esta Tesis.

Conclusiones

Se demostró la prueba del concepto de nuevos sistemas ESI basados en ITO como transductor nanoestructurado y MSI de tipo polimérico conteniendo derivados de bases de Schiff de tipo Salfen como elementos de reconocimiento iónico, mediante su evaluación como electrodos de trabajo en potenciometría a corriente nula.

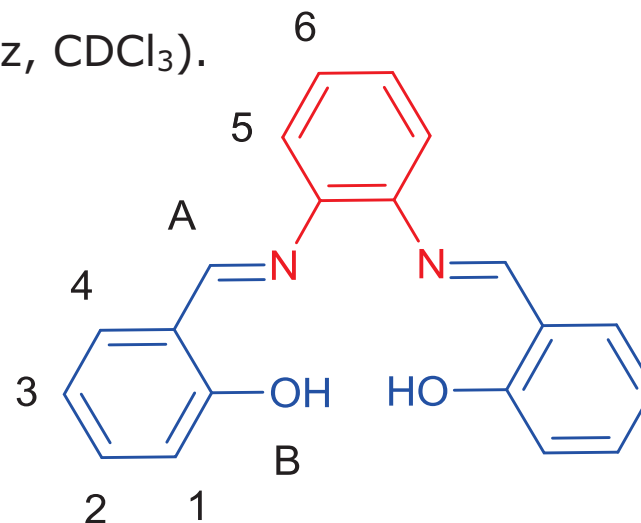
De forma adicional, se alcanzaron los siguientes objetivos particulares.

- Se realizó la síntesis del compuesto 2-hidroxi-1-naftaldehído mediante la reacción de Reimer-Tiemann modificada, utilizando al TBAB como agente de transferencia de fase, obteniendo un rendimiento superior al 70 %, con lo cual se optimizó la reacción sin hacer uso de un gran exceso de CHCl_3 y con un tiempo de reacción menor comparado con la reacción de Reimer-Tiemann clásica.
- Se llevó a cabo la síntesis de las bases de Schiff **Salfen 1-2**, derivadas de 2-hidroxi-1-naftaldehído y de salicilaldehído, empleando una condensación amino-carbonilo con rendimientos superiores al 85 %.
- Se llevó a cabo la coordinación de los compuestos tipo **Salfen 1-2** al catión Zn^{2+} con rendimientos superiores al 90 %, para dar lugar a los compuestos **Zn-Salfen 1-2**.

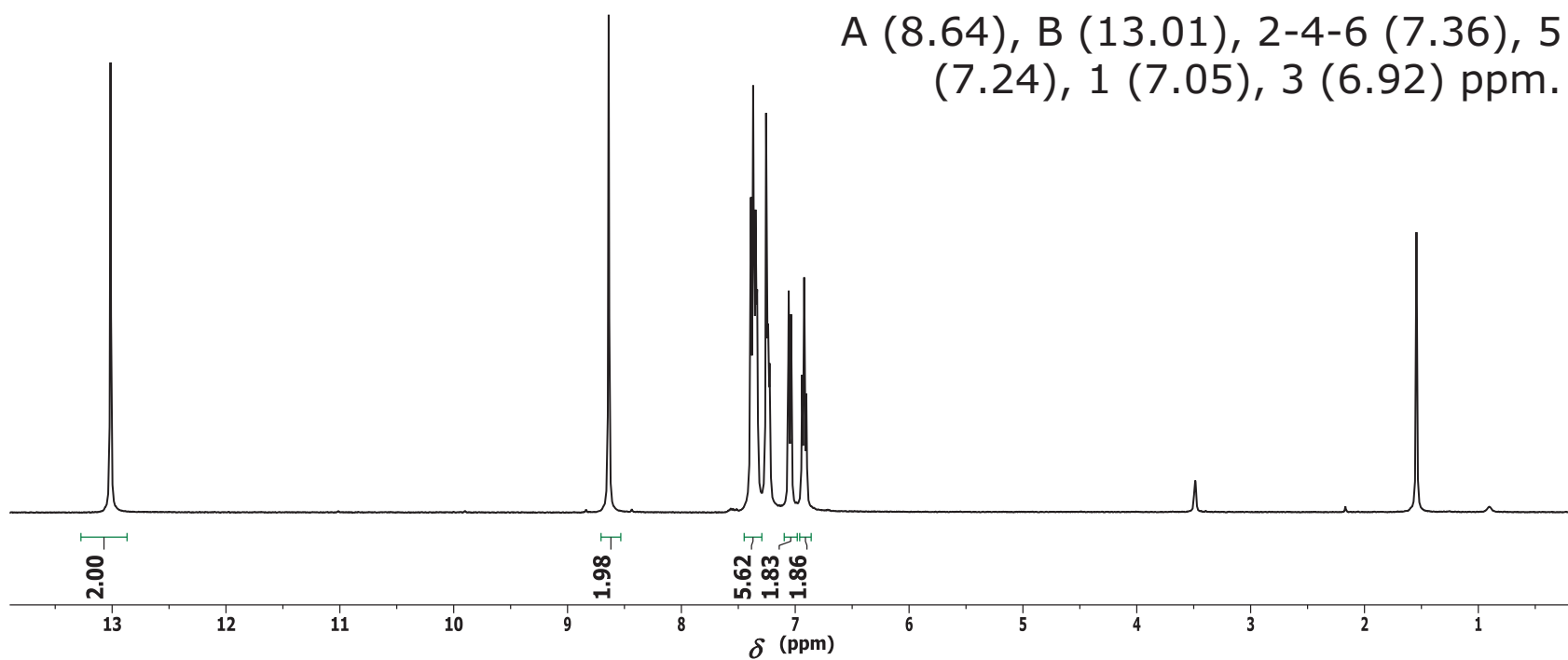
- Se realizó la síntesis y caracterización de homopolímero **p-nBA** utilizando polimerización por vía radicalaria.
- Se realizó la deposición de MSI en forma de películas delgadas, basadas en **p-nBA** y **Salfen 1-2/ Zn-Salfen 1-2** como ionóforos, electrodos comerciales de ITO, utilizando las técnicas DPR y DPI.
- Se realizó la caracterización microscópica de los sistemas ESI desarrollados, demostrando la viabilidad de ambas técnicas DPR y DPI en la preparación de MSI.
- Se demostró que los sistemas ESI exhiben un tiempo corto de estabilización en medio acuoso, lo cual ofrece una oportunidad de análisis rápido.
- Se demostró que el método de preparación de la MSI es crucial en el rendimiento operativo de los ESI en potenciometría.
- Se demostró que los parámetros operacionales de los distintos sistemas ESI varían en función de las condiciones de pre-acondicionamiento, obteniendo los mejores rendimientos en aquellos casos en los que se sometieron los ESI a protocolos de pre-acondicionamiento en disoluciones con electrolito soporte.
- Se demostró que los parámetros operacionales de los distintos sistemas ESI varían en función del pH de la disolución bajo análisis, obteniendo los mejores resultados cuando el pH permite una adecuada interacción analito-ionóforo, teniendo en cuenta que el

- ionóforo ofrezca una viabilidad de interacción hacia el analito y que el analito no presente equilibrios parásitos.
- Se establece que el sistema ESI que ofrece una mejor respuesta potenciométrica frente al analito Zn^{2+} se obtiene cuando tal sistema es formado a través del método DPR con 2 % de Salfen 1, pre-acondicionado en ausencia de analito y con un valor de pH de 6.9 de la disolución de electrolito soporte.
 - Se demostró que los sistemas ESI formados a partir de **Zn-Salfen 1-2** no exhiben una eficiencia adecuada en los eventos de reconocimiento bajo las condiciones experimentales mencionadas, debido a la presencia de factores antagonistas hacia los procesos de reconocimiento iónico.

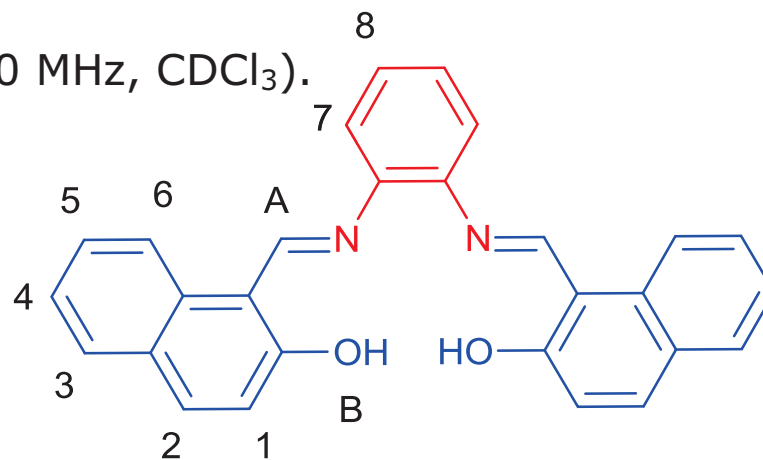
A.2. Espectro de **Salfen 1** de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3).



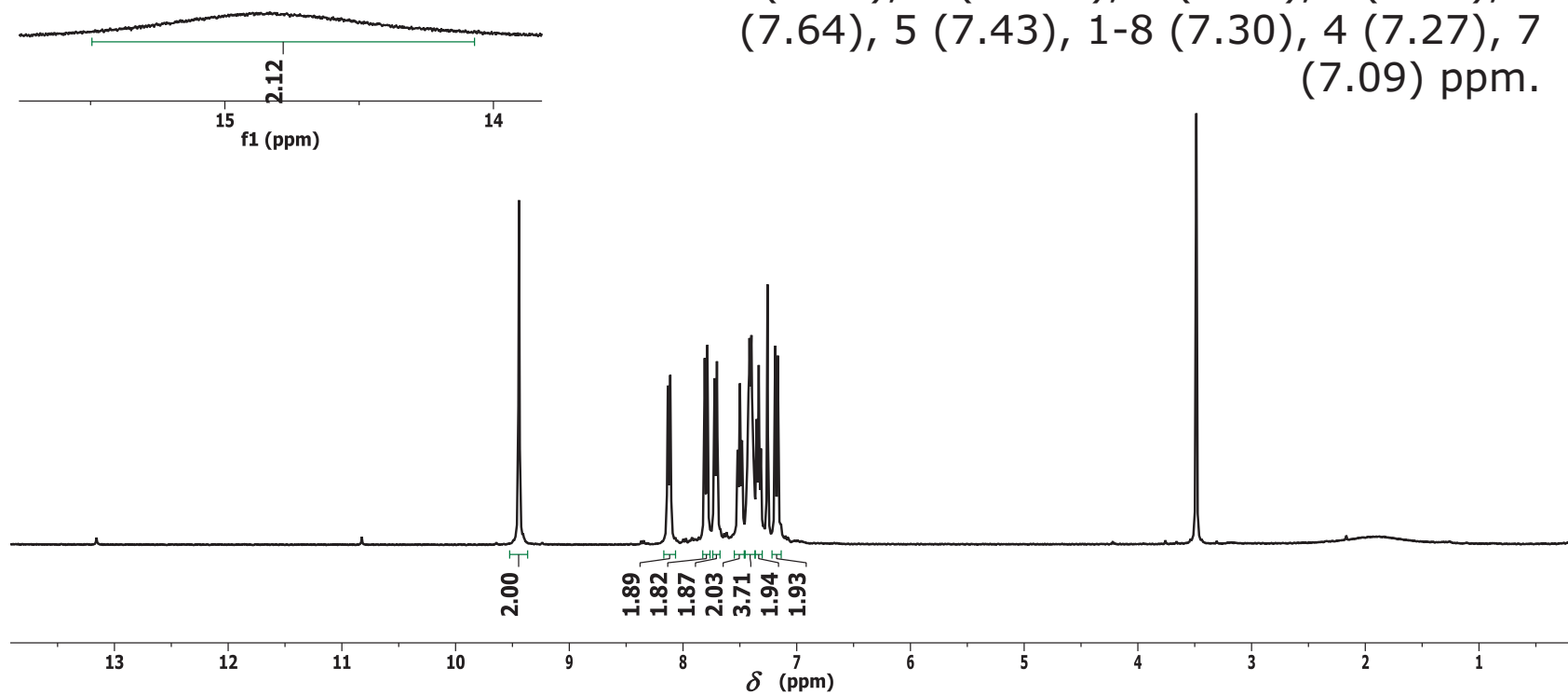
A (8.64), B (13.01), 2-4-6 (7.36), 5 (7.24), 1 (7.05), 3 (6.92) ppm.



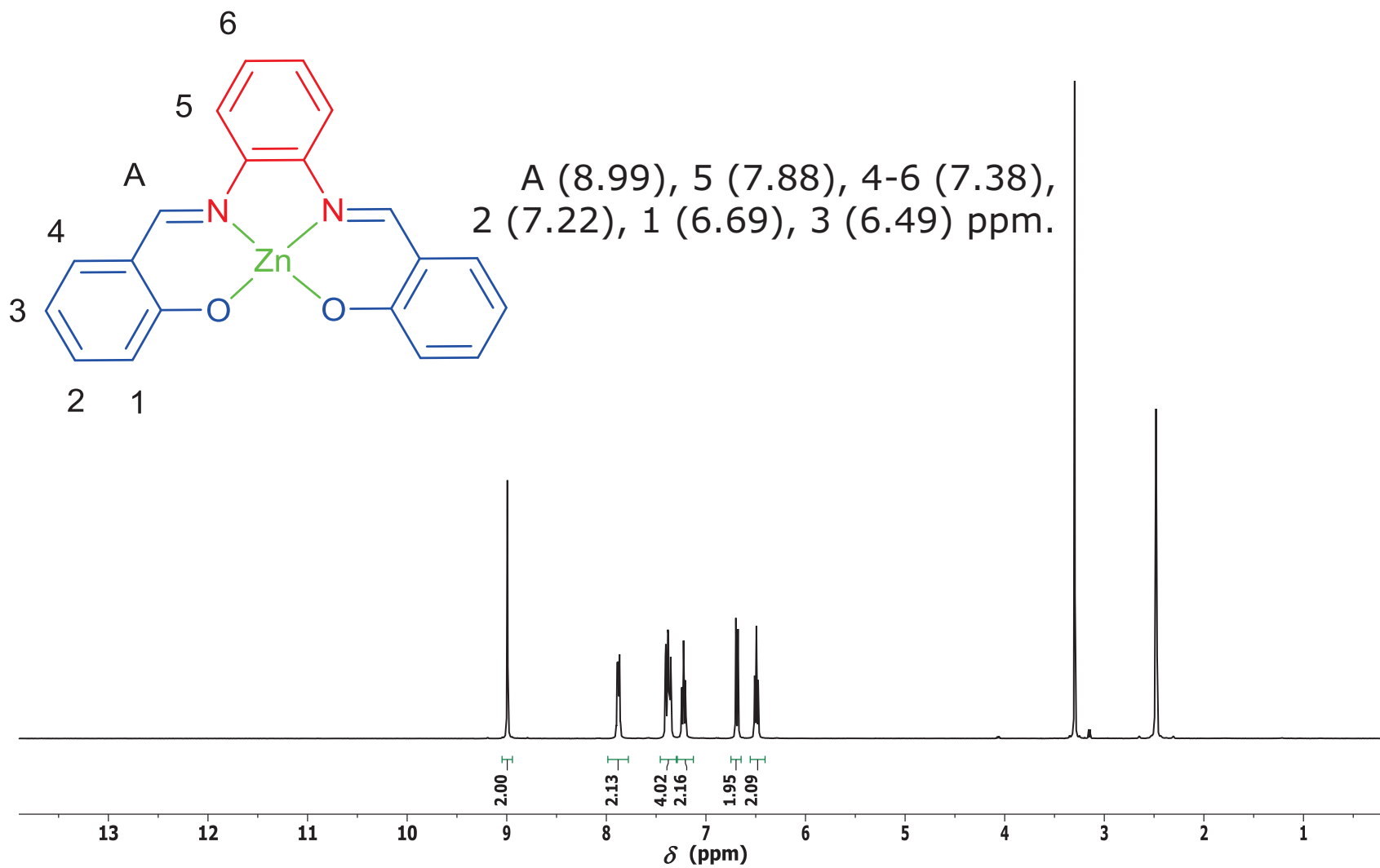
A.3. Espectro de **Salfen 2** de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3).



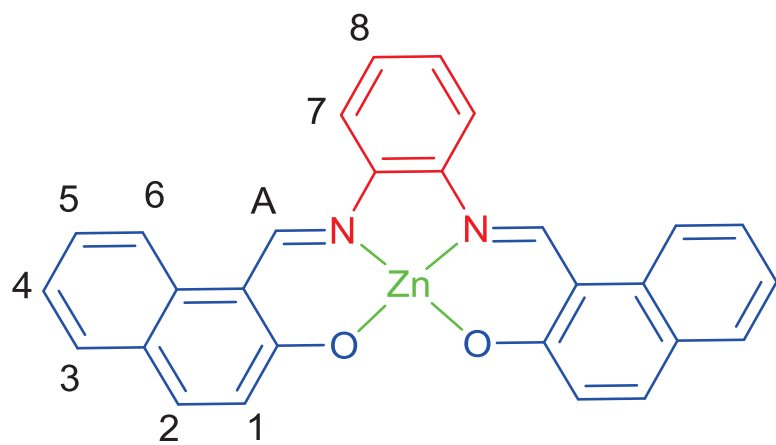
A (9.38), B (14.92), 2 (8.05), 3 (7.73), 6 (7.64), 5 (7.43), 1-8 (7.30), 4 (7.27), 7 (7.09) ppm.



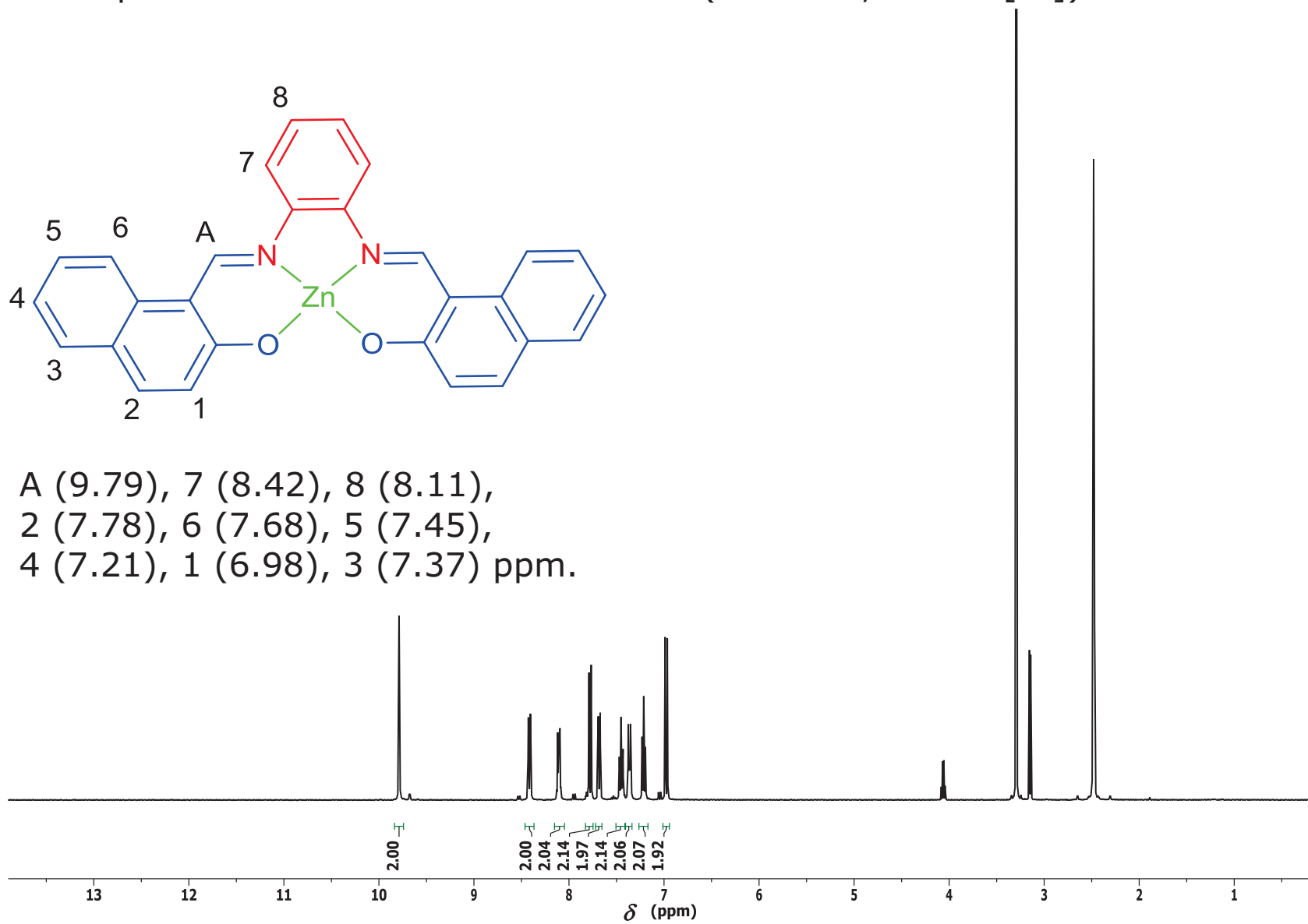
A.4. Espectro de **Zn-Salfen 1** de ^1H RMN (400 MHz, DMSO- $[\text{d}_6]$).



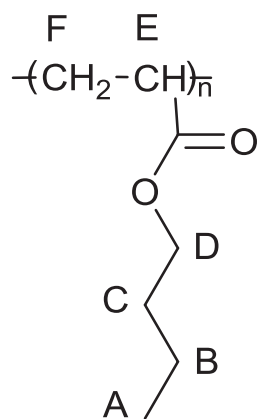
A.5. Espectro de **Zn-Salfen 2** de ^1H RMN (400 MHz, DMSO- $[\text{d}_6]$).



A (9.79), 7 (8.42), 8 (8.11),
 2 (7.78), 6 (7.68), 5 (7.45),
 4 (7.21), 1 (6.98), 3 (7.37) ppm.



A.6. Espectro del **p-nBA** de ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3).



A (0.94), B (1.38), C y F (1.60), F (2.31),
 E (3.49), D (4.03) ppm.

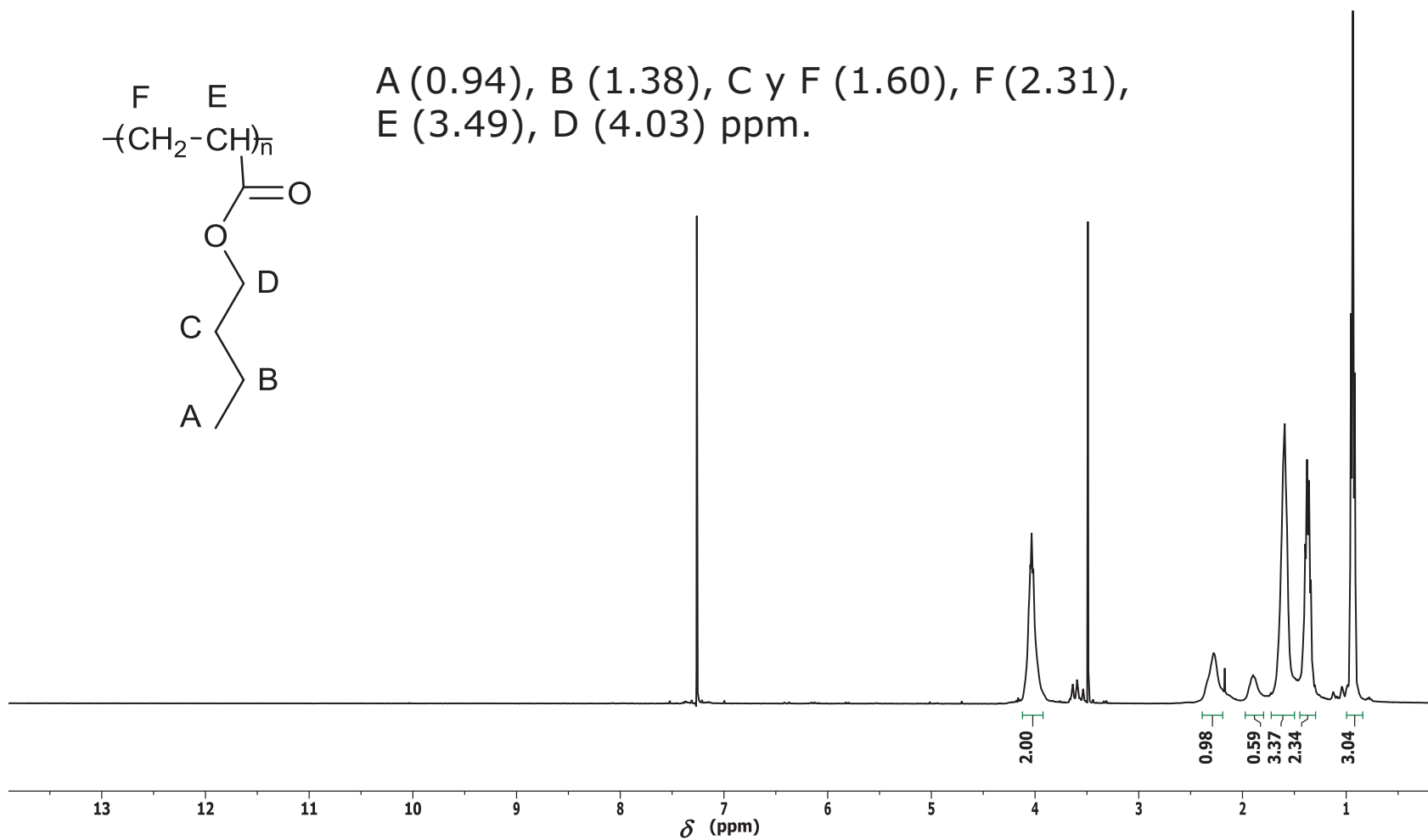


Tabla A. 1. Promedio de las mediciones del grosor de las MSI depositadas por los métodos DPR y DPI.

Método de deposición	Grosor [μm]	Método de deposición	Grosor [μm]
DPR	80	DPI	110
	70		110
	80		120
Promedio	77 (6)	Promedio	113 (6)

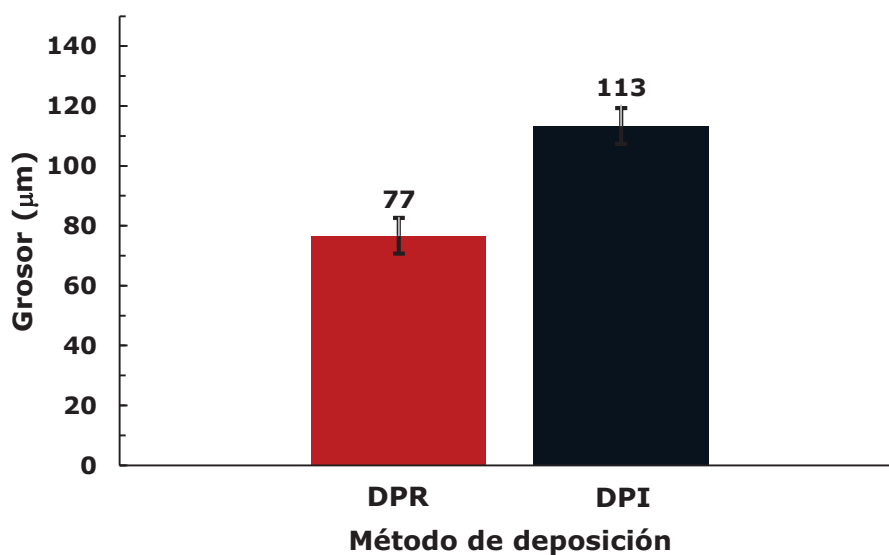


Figura. A.1. Gráfico del grosor de las MSI en función del método de deposición.

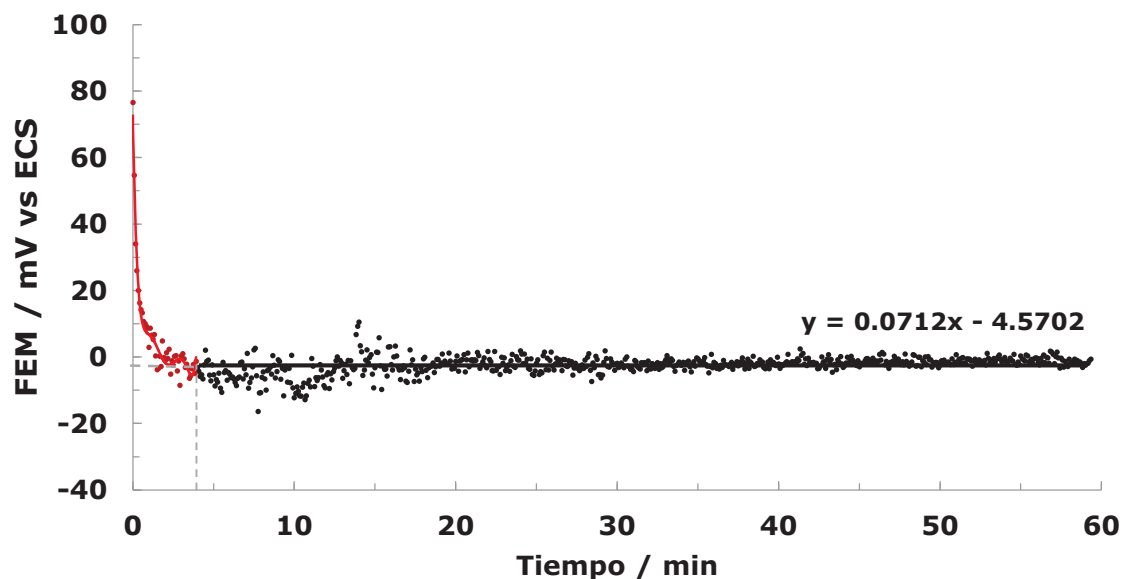


Figura. A.3. Gráfico de la fuerza electromotriz en función del tiempo de un ESI con 0 % m/m de ionóforo utilizado como electrodo de trabajo, obtenido a través del método DPR.

La línea roja establece el comportamiento de la FEM antes de estabilizarse en un 99 % y la línea negra concuerda con el valor promedio de la FEM una vez estabilizada, la intersección entre ambas rectas determina el tiempo de estabilización del sistema evaluado. Este análisis se realizó por triplicado y los resultados de estas evaluaciones se engloban en la tabla A. 2.

Tabla A.2. Resultados de la estimación del tiempo de estabilización para el sistema ESI con 0 % m/m de ionóforo.

SISTEMA	Tiempo [segundos]
ESI-1	228
	270
	240
Promedio	238 (22)

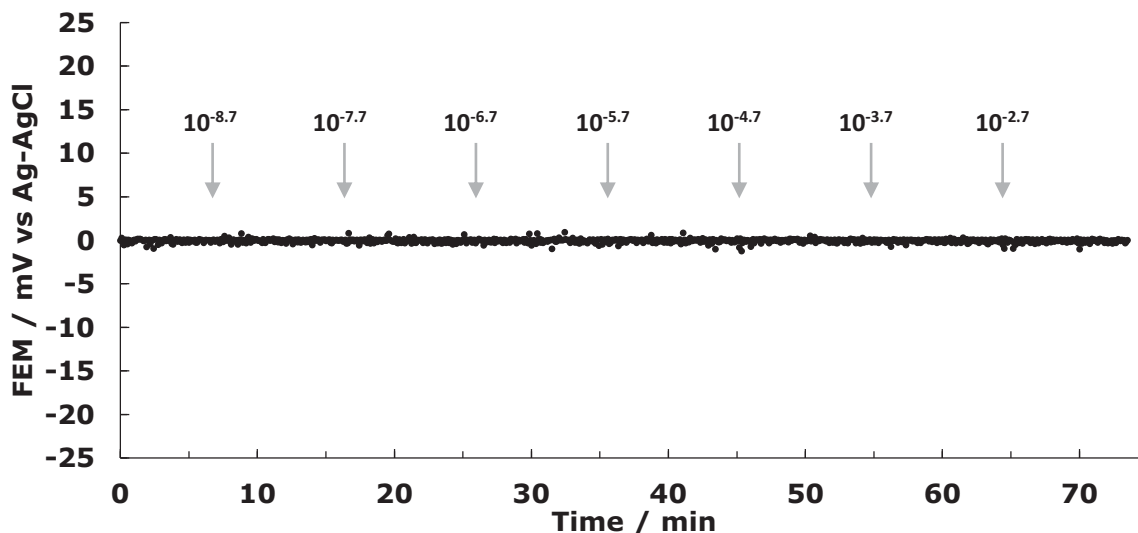


Figura. A.4. Gráfico de la FEM ante concentraciones incrementales de analito (Zn^{2+}) en función del tiempo, empleando como electrodo de trabajo un sistema ESI preparado por DPR al 0 % m/m de ionóforo. Las flechas indican el tiempo en el cual se realizaron las adiciones de Zn^{2+} y la actividad del mismo en la disolución en mol L^{-1} . En el gráfico se observa la ausencia de respuesta potenciométrica en todo el intervalo de concentraciones.

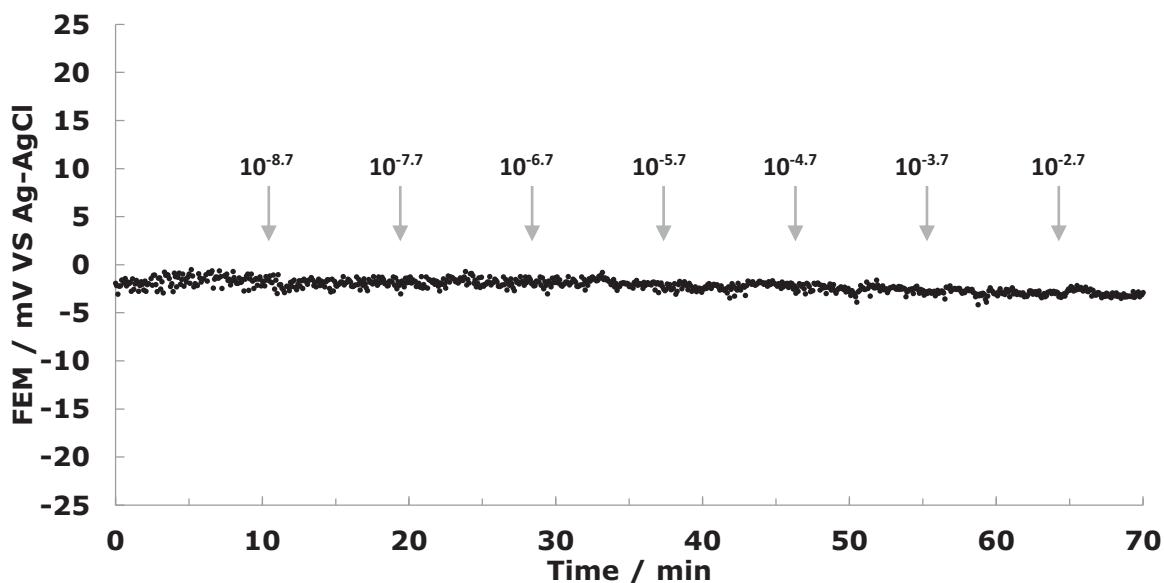


Figura. A.5. Gráfico de la FEM ante concentraciones incrementales de analito (SO_4^{2-}) en función del tiempo, empleando como electrodo de trabajo un sistema ESI preparado por DPR al 0 % m/m de ionóforo. Las flechas indican el tiempo en el cual se realizaron las adiciones de SO_4^{2-} y la actividad del mismo en la disolución en mol L^{-1} . En el gráfico se observa la ausencia de respuesta potenciométrica en todo el intervalo de concentraciones.

Tabla A.3. Valores de los parámetros operacionales de los ESI en función del método de deposición.

Ionóforo* [% m/m]	Deposición ^a	Sensibilidad ^b [mV]	-Log(ID) ^c		-Log(LDI) ^d	τ_{99} ^c [s]
2	DPR	11.760	6.76	6.36	6.84	50
		30.600	7.36	5.36	7.48	80
		31.770	7.36	5.76	7.48	70
	Promedio	31.185	7.06	5.66	7.15	75
	Desviación estándar	0.827	0.35	0.50	0.37	7
	DPI	2.073	8.31	5.31	9.00	25
		1.171	7.52	5.52	8.11	20
		2.510	6.30	3.52	6.31	48
	Promedio	1.918	7.76	5.40	8.36	31
	Desviación estándar	0.683	1.01	1.10	1.37	2
4	DPR	5.886	7.52	5.52	8.00	50
		5.427	8.76	7.36	8.61	55
		4.971	7.30	5.31	8.53	60
	Promedio	5.428	7.57	5.58	8.38	50
	Desviación estándar	0.458	0.78	1.13	0.43	1
	DPI	0.030	7.52	5.52	8.52	35
		0.328	8.36	5.76	9.00	30
		0.670	9.00	5.01	9.00	40
	Promedio	0.343	8.57	5.32	8.78	35
	Desviación estándar	0.320	0.74	0.38	0.28	1

*Se refiere a la concentración de ionóforo en % m/m, el ionóforo utilizado fue la **Salfen 1**.

^aHace referencia al método de deposición por el cual fue preparado cada ESI

^aEs el valor de la sensibilidad que posee cada ESI.

^bEs el logaritmo negativo del valor del intervalo dinámico en cada ESI.

^cEs el logaritmo negativo del valor del límite de detección inferior en cada ESI.

^dSe refiere al tiempo de respuesta observado para cada ESI a una actividad de $10^{-7.7}$ de Zn^{2+} .

La ecuación que predice la actividad (\mathcal{A}_i) de una especie iónica i se expresa de la siguiente forma:¹⁵

$$\mathcal{A}_i = [X_i] \gamma_i$$

Ecuación A.1

donde $[x_i]$ es la concentración de la especie en mol L⁻¹ y γ_i es su coeficiente de actividad.

Para obtener el valor del coeficiente de actividad se utiliza la ecuación expandida de Debye-Hückel:

$$\log \gamma_i = -\frac{0.5z_i^2 \mu^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{\alpha \mu^{\frac{1}{2}}}{305}}$$

Ecuación A.2

donde z_i corresponde al valor de la carga del ion, α es el tamaño del radio hidratado del ion (en picómetros, 10⁻¹² m) en una disolución acuosa de fuerza iónica μ , esta ecuación es válida solo para valores de $\mu < 0.1$ mol L⁻¹. La fuerza iónica μ de la disolución acuosa se obtiene a través de la siguiente ecuación:

$$\mu = \frac{1}{2} \sum_i^n ([x_i] z_i^2)$$

Ecuación A.3

Para simplificar el presente estudio se considera que la disolución acuosa de KNO_3 20 mM utilizada como electrolito soporte, será quien imponga el valor de μ en la disolución y por tanto se obtendrá un valor de fuerza iónica constante:

$$\mu = \frac{((20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})1^2) + ((20 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1})(-1)^2)}{2} = 0.02 \text{ mol L}^{-1}$$

Por tanto el valor del coeficiente de actividad γ del ion Zn^{2+} en las disoluciones a analizar será:

$$\gamma_{\text{Zn}^{2+}} = 10^{\frac{[-0.5 \cdot 2^2 \cdot 0.02^{\frac{1}{2}}]}{[1 + \left(\frac{600 \cdot 0.02^{\frac{1}{2}}}{305}\right)]}} = 0.601$$

Por tanto el valor del coeficiente de actividad γ del ion SO_4^{2-} en las disoluciones a analizar será:

$$\gamma_{\text{SO}_4^{2-}} = 10^{\frac{[-0.5 \cdot (-2)^2 \cdot 0.02^{\frac{1}{2}}]}{[1 + \left(\frac{400 \cdot 0.02^{\frac{1}{2}}}{305}\right)]}} = 0.577$$

Referencias bibliográficas

1. Mansoori G. *Principles of nanotechnology*. USA. World scientific. **2005**.
2. Janata J. *Principles of chemical sensors*. USA. Springer. **2009**.
3. Ping H., Boli Z., Yan Y. Research of ITO transparent conductive. *AMM*. 608, 1025-1029, **2014**.
4. Skoog D., Holler F., Crouch S. *Principios de análisis instrumental, sexta edición*. México. Cengage learning. **2008**.
5. Rivera J. *Instrumentación: sensores y principios de medición*. México. Trillas. **2007**.
6. Vetelino J., Reghu A. *Introduction to sensors*. USA. CRC. **2010**.
7. Alegret S. *Sensores electroquímicos: introducción a los quimiosensores y biosensores*. España. Universidad Autónoma de Barcelona. **2014**.
8. Lvova L., Kirsanov., Di Natale C., Legin A. *Multisensor systems for chemical analysis*. USA. CRC. **2013**.
9. Kealey D., Haines P. *Instant notes: analytical chemistry*. United Kingdom. Bios. **2002**.
10. Gründler P. *Chemical sensors: and introduction for scientists and engineers*. Germany. Springer. **2007**.
11. Bobacka J., Ivaska A., Lewenstam A. Potentiometric ion sensors. *Chem. Rev.* 108, 329-351, **2008**.
12. Kimmel D., LeBlanc G., Meschievitz M., Cliffel D. Electrochemical sensors and biosensors. *Anal. Chem.* 84, 685-707, **2012**.
13. Bagotsky V. *Fundamentals of electrochemistry*, second edition. Canada. Wiley. **2006**.

14. Charlot G. Badoz-Lambling J., Trémillon B. *Las reacciones electroquímicas*. España. Toray-Masson. **1969**.
15. Harris D. *Análisis químico cuantitativo*, tercera edición. España. Reverté. **2003**.
16. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Compendium of chemical terminology*. Gold book. Version 2.3.2. **2012**.
17. Konstantin M. *Ion-selective electrodes*. USA. Springer. **2013**.
18. Pretsch E. The new wave of ion-selective electrodes. *Anal. Chem.* 2012. 420A-426A. **2002**.
19. Huheey J., Keiter E., Keiter R. *Química inorgánica: principios de estructura y reactividad*. México. Oxford. **2001**.
20. Pedersen C. *The discovery of crown ethers*. Nobel lecture. **1987**.
21. Michalska A. All-solid-state ion selective and all-solid-state reference electrodes. *Electroanalysis*. 6, 1253-1256, **2012**.
22. Bakker E. Bhakthavatsalam V. Gemene K. Beyond potentiometry: robust electrochemical ion sensor concepts in view of remote chemical sensing. *Talanta*. 75, 629-635, **2008**.
23. Yuan D., Anthis A., Cuartero M., Crespo A. Thin layer ionophore-based membrane for multianalyte ion activity detection. *Anal. Chem.* 87, 8640-8645, **2015**.
24. Zahran E., New A., Gavalas V., Bachas L. Polymeric plasticizer extends the lifetime of pvc-membrane ion-selective electrodes. *Analyst*. 129, 757-763, **2014**.
25. Harsanyi G. *Polymer films in sensor applications*. USA. Technomic. **2005**.

26. Richardson J., Björnmaln M., Caruso F. Technology-driven layer-by-layer assembly of nanofilms. *Science*. 348, 2491-2500, **2015**.
27. Norman K., Ghanbari-Siahkali A., Larsen N. Studies of spin-coated polymer films. *Phys. Chem.* 101, 174- 211, **2005**.
28. <http://www.nano.gov/about-nni/glossary> United States National Nanotechnology Initiative, glossary, consultado: 2016-04-08 19:00 h.
29. Escárcega-Bobadilla M., Zelada-Guillén., Pyrlin S., Wegrzyn M., Ramos M., Giménez E., Stewart A.m., Maier G., Kleij A. Nanorings and rods interconnected by self-assembly mimicking an artificial network of neurons. *Nat. Commun.* 4:2648, 1-12, **2013**. (Imagen bases de Schiff).
30. Li Y., Yu X., Yang Q. Fabrication of TiO₂ nanotube thin films and their gas sensing properties. *Sensors*. 1-19, **2009**. (Imagen ITO).
31. Ebrahimi F. Nanotechnology and nanomaterials. Croatia. Intech. **2012**. (Imagen Kevlar).
32. Las imágenes fueron descargadas de red de diversas páginas de acceso libre y sin fines de lucro.
33. Shah M., Ahmad T. *Principles of nanoscience and nanotechnology*. India. Oxford. **2010**.
34. A) Kenneth J., Klabunde R., Richards M. *Nanoscale materials in chemistry*. USA. Wiley. **2009**. B) Rendón I. *Tratamiento y caracterización electroquímica de electrodos de óxido de indio dopado con óxido de estaño (ITO) y su aplicación en electrodescontaminación de fenol en agua*. México. UNAM. **2013**.

35. Fortunato E., Barquinha P., Martins R. Oxide semiconductor thin-film transistors. *Adv. Mater.* 24, 2945-2986, **2012**.
36. Mirkin M., Amemiya S. Nanoelectrochemistry. USA. CRC Press. **2015**.
37. Düzgün A., Zelada-Guillén G., Crespo G., Macho S., Riu J., Rius F. Nanostructured materials in potentiometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 399, 171-181, **2011**.
38. Minami T. Transparent conducting oxide semiconductors for transparent electrodes. *Semicond. Sci. Technol.* 20, 35-44, **2005**.
39. Yin T., Qin W. Applications of nanomaterials in potentiometric sensors. *Trends Anal. Chem.* 51, 79-86, **2013**.
40. Chen Z., Li W., Li R., Zhang Y., Xu G., Cheng H. Fabrication of highly transparent and conductive indium-tin oxide thin films with a high figure of merit via solution processing. *Langmuir.* 29, 13836–13842, **2013**.
41. <https://www.scopus.com/> Elsevier, búsqueda por palabras clave: "ion selective electrodes", consultado: 2016-05-16 20:00 h.
42. Steed J. *Supramolecular chemistry: molecules to nanomaterials*. Canadá. Wiley. **2012**.
43. March J., Smith M. *March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms and structure*, seventh edition. Canadá. Wiley. **2013**.
44. László K., Czako B. *Strategic applications of named reactions in organic synthesis*. USA. Elsevier. **2005**.
45. Clayden J., Greeves N., Warren S. *Organic chemistry*, second edition. USA. Oxford. **2012**.

46. Carey F. Giuliano R. *Organic chemistry*, sixth edition. USA. McGraw Hill. **2013**.
47. Qin W., Long S., Panunzio M., Biondi S. Schiff bases. *Molecules*. 18, 12264-12289, **2013**.
48. Vigato P., Peruzzo V., Tamburini S. Acyclic and cyclic compartmental ligands. *Coord. Chem. Rev.* 256, 953-1114, **2012**.
49. A) Akine S., Nabeshima T. Cyclic and acyclic oligo(N_2O_2) ligands for cooperative multi-metal complexation. *Dalton Trans.* 47, 10395-10408, **2009**. B) Chatziefthimiou S., Lazarou Y., Hadjoudis E. Dziembowska T. Mavridis I. Keto forms of salicylaldehyde Schiff bases: structural and theoretical aspects. *J. Phys. Chem. B.* 110, 23701-23709, **2006**.
50. Kumar S., Nath D., Saxena P. Applications of metal complexes of Schiff bases. *J. Sci. Ind. Res.* 68, 181-187, **2009**.
51. A) Jiang N., Li S., Xie S., Li Z., Wang K., Wang X. Design, synthesis and evaluation of multifunctional salphen derivatives for the treatment of Alzheimer's disease. *Eur. J. Med. Chem.* 87, 540-551, **2014**. B) Xu S., Liu., Li D., Wang., Gou J., Wang C., Chunyin C. Fe-Salphen complexes from intracellular pH-triggered degradation of Fe_3O_4 -Salphen-In(III) CPPs for selectively killing cancer cells. *Biomaterials*. 35, 1676-1685, **2014**.
52. A) Host'álek Z., Mundil R., Císarová I., Trhlíková O. Grau E. Salphen-Co(III) complexes catalyzed copolymerization of epoxides with CO_2 . *Polymer*. 63, 52-61, **2014**. B) Naik A., Fontaine G., Bellayer S. Salen based Schiff bases to flame retard thermoplastic polyurethane mimicking

- operational strategies of thermosetting resin. *RSC Adv.* 5, 48224-48235, **2015**.
53. Doistau B., Tron A., Denisov S. Jonusauskas G., McClenaghan N. Gontard G. Terpy(Pt-salphen)₂ switchable luminescent molecular tweezers. *Chem. Eur. J.* 20, 15799-15807, **2014**.
54. Morrison R., Boyd R. *Organic chemistry*, seventh edition. Pearson. India. **2011**.
55. Robert J., Young P., Lovell A. *Introduction to polymers*, third edition. CRC press. United Kingdom. **2011**.
56. Carraher C. *Introduction to polymer chemistry*, third edition. USA. CRC Press. **2013**.
57. Cowie J. *Polymers: chemistry and physics of modern materials*, third edition. Scotland. CRC Press. **2007**.
58. Saldívar E., Vivaldo E. *Handbook of polymer synthesis*. Wiley. Canada. **2013**.
59. Paquette L., Crich D., Fuchs P., Molander G. *Encyclopedia of reagents for organic synthesis volume 1*, second edition. USA. Wiley. **2009**.
60. Behabtu N., Young C., Tsentelovich D, Kleinerman O. Strong, light, multifunctional fibers of carbon nanotubes with ultrahigh conductivity. *Science*. 339, 182-186, **2013**.
61. Yong-Hao M., Bolin L. Biodegradable and injectable polymer-liposome hydrogel: A promising cell carrier. *Polym. Chem.* 7, 2037-2044, **2016**.

62. Won-Kyung S., Ji-Hyun Y. Surface-modified separators prepared with conductive polymer and aluminum fluoride for lithium-ion batteries. *J. Power Sources*. 279, 737-744, **2015**.
63. Xiaochun Z., Rong L., Maiyong Z. Polymer nanoreactor with "mobility-recalling" domains for on/off switchable catalysis. *Chem. Cat. Chem.* 7, 814-818, **2015**.
64. Fried J. *Polymer science and technology*, third edition. USA. Prentice Hall. **2014**.
65. Demir R., Morcrette M., Jean-Marie T. Use of ion-selective polymer membranes for an aqueous electrolyte rechargeable Li-ion-polysulphide battery. *J. Mater. Chem.* 3, 2869-2875, **2015**.
66. Pawlak M., Bakker E. Chemical Modification of Polymer Ion-Selective Membrane Electrode Surfaces. *Electroanalysis*. 26, 1121-1131, **2014**.
67. Wypych G. *Handbook of plasticizers*, second edition. Canada. ChemTec Publishing. **2012**.
68. Lee Y., Han L., Ahmad M. A hydrogen ion-selective sensor based on non-plasticized membranes. *Sensors*. 2, 339-346, **2002**.
69. Heng L., Hall E. Hydrogen Ion-Selective Sensor Based on Non-Plasticised Methacrylic-acrylic Membranes. *Anal. Chim. Acta*. **1996**, 324, 47-56.
70. Kalechits G., Osinovskii A., Matveenkov V., Ol'khovik K. Synthesis of 2-Hydroxy-1-Naphthaldehyde under Conditions of Heterogeneous Catalysis. *Russ. J. Appl. Chem.* 75, 979-98, **2002**.

71. Narang S., Mehta R., Upadhyay S. Polyethylene glycol and montmorillonite clay anchored Schiff base ligand-metal complexes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, 3967-3973, **2013**.
72. Taha Z., Ajlouni A., Momani W., Al-Ghzawi A. Synthesis, characterization, biological activities and photophysical properties of lanthanides complexes with a tetradentate Schiff base ligand. *Spectrochim. Acta, Part A.* 81, 570-577, **2011**.
73. Cheng J., Ma X., Zhang Y., Liu J., Zhou X., Xiang H. Optical chemosensor based on transmetalation of salen-based Schiff base complexes. *Inorg. Chem.* 53, 3210-3219, **2014**.
74. Oauri K., Bendia S., Weiss J., Bailly C. Spectroscopic, crystal structural and electrochemical studies of zinc(II) Schiff base complex obtained from 1,2-diaminobenzene and 2-hydroxy-1-naphthaldehyde. *Spectrochim. Acta, Part A.* 135, 624-631, **2015**.
75. Norrman K., Ghanbari-Sianhkali A., Larsen N. Studies of spin-coated polymer films. *Annu. Rep. Chem., Sect. C: Phys. Chem.* 101, 174-201, **2005**.
76. González G., Nogues M. *Principios de microscopía electrónica de barrido y microanálisis químico por Rayos X característicos*. 1ª edición. Facultad de Química. México. UNAM. **2006**.
77. Sorrell T. *Organic chemistry*, second edition. University Science Books California. **2006**.
78. Wynberg H., Meijer E. *Organic reactions, Vol. 28*. John Wiley and sons. **1982**.

79. Ringbom A. *Formación de complejos en química analítica*. España. Alhambra. **1979**.
80. Cordes J., Jenckes P. On the mechanism of Schiff Base Formation. *J. Am. Chem. Soc.* 84, 832-837, **1962**.
81. Shamsipur M., Yousefi M., Hosseini M., Reza M., Sharghi H., Naeimi H. A Schiff Base Complex of Zn(II) as a Neutral Carrier for Highly Selective PVC Membrane Sensors for the Sulfate Ion. *Anal. Chem.* 73, 2869-2874, **2001**.
82. A) Schaller U., Bakker E., Spichiger U. Pretsch E. Ionic additives for ion-selective electrodes based on electrically charged carriers. *Anal. Chem.* 66, 391-398, **1994**. B) Bakker E., Malinowska E., Schiller R., Meyerhoff M. Anion-selective membrane electrodes based on metalloporphyrins: The influence of lipophilic anionic and cationic sites on potentiometric selectivity. *Talanta.* 41, 881-890, **1994**.