



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTILÁN

**Elaboración de un Electrodo Ion Selectivo (ESI) de
PLATA//SULFURO DE PLATA-SULFURO DE PLOMO, para
determinación de Plomo.**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO**

PRESENTA:

GUERRERO SANTANA GUILLERMO EDUARDO

ASESOR: DR. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ SAAVEDRA

CUAUTILÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2019



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

UNAM
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

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

Elaboración de un Electrodo Ion Selectivo (ESI) de PLATA/SULFURO DE PLATA-SULFURO DE PLOMO, para determinación de Plomo.

Que presenta el pasante: Guillermo Eduardo Guerrero Santana
Con número de cuenta: 413046617 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería Química

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 27 de Noviembre de 2018.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. José de Jesús Pérez Saavedra	
VOCAL	Dr. Ricardo Paramont Hernández García	
SECRETARIO	Q. Sonia Rincón Arce	
1er. SUPLENTE	Dr. Julio César Botello Pozos	
2do. SUPLENTE	I.Q. Blanca Andrea Sánchez González	

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

LMCF/cga*

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

A Dios, por prestarme vida y permitirme realizarme profesionalmente.

A mi padre Guillermo, porque con su ejemplo me enseñó a conseguir mis metas a base de trabajo, empeño y disciplina. Gracias por que, aunque hoy no estés presente en vida, pero a ti debo todos mis logros, creyendo en mí cuando nadie lo hizo y el que por mí y su familia entrego todo.

A mi madre Laura, porque en los momentos más difíciles siempre estuviste escuchándome y tratando de sacarme una sonrisa. Gracias porque siempre hiciste todo lo que estuvo en tus manos para apoyarme y con tus palabras me ayudaste a que nunca dejara de confiar en mí, por ser la madre más valiente y decidida del mundo, invencible ante la vida y luchadora por tus hijos. Gracias por hacerme crecer, por defenderme, y tu amor infinito. Amo y admiro a esa mujer, que nunca se cansó de luchar por su familia y le agradezco a Dios por esa gran madre, que me dio la oportunidad de tener. ¡Te Amo mamá!

A Hazel, Cristina Ramirez y Laura por formar parte de una de las mejores etapas de mi vida. Gracias por cada momento compartido, por el apoyo, por el compañerismo, por ser un gran equipo de trabajo, pero, sobre todo, por brindarme su amistad.

A mis Asesores de Tesis, el Dr. José de Jesús Pérez Saavedra por todo el aprendizaje que me brindo. Gracias por todo su apoyo, dedicación, paciencia y tiempo empleado para la culminación de este trabajo.

A mis sinodales, Q. Sonia Rincón Arce, Dr. Julio César Botello al Dr. Ricardo Paramont Hernández Gracia y la IQ. Blanca Andrea Sánchez Gonzales, les agradezco la dedicación y el tiempo empleado en la revisión de esta tesis. Gracias por sus sugerencias y comentarios que contribuyeron a la mejora de este trabajo.

A mis profesores de la carrera. Gracias porque con sus ejemplos, enseñanzas y relatos de experiencias hicieron que me apasionara por el mundo de la química además de formarme como Ingeniero Químico.

A la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán de la Universidad Nacional Autónoma de México por darme el privilegio de tener un lugar en sus aulas y laboratorios, pero principalmente por concederme el orgullo y privilegio de formar parte de esta gran institución y comunidad UNAM.

Trabajo realizado con el apoyo del programa UNAM PVEU -- DGOAE

ÍNDICE

Índice de figuras.....	VII
índice de tablas	VIII
índice de gráficos.....	X
Resumen.....	XII
Objetivos	XIII
Introducción.....	XIV
CAPITULO I MARCO TEÓRICO	15
1.0 Métodos electroanalíticos.....	15
1.1 Reacciones Oxido–Reducción (REDOX).....	15
1.2 Celda electroquímica.....	15
1.2. Celdas electrolíticas.....	16
1.2 Celdas galvánicas	16
1.3 Ecuación de Nernst	17
1.4 Potenciometría.....	18
1.5 Electrodo Indicadores.....	19
1.5.1 Electrodo de primer genero.....	19
1.5.2 Electrodo de segundo género	20
1.6 Electrodo de referencia.....	22
1.7 Potencial de unión líquida	26
1.8 Electrodo Selectivos de Iones (ESI).....	27
1.8.1 Evolución histórica de los ESI	27
1.8.2 Funcionamiento de los electrodos selectivos de iones (ESI).....	28
1.8.3 Teoría y principios de los electrodos selectivos de iones.....	29
1.8.4 Historia de los ESI de membrana líquida.....	30
1.8.5 ESI de membrana líquida.....	30
1.8.6 Electrodo especiales.....	31
1.8.7 Electrodo de estado sólido.....	32
1.8.8 Interferencias de los diferentes electrodos selectivos de iones.....	33
1.8.9 Aplicaciones de los diferentes aniones y cationes en los ESI...	34
1.8.10 Tipos de respuesta del ESI.....	34
1.8.11 Electrodo Selectivo de Iones para determinar Pb^{2+}	35
1.9 Defecto tipo Frenkel y calibración de los ESI _s	36
Plan de trabajo.....	38
Materiales.....	39
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	40
<i>CAPITULO II Armado del ESI $Ag^0/Ag_2S_{(s)}$ para determinar sulfuros.....</i>	40

2.1 Realización de la curva experimental de calibración de un electrodo de Ag/ Ag ₂ S _(s) para determinar sulfuros	42
CAPITULO III Armado del ESI de Ag ₂ S _(s) / PbS _(s) para determinar plomo.....	45
CAPITULO IV Pruebas de funcionalidad del ESI de Ag ₂ S _(s) -PbS _(s) para determinar plomo	47
CAPITULO V Pruebas de interferencia del ESI de Ag ⁰ /Ag ₂ S _(s) /PbS _(s) para determinación de plomo.....	50
5.1 Pruebas de interferencia del ESI de Ag ⁰ /Ag ₂ S _(s) /PbS _(s) para determinación de plomo con el ion metálico interferente Ni ²⁺	50
5.2 Pruebas de interferencia del ESI de Ag ⁰ /Ag ₂ S _(s) /PbS _(s) para determinación de plomo con el ion metálico interferente Cu ²⁺	51
5.3 Pruebas de interferencia del ESI de Ag ⁰ /Ag ₂ S _(s) /PbS _(s) para determinación de plomo con el ion metálico interferente Cr ³⁺	52
RESULTADOS	53
<i>Curva de calibración experimental del Electrodo Selectivo de Iones de Ag⁰/ Ag₂S_(s) para determinación de sulfuros.....</i>	53
<i>Curva de calibración experimental del Electrodo Selectivo de Iones Ag₂S_(s) -PbS_(s) para determinar plomo</i>	54
<i>Curva de calibración experimental del ESI de Ag⁰/Ag₂S_(s) /PbS_(s) para determinación de plomo con el ion metálico interferente Ni²⁺</i>	55
<i>Curva de calibración experimental del ESI de Ag⁰/Ag₂S_(s) /PbS_(s) para determinación de plomo con el ion metálico interferente Cu²⁺</i>	56
<i>Curva de calibración experimental del ESI de Ag⁰/Ag₂S_(s) /PbS_(s) para determinación de plomo con el ion metálico interferente Cr³⁺.....</i>	57
ANÁLISIS DE RESULTADOS	58
<i>Electrodo selectivo de iones de Ag⁰/ Ag₂S_(s) para determinación de sulfuros.....</i>	58
I. Calculó de la curva de calibración teórica de sulfuros.....	59
II. Curva teórica de calibración de sulfuros.....	62
<i>Electrodo selectivo de iones Ag₂S_(s) -PbS_(s) para determinar plomo</i>	64
I. Calculó de la curva de calibración teórica para determinar plomo.....	65
II. Curva teórica de calibración para determinar plomo.....	67
<i>Interferencia del ESI de Ag⁰/Ag₂S_(s) /PbS_(s) para determinación de plomo con el ion metálico interferente Ni²⁺</i>	69
<i>Interferencia del ESI de Ag⁰/Ag₂S_(s) /PbS_(s) para determinación de plomo con el ion metálico interferente Cu²⁺.....</i>	70
<i>Interferencia del ESI de Ag⁰/Ag₂S_(s) /PbS_(s) para determinación de plomo con el ion metálico interferente Cr³⁺</i>	71
CONCLUSIONES	72
ANEXOS	75
BIBLIOGRAFÍA	101

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1.0 Tipos de celdas electroquímicas	16
Fig. 1.1 Componentes de una celda galvánica para potenciometría directa.....	19
Fig. 1.2. Esquema del electrodo de medida para antimonio.....	21
Fig. 1.3 Esquema del electrodo de referencia normal de hidrógeno.....	22
Fig. 1.3.1 Esquema del electrodo de referencia calomelanos.....	24
Fig. 1.3.2 Esquema del electrodo de referencia plata/cloruro de plata.....	25
Fig. 1.4 Esquema difusional de la Interfase de unión de dos electrólitos.....	26
Fig. 1.5 Tipos de electrodos Selectivos de Iones.....	31
Fig. 1.5.1 Electrodo Selectivo de Iones (ESI) combinado.....	32
Fig. 1.6 Respuesta de primer orden de un ESI de $Ag_2S_{(s)}$	34
Fig. 2.0 Etapas para la elaboración del ESI para Sulfuros	40
Fig. 2.1 Electrodo Selectivo de Iones (ESI) elaborado experimentalmente para determinar sulfuro.....	41
Fig. 2.2 Montaje experimental con un ESI $Ag^0/ Ag_2S_{(s)}$ mediante potenciometría para determinación de sulfuros.....	42
Fig. 2.3 Montaje experimental con un ESI $Ag^0/ Ag_2S_{(s)}$ mediante potenciometría para determinación de sulfuros realizado a nivel laboratorio.....	43
Fig. 3.0 Etapas para la elaboración del ESI para determinar plomo.....	45
Fig. 3.1 Electrodo Selectivo de Iones (ESI) elaborado experimentalmente para determinar Plomo.....	46
Fig. 4.0 Montaje de un ESI $Ag^0/ Ag_2S_{(s)} -PbS_{(s)}$ mediante potenciometría para determinación de plomo.....	47
Fig. 4.1 Montaje experimental con un ESI $Ag^0/ Ag_2S_{(s)} -PbS_{(s)}$ mediante potenciometría para determinación de plomo realizado a nivel laboratorio	48
Fig. 5.1 Montaje experimental con un ESI $Ag^0/ Ag_2S_{(s)} -PbS_{(s)}$ mediante potenciometría para determinación de plomo con el ion metálico interferente Ni^{2+}	50
Fig. 5.2 Montaje experimental con un ESI $Ag^0/ Ag_2S_{(s)} -PbS_{(s)}$ mediante potenciometría para determinación de plomo con el ion metálico interferente Cu^{2+}	51
Fig. 5.3 Montaje experimental con un ESI $Ag^0/ Ag_2S_{(s)} -PbS_{(s)}$ mediante potenciometría para determinación de plomo con el ion metálico interferente Cr^{3+}	52

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.0 Electroodos con selectividad iónica y principales interferencias.....	33
Tablas 1.1 Aplicaciones de los diferentes elementos en un electrodo selectivos de iones.....	34
Tabla. Reactivos y materiales empleados para la elaboración de los Electroodos Selectivos de Iones (ESI)	39
Tabla 2.0 Cálculos para la preparación de Na ₂ S (Anexos).....	75
Tabla 2.1 Cálculos de la concentración real del Na ₂ S (Anexos).....	75
Tabla 3.0 Resultados experimentales del ESI de S ²⁻	53
Tabla 3.1 Resultados teóricos del ESI de S ²⁻	62
Tabla 4.0 Cálculos para la preparación del Pb (NO ₃) ₂ (Anexos).....	76
Tabla 4.1 Cálculos de la concentración real del Pb (NO ₃) ₂ (Anexos)	77
Tabla 4.2 Resultados experimentales del ESI para determinar Pb ²⁺ ensayo 1 (Anexos)	78
Tabla 4.3 Resultados experimentales del ESI para determinar Pb ²⁺ ensayo 2 (Anexos).	79
Tabla 4.4 Resultados experimentales del ESI para determinar Pb ²⁺ ensayo 3 (Anexos).....	79
Tabla 4.5 Resultados experimentales del ESI para determinar Pb ²⁺ ensayo 4 (Anexos)	80
Tabla 4.6 Resultados experimentales del ESI para determinar Pb ²⁺ ensayo 5 (Anexos)	81
Tabla 4.7 Resultado experimentales Promedio del ESI de Pb ²⁺	54
Tabla 4.8 Resultados teóricos del ESI de Pb ²⁺	66
Tabla 5.1 Cálculos para la preparación del Ni (NO ₃) ₂ (Anexos).....	83
Tabla 5.1.1 Cálculos de la concentración real del Ni (NO ₃) ₂ (Anexos).....	83
Tabla 5.1.2 Resultados experimentales del ESI de Pb ²⁺ con interferente del níquel ensayo 1(Anexos).....	84
Tabla 5.1.3 Resultados experimentales del ESI de Pb ²⁺ con interferente del níquel ensayo 2 (Anexos).....	84
Tabla 5.1.4 Resultados experimentales del ESI de Pb ²⁺ con interferente del níquel ensayo 3 (Anexos).....	85
Tabla 5.1.5 Resultados experimentales del ESI de Pb ²⁺ con interferente del níquel ensayo 4 (Anexos).....	86
Tabla 5.1.6 Resultados experimentales del ESI de Pb ²⁺ con interferente del níquel ensayo 5 (Anexos).....	87

Tabla 5.1.7 Resultados promedio experimentales del ESI de Pb^{2+} con interferente del níquel.....	55
Tabla 5.2 Cálculos para la preparación del $Cu(NO_3)_2$ (Anexos).....	88
Tabla 5.2.1 Cálculos de la concentración real del $Cu(NO_3)_2$ (Anexos).....	89
Tabla 5.2.2 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con interferente del cobre ensayo 1(Anexos).....	90
Tabla 5.2.3 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con el interferente del cobre ensayo 2(Anexos).....	91
Tabla 5.2.4 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con el interferente del cobre ensayo 3(Anexos).....	91
Tabla 5.2.5 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con el interferente del cobre ensayo 4(Anexos).....	92
Tabla 5.2.6 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con el interferente del cobre ensayo 5 (Anexos).....	93
Tabla 5.2.7 Resultados promedio experimentales del ESI de Pb^{2+} con interferente del cobre	56
Tabla 5.3 Cálculos para la preparación del $Cr(Cl_3)$. (Anexos).....	95
Tabla 5.3.1 Cálculos de la concentración real del $Cr(Cl_3)$. (Anexos).....	95
Tabla 5.3.2 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con interferente del cromo ensayo 1(Anexos).....	96
Tabla 5.3.3 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con el interferente del cromo ensayo 2(Anexos).....	97
Tabla 5.3.4 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con el interferente del cromo ensayo 3(Anexos).....	97
Tabla 5.3.5 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con el interferente del cromo ensayo 4 (Anexos).....	98
Tabla 5.3.6 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con el interferente del cromo ensayo 5 (Anexos).....	99
Tabla 5.3.7 Resultados promedio experimentales del ESI de Pb^{2+} con interferente del cromo	57

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico 2.0 Curva de calibración experimental del ESI para sulfuros.....	53,58
Gráfico 2.1 Curva de calibración teórica del ESI para sulfuros.....	62
Gráfico 3.0 Curvas de calibración teórica y experimental del ESI para sulfuros.....	63
Gráfico 4.0 Curva de calibración del ESI para plomo ensayo 1 (Anexos).....	78
Gráfico 4.1 Curva de calibración del ESI para lomo ensayo 2 (Anexos).....	79
Gráfico 4.2 Curva de calibración del ESI para plomo ensayo 3 (Anexos).....	79
Gráfico 4.3 Curva de calibración del ESI para plomo ensayo 4 (Anexos).....	80
Gráfico 4.4 Curva de calibración del ESI para plomo ensayo 5 (Anexos).....	81
Gráfico 4.5 Curva de calibración promedio experimental del ESI para plomo	54,64
Gráfico 4.6 Curva de calibración teórica del ESI de Pb^{2+}	67
Gráfico 4.7 Curva de calibración experimental y teórica del ESI de Pb^{2+}	68
Gráfico 5.1 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 1 con interferente del níquel (Anexos).....	84
Gráfico 5.1.1 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 2 con interferente del níquel (Anexos).....	85
Gráfico 5.1.2 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 3 con interferente del níquel (Anexos).....	86
Gráfico 5.1.3 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 4 con interferente del níquel (Anexos).....	87
Gráfico 5.1.4 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 5 con interferente del níquel (Anexos).....	88
Gráfico 5.1.5 Curva de calibración promedio del ESI para Plomo con interferente del níquel	55,69
Gráfico 5.2 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 1 con interferente del cobre (Anexos).....	90
Gráfico 5.2.1 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 2 con interferente del cobre (Anexos).....	91
Gráfico 5.2.2 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 3 con interferente del cobre (Anexos).....	92
Gráfico 5.2.3 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 4 con interferente del cobre (Anexos).....	93
Gráfico 5.2.4 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 5 con interferente del cobre (Anexos).....	94
Gráfico 5.2.5 Curva de calibración promedio del ESI para Plomo con interferente del cobre	56,70

Gráfico 5.3 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 1 con interferente del cromo (Anexos).....	96
Gráfico 5.3.1 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 2 con interferente del cromo (Anexos).....	97
Gráfico 5.3.2 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 3 con interferente del cromo (Anexos).....	98
Gráfico 5.3.3 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 4 con interferente del cromo (Anexos).....	99
Gráfico 5.3.4 Curva de calibración del ESI para Plomo ensayo 5 con interferente del cromo (Anexos).....	100
Gráfico 5.3.5 Curva de calibración promedio del ESI para Plomo con interferente del cromo.....	57,71

RESUMEN

En el presente trabajo de tesis, se plantea la propuesta metodológica para la elaboración de un Electrodo Selectivo de Iones (ESI) ($\text{Ag}^\circ//\text{Ag}_2\text{S-PbS}$) de estado sólido con el propósito de determinar el ion metálico Pb^{2+} .

Para comprobar el correcto funcionamiento y sensibilidad del ESI elaborado (nivel laboratorio), se realizó la curva de calibración experimental con el sistema de Pb^{2+} (10^{-6} a 10^{-1}) M seguida potenciométricamente y se comparó con los resultados de la curva de calibración teórica.

También se realizaron pruebas de interferencia del ESI de $\text{Ag}^\circ//\text{Ag}_2\text{S-PbS}$ para determinar el ion metálico Pb^{2+} , con los iones metálicos interferentes (Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cr^{3+}).

OBJETIVOS

Objetivo General

1. Elaborar un Electrodo Selectivo de Iones (ESI) ($\text{Ag}^\circ//\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}-\text{PbS}_{(s)}$.) de estado sólido para determinar el ion metálico Pb^{2+} seguido potenciométricamente en un intervalo de concentraciones (10^{-6} a 10^{-1}) M y así comprobar su correcto funcionamiento, sensibilidad, tiempo de respuesta y selectividad.

Objetivos Particulares

1. Elaborar y corroborar el correcto funcionamiento del ESI($\text{Ag}^\circ//\text{Ag}_2\text{S}$) para determinar sulfuros mediante el cálculo teórico de la curva de calibración del S^{2-} y la obtenida experimentalmente, comparándolas y analizando su comportamiento si es fiable y reproducible.
2. Comprobar el correcto funcionamiento, sensibilidad y selectividad de un ESI de ($\text{Ag}^\circ//\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}$) para determinar Pb^{2+} mediante la comparación y análisis del comportamiento de las curvas de calibración del Pb^{2+} teórica y experimental.
3. Realizar pruebas de interferencia del ESI con los iones metálicos (Cu^{2+} , Ni^{2+} y Cr^{3+}) para concluir si se altera o no el funcionamiento del ESI ($\text{Ag}^\circ//\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}$) para determinar Pb^{2+} .

INTRODUCCIÓN

El aumento progresivo de la industria química, que día a día a través de sus descargas vierte los metales tóxicos como: Pb^{2+} , Cu^{2+} y Hg^{2+} , los cuales se difunden través del suelo, agua y aire, causando alteraciones críticas en el equilibrio ecológico, por ello el ramo de la química se ha desarrollado vertiginosamente para conocer la naturaleza de estos iones metálicos.

La necesidad de la determinación de estos iones metálicos, a nivel de trazas, ha impulsado el desarrollo de una amplia variedad de técnicas analíticas. Por ello se han elaborado dispositivos denominados sensores químicos, que, por su simplicidad, robustez y bajo costo responden a un uso alternativo. Dentro de los sensores químicos, los electroquímicos son capaces de detectar y cuantificar la concentración de las sustancias contaminantes, hablamos de los electrodos selectivos de iones (ESI), los cuales resultan muy apropiados para este propósito. De ahí su rápido desarrollo y aplicación extendida a diversas áreas, existiendo en la actualidad un gran número de electrodos selectivos de cationes y aniones disponibles comercialmente.

Los Electrodos Selectivos de Iones (ESI) son considerados herramientas muy versátiles en la medición de especies químicas, ya que su alta selectividad iónica nos proporciona una herramienta precisa y alternativa.

En el presente trabajo de tesis se elaboró un ESI ($\text{Ag}^{\circ} // \text{Ag}_2\text{S}_{(s)} - \text{PbS}_{(s)}$) para determinar Plomo (II) para comprobar su correcto funcionamiento, así como su rápido tiempo de respuesta y selectividad. Primero para esto se realizaron 5 ensayos del sistema de Pb^{2+} en el intervalo de concentración (10^{-6} a 10^{-1}) M, seguida potenciométricamente y consecutivamente se hizo una curva de calibración promedio, finalmente se realizaron pruebas de interferencia del (ESI) para plomo con los iones metálicos Pb^{2+} , Cu^{2+} y Cr^{3+} .

MARCO TEÓRICO

La química analítica es una rama de la ciencia que trata de la cuantificación y caracterización de las sustancias químicas. Por ello, su objeto lo constituye la materia en todas sus formas. Su amplitud es enorme, pues abarca desde los átomos más sencillos hasta los productos naturales y sintéticos más complejos.

1.0 MÉTODOS ELECTROANALITICOS

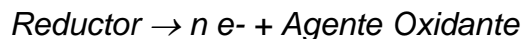
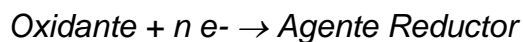
Los métodos electro analíticos tienen su fundamento en la evolución de la intensidad, potencial, tiempo y resistencia a medida que transcurren las reacciones oxido-reducción, representada dicha evolución por las curvas intensidad vs potencial.

1.1 REACCIONES OXIDO –REDUCCIÓN (REDOX)

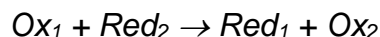
Una reacción de oxidación-reducción o abreviadamente una reacción redox, es aquella en la que ocurre una transferencia de electrones.

La sustancia que gana electrones se denomina oxidante y la que los cede reductor. Por lo tanto, el agente oxidante le sucede una reducción y el agente reductor le acontece una oxidación. (Castellan, G.W. *Fisicoquímica*. 1987)

- Un agente oxidante es el que gana electrones durante la reacción química (reductor)
- Un agente reductor es el que pierde electrones durante la reacción química (oxidante)



Sumando ambas semirreacciones, se obtiene la reacción química:



1.2 CELDA ELECTROQUÍMICA

Una celda electroquímica elemental, también llamada simplemente pila eléctrica, es un dispositivo que transforma energía química en energía eléctrica. Esta transformación es el resultado de reacciones químicas en su interior.

1. Celdas Electrolíticas
2. Celdas Galvánicas

CELDAS ELECTROLITICAS

Se denomina celda electrolítica al dispositivo utilizado para la descomposición mediante corriente eléctrica de sustancias ionizadas denominadas electrolitos dando reacciones REDOX. Los electrolitos pueden ser ácidos, bases o sales. Al proceso de disociación realizado en la celda electrolítica se le llama electrólisis.

CELDAS GALVÁNICAS

Es un dispositivo que permite la obtención de corriente eléctrica a partir de una reacción redox que ocurre espontáneamente. Dentro de una celda galvánica hay dos electrodos que es donde ocurren las reacciones de oxidación y de reducción.

- El electrodo donde ocurre la oxidación se llama ánodo, tiene carga negativa (-)
- El electrodo donde ocurre la reducción se llama cátodo, tiene carga positiva (+)

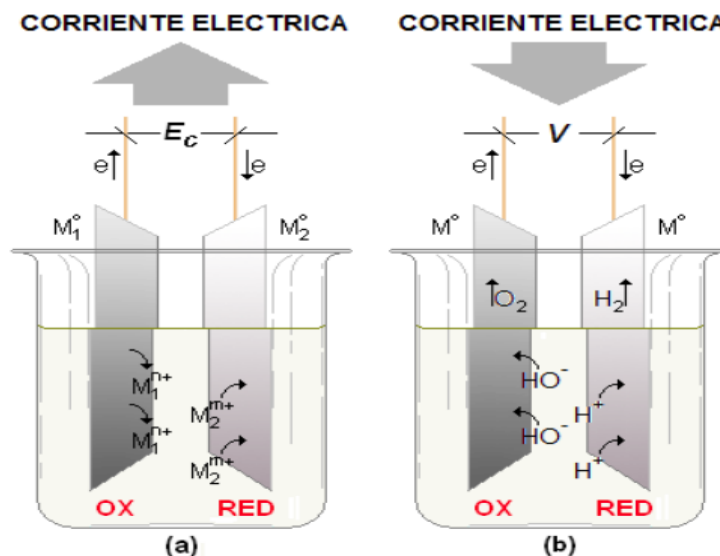


Figura 1.0 Celda electroquímica galvánica y Celda electrolítica

Para que circule la corriente en una celda es necesario que:

- 1) los electrodos se conecten externamente mediante un conductor metálico
- 2) las dos soluciones de electrolito estén en contacto para permitir el movimiento de los iones de una a otra
- 3) pueda tener lugar una reacción de transferencia de electrones en cada uno de los electrodos. (Skoog, D., Holler, 2001)

1.3 ECUACIÓN DE NERNST

El potencial de electrodo para cada sistema (o diferencia de potencial que se establece entre las dos especies) se calcula mediante la ecuación de Nernst donde:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \dots \dots Ec. 1.0$$

E = Potencial de equilibrio

E^0 = Potencial normal

R= Constante de los gases,

T= Temperatura absoluta (K)

F = Número de Faraday

n = Número de electrones involucrados en el proceso.

Hay que tener en cuenta que si en la semirreacción debemos considerar en la ecuación de Nernst todas las especies elevadas a sus correspondientes coeficientes estequiométricos. (Castellan, G.W. Físicoquímica. 1987)

En la ecuación de Nernst se puede sustituir el valor de las distintas constantes a 25°C, y teniendo en cuenta que [Ox] y [Red] vienen expresados en mol/L, el potencial de electrodo (E) puede calcularse a partir de la expresión:

$$E = E^0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[Ox]}{[Red]} \dots \dots Ec. 1.1$$

1.4 POTENCIOMETRÍA

La potenciometría es el único método electroquímico en el que se mide directamente un potencial de equilibrio termodinámico en el cual esencialmente no fluye corriente neta de un sistema electroquímico (Celdas).

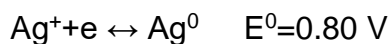
La Potenciometría puede emplearse en química analítica desde dos clases diferentes.

1. Determinación de la actividad y la concentración de iones inorgánicos y orgánicos en solución.
2. Determinación cuantitativa de puntos de equivalencia de ácidos y bases.

POTENCIOMETRÍA DIRECTA

Esta técnica consiste en la medida de la actividad o concentración de una especie química, midiendo directamente el potencial dado por la ecuación de Nernst.

Un caso típico sería por un electrodo de Ag^0 sumergida en una solución de iones de Ag^+ cuya concentración quiere conocerse, ya que pertenecen ambos a un sistema electroquímico reversible (*Química electroanalítica Sánchez Batanero. 1999*)



$$E = E^0 - 0.06 \text{ pAg}$$

El instrumental necesario para las medidas potenciométricas directas comprende de 5 componentes:

1. Electrodo indicador
2. Electrodo de referencia
3. Solución electrolítica de referencia
4. Puente salino
5. Potenciómetro

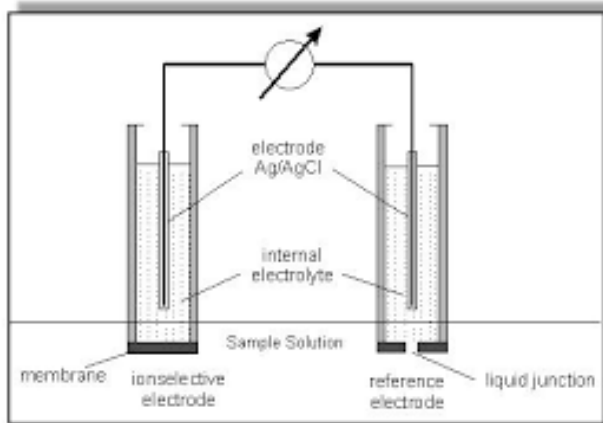


Fig. 1.1 Componentes de una celda galvánica para potenciometría directa

1.5 ELECTRODOS INDICADORES

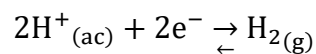
El electrodo indicador es de gran importancia en las medidas potenciométricas, ya que debe interactuar con la especie de interés, de manera que su potencial ($E_{\text{indicador}}$) refleje la actividad de esa especie en disolución y no la de otras especies que se encuentren en la misma muestra, que pueden representar interferencias.

TIPOS DE ELECTRODOS

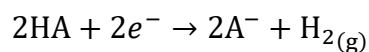
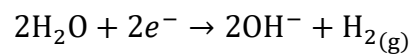
- 1) Electrodo de Primer Genero
- 2) Electrodo de Segundo Genero

1.5.1 ELECTRODOS DE PRIMER GÉNERO

El electrodo de Hidrógeno, basado en la reacción electroquímica:



Y también



En todos estos casos el protón es la especie que implica el intercambio electrónico y el potencial de equilibrio responde a la misma expresión que es la ley de funcionamiento del electrodo de hidrógeno.

$$E_{eq} = E_0 - 0.06 \text{ pH} \quad \text{y } E_0 = 0$$

$$E_{eq} = -0.06 \text{ pH}$$

También aquí el potencial medido es de equilibrio, si median determinadas circunstancias, las mismas que en el caso de los potenciales de oxidación-reducción, es decir:

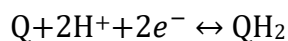
1. Suficiente concentración de la especie a medir; en este caso, el ion hidrógeno en concentración superior a 10^{-4} M, base fuerte no demasiado diluida o mezcla tampón ácido débil - base débil suficientemente concentrada por un par, por otra parte, la disolución saturada de hidrógeno molecular.
2. Reversibilidad del sistema, para lo que se emplea un electrodo de platino recubierto de negro de platino.

Ausencia de sustancias más reductoras que el hidrógeno molecular o más oxidantes que el H^+ , por tanto, ausencia de potenciales mixtos. (*Química electroanalítica Sánchez Batanero 1999*)

1.5.2 ELECTRODOS DE SEGUNDO GÉNERO

Estos electrodos empleados en la medida del pH están basados en sistemas electroquímicos en que el ion Hidrógeno no intercambia electrones, pero participa en la reacción de intercambio electrónico a través de una reacción química acoplada.

Un ejemplo de este tipo puede ser el electrodo de quinhidrona, es decir, el formado por una mezcla equimolar de quinona y de hidroquinona, la reacción electroquímica fundamental que se produce es la siguiente:

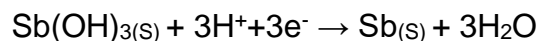


de donde se deduce la fórmula que nos da el funcionamiento de dicho electrodo, es decir:

$$E_{eq} = 0.70 - 0.06 \text{ pH}$$

El electrodo funciona correctamente hasta valores de pH 8, puesto que a valores más elevados se producen reacciones ácido-base secundarias por parte de la Hidroquinona, así como reacciones de oxidación de dicha sustancia mediante el Oxígeno atmosférico.

Otro electrodo de segundo género empleado en la medida del pH es el electrodo de antimonio, consistente en un electrodo de este metal recubierto de una capa de hidróxido de antimonio. Este electrodo funciona entre pH 2 y 8 (a pH más bajo se disuelve el hidróxido y a pH más alto se transforma en antimonio soluble), siendo la reacción electroquímica la siguiente:



cuyo potencial de equilibrio es

$$E_{\text{eq}} = 0.70 + 0.02 \log [\text{H}^+]^3$$

Quedando finalmente

$$E_{\text{eq}} = 0.70 + 0.06 \text{ pH}$$

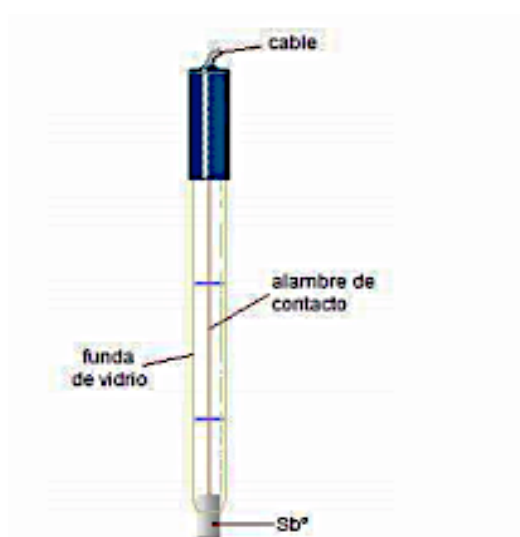
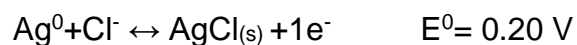


Fig. 1.2. Esquema del electrodo indicador para Antimonio

También un electrodo de Plata puede emplearse satisfactoriamente para la medida de la actividad de los iones Cl^- en disolución, tratándose en este caso de un electrodo de segundo género. Efectivamente, la plata es oxidada electroquímicamente en presencia de Cl^- según



con un potencial de equilibrio:

$$E_{\text{eq}} = 0.20 + 0.06 \text{ pCl}$$

En este caso, el ion Cl^- no intercambia electrones, pero participa en la reacción electroquímica a través de una reacción química de precipitación.

(*Química electroanalítica Sánchez Batanero. 1999*)

1.6 ELECTRODOS DE REFERENCIA

Un electrodo de referencia es un electrodo cuyo potencial es constante y conocido con una precisión que depende las medidas que se quieran realizarse (0.1mV, 1mV)

Se trata de un sistema electroquímico que posee un potencial de equilibrio perfectamente estable y reproducible, para lo cual se necesita que sea un sistema reversible y que las concentraciones que las especies electroactivas o participantes en las reacciones químicas sean las más elevadas posibles.

El primer electrodo de referencia conocido es el electrodo normal de Hidrógeno. consiste en un electrodo de Platino platinado sumergido en una disolución de ion Hidrógeno de actividad unidad y por la que se hace burbujear Hidrógeno molecular a la presión de una atmósfera (véase la Fig. 1.2).

Las reacciones electroquímicas producidas son las siguientes:

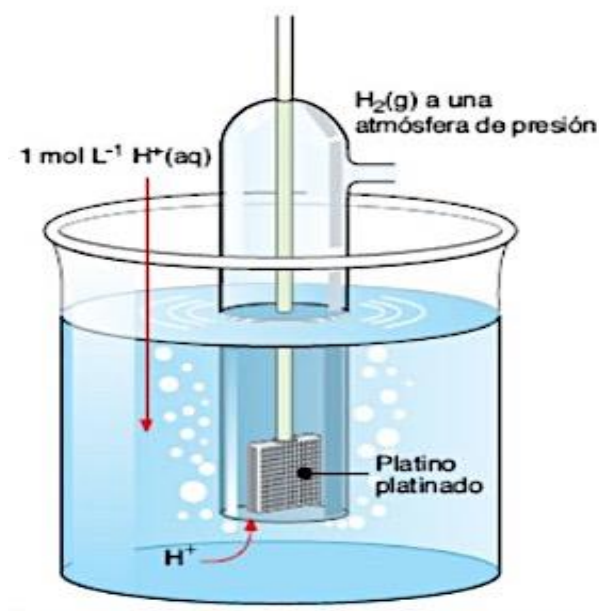
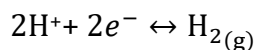


Fig. 1.3 Esquema del electrodo normal de Hidrógeno.

El potencial de equilibrio del electrodo depende de la actividad del ion Hidrógeno y de la presión del Hidrógeno molecular, y puede aplicársele la ley de Nernst.

$$E_{eq} = E_0^0 + 0.03 \log \frac{(\alpha H)^2}{p_{H_2}}$$

Si se asigna a E^0 un valor igual 0 V, el potencial de equilibrio será asimismo de 0 V, por ser $a_{H^+}=1$ y $p_{H_2}=1$

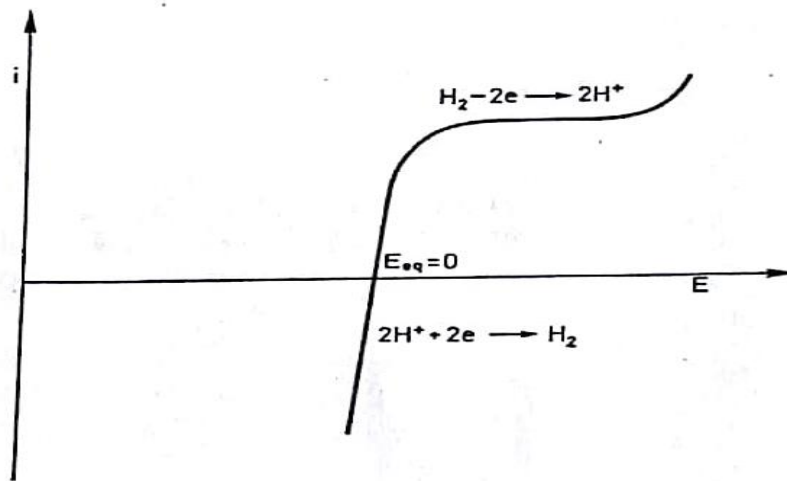


Grafico. 1.0 Oxidación anódica del Hidrógeno molecular y reducción catódica del ion Hidrógeno disuelto.

Todos los potenciales de todos los sistemas electroquímicos conocidos están referidos a este sistema arbitrario de referencia.

Ahora bien, corrientemente no se utiliza este sistema electroquímico desde el punto de vista experimental, por su relativa dificultad, prefiriéndose el empleo de otros sistemas de más cómodo manejo formado por el Hg metálico, una mezcla de Hg metálico y cloruro mercurioso y una disolución acuosa de KCl como puede verse a continuación

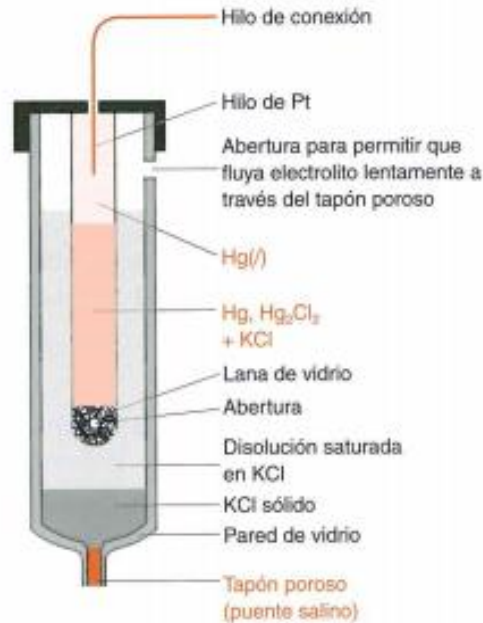
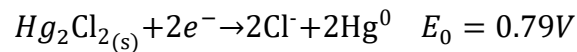


Fig. 1.3.1. Esquema del electrodo de referencia de calomelanos

Las reacciones electroquímicas serán las siguientes



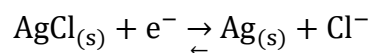
con un potencial de equilibrio dado por la ley de Nernst

$$E = E_0 + 0.03 \log \frac{1}{(\text{Cl}^-)^2}$$

El valor del potencial depende del sistema $\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}^0$ y del producto solubilidad del $\text{HgCl}_{2(s)}$, Teniendo en cuenta que el $E_0=0.79V$ que el pK_s de HgCl_2 es 18, el valor final del E_1 es $+0.25V$ por lo tanto el potencial de equilibrio corresponderá a la ecuación

$$E_{eq} = 0.25 + 0.06pCl$$

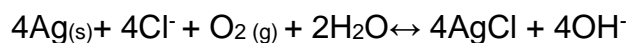
Otro electrodo de referencia bastante utilizado es el de plata-cloruro de plata (Ag^0/AgCl) que corresponde a la reacción:



con un potencial de equilibrio:

$$E_{eq} = 0.20 + 0.06 pCl$$

Estos electrodos se preparan introduciendo un electrodo de Plata en una disolución de ion Cl^- . Por acción del oxígeno atmosférico disuelto se produce la oxidación de la Ag^0 en presencia del Cl^- según la siguiente reacción.



Estos además se recubren de una película de AgCl , aunque es más fácil llevar una oxidación anódica de la Ag^0 en presencia de Cl^- ya que el depósito del AgCl es más adherente y más duradero (*Química electroanalítica: Sánchez Batanero. 1999*)

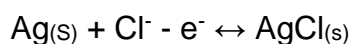


Fig. 1.3.2 Esquema del electrodo de referencia Ag^0/AgCl

1.7 POTENCIAL DE UNIÓN LÍQUIDA

Los potenciales de unión líquida, también llamados potenciales de difusión, esto debido a que son fenómenos de difusión, esto debido a que se localizan en la interfase de unión de dos electrolitos. Su medida, es difícil, como ocurre en todo potencial aislado y su cálculo complicado, debido a que se trata de un proceso irreversible.

Normalmente se produce un potencial de unión líquida cuando se ponen en contacto dos electrolitos de la misma naturaleza, pero de distinta concentración o dos electrolitos de la misma concentración, pero de distinta naturaleza.

Se ha visto que una disolución de KCl saturado del electrodo de calomelanos y la disolución contenida en el puente salino se establecía un potencial de unión líquida.

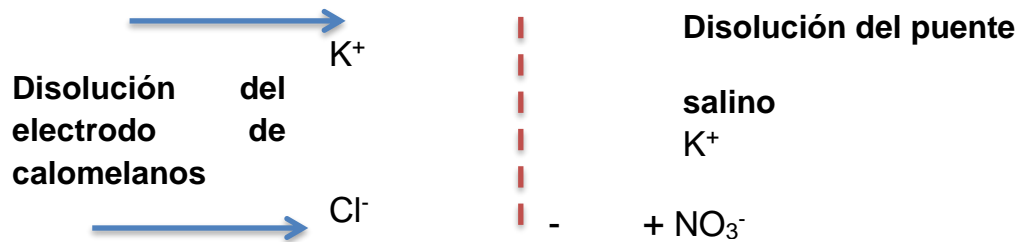


Fig. 1.4 Esquema difusional de la Interfase de unión de dos electrolitos

Por estar más concentrado en la izquierda. El Cl^- emigrará hacia la derecha y el NO_3^- hacia la izquierda, de manera consecutiva el lado izquierdo de la interfase se cargará negativamente y el derecho positivamente, produciéndose una separación de cargas en dicha interfase. (*Química electroanalítica: Sánchez Batanero. 1999*)

1.8 ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES (ESI)

Definición

Los electrodos selectivos de iones (ESI), de acuerdo con la definición propuesta por la comisión de la IUPAC son un tipo de sensor químico, que se basa en películas delgadas o membranas permeo selectivas como elemento de reconocimiento, las que, de manera selectiva, responden a un ion o compuesto químico y generan una señal eléctrica, que depende de la concentración del ion.

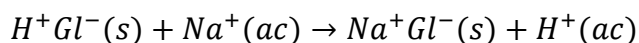
El funcionamiento de un ESI se basa en la variación del potencial entre la superficie de la membrana y la disolución, debida a la interacción del ion a determinar con el elemento de reconocimiento que se encuentra confinado en el seno de la membrana. La diferencia de potencial tiene como su principal componente el cambio de la energía de Gibbs asociada con la transferencia de masa permeo selectiva (ya sea por intercambio iónico, reacciones de formación de complejos o algún otro mecanismo), a través de la fase frontera. Estos dispositivos han sido ampliamente desarrollados a lo largo de los años.

1.8.1 Evolución histórica de los ESI.

El electrodo selectivo a iones hidrógeno con membrana de vidrio fue el primer electrodo de membrana construido, siendo introducido por Cremer en el año 1906. Este es actualmente el ESI más ampliamente utilizado y ha sido objeto de mejoras a lo largo de los años, el cual ha tenido un significativo efecto en el desarrollo de los sensores, además de sus aplicaciones en química analítica. En la actualidad está aceptado que la era de los ESI se inició gracias al trabajo teórico de Nicolsky y Schultz, ampliado por Eisenman, que impulsó la teoría de intercambio de iones en el electrodo de vidrio.

Encontraron que por ejemplo un vidrio compuesto de 28% de Na₂O y 5% de Al₂O₃ y 68% de SiO₂ muestra una respuesta selectiva a los iones potasio con una actividad menor de 10⁻⁴. Un vidrio con una composición de 15% de Li₂O de un 25% de Al₂O₃ y 60% de SiO₂ se puede utilizar para determinar litio en presencia de iones de potasio y sodio.

Eisenman relaciono la respuesta del electrodo de vidrio con las propiedades de intercambio iónico. Por ejemplo, supongamos que ocurre en la superficie de vidrio las siguientes reacciones de intercambio iónico



El potencial fronterizo depende de las actividades de los iones sodio e hidrógeno, además los iones de sodio son capaces de penetrar el gel e induce el potencial de difusión. El potencial total esta dado por la expresión

$$E = k + 0.059 \log\{(\alpha H^+)_{ac} + K_{ex} \left(\frac{U_{Na}}{U_H} \right) (\alpha Na^+)_{ac}$$

En donde U_{Na} y U_H son medidas de la movilidad de iones sodio e hidrógeno en el gel y K_{ex} es la constante de equilibrio de la reacción, si la actividad del ion hidrógeno es pequeña, el potencial esta dado en gran parte por el ion sodio. Por el contrario, si la K_{ex} es pequeña, el potencial depende del ion hidrógeno, este es el caso del electrodo ordinario de vidrio que es sensible al pH. ³

Como resultado de estos trabajos surgió la ecuación de Nicolsky-Eisenman, que constituye la base teórica de los ESI y del concepto de selectividad. El desarrollo de los sensores químicos comienza a partir de 1961 cuando se reportan los de membrana líquida y PVC. En 1966 se describen los ESI de fluoruro de calcio, plata y sulfuros. Y en 1967 se publica el de ion potasio. El electrodo de potasio basado en la valinomicina, actualmente empleado en el análisis clínico, es el sensor más selectivo descubierto hasta el momento. (*Química Analítica Cuantitativa*. R.A. Day 1995)

1.8.2 Funcionamiento de los Electroodos Selectivos de Iones (ESI)

Los electrodos selectivos de iones (ESI) se usan para determinar la actividad del ion que se quiere estudiar (ion analito). Este debe disolverse preferiblemente en agua. Cuando la muestra no se disuelve, deben emplearse otros métodos antes para conseguir incorporar el ion a la solución. Normalmente, el color y la turbidez de la muestra no influyen negativamente en la medición. Otras técnicas analíticas para medir la actividad iónica son la cromatografía de iones (CI) y la valoración. En el caso de la CI, la solución de la muestra debe ser clara. La concentración de iones analitos se mantiene preferiblemente en el intervalo de ppm y los costos del equipo son superiores a los de los ESI.

Los ESI funcionan en condiciones de laboratorio convencionales. El intervalo de medición habitual se amplía desde 10^{-1} hasta 10^{-6} mol/L. El intervalo de temperatura oscila entre 0° C, 50°C Y 80 °C, según el tipo de ESI, sin embargo, los valores que prevalecen son (20, 25 y 37) °C. El intervalo de pH casi siempre es amplio a excepto que la muestra interactúe con el ESI algunas veces para evitar eso se usan soluciones amortiguadoras para evitar esas interferencias, de igual manera excluye muestras con un alto grado de alcalinidad o una acidez extrema ya que pueden afectar la sensibilidad del ESI, así que estas condiciones permiten que los métodos de ESI se usen en una amplia gama de aplicaciones.

1.8.3 TEORÍA Y PRINCIPIOS DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES

La utilización de electrodos selectivos de iones depende de la determinación de los potenciales de la membrana; estos potenciales no pueden ponerse directamente, pero pueden calcularse fácilmente a partir de los valores de la FEM de la célula electroquímica completa, formada por la membrana que separa la disolución interna de la externa, y por dos electrodos de referencia (el electrodo de referencia interno y el externo). (*Química electroanalítica: Sánchez Batanero. 1999*)

En la pila formada por los electrodos (de referencia y selectivo), se establece una fuerza electromotriz que responde a la expresión.

$$E_{\text{medida}} = E_u + E_{eR} + E_{iR} + E_{\text{int}} + E_{AS} + E_{\text{ext}}$$

Donde

E_u = Potencial de Unión del electrolito del electrodo de referencia con el líquido de la disolución a medir

E_{eR} = Potencial entre el contacto terminal del electrodo de referencia y un electrolito

E_{iR} = Potencial del terminal de referencia del electrodo selectivo y su disolución interna

E_{int} = Potencial de interfase de la disolución interna del electrodo selectivo y la capa interna de la membrana

E_{AS} = Potencial de Asimetría

E_{ext} = Potencial establecido entre la disolución problema y la parte exterior de la membrana

En la expresión anterior E_{eR} y E_{iR} son constantes, aunque varían con la temperatura, pero su variación es idéntica y de signo opuesto también es constante E_u

Quedando finalmente la FEM medida por

$$E_{\text{medida}} = E_{AS} + E_{\text{int}} + E_{\text{ext}}$$

1.8.4 HISTORIA DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES DE MEMBRANA LÍQUIDA.

Los electrodos de membrana líquida tuvieron mayor aplicación cuando Moody y Thomas estudiaron la posibilidad de incorporar el intercambiador de iones y el disolvente mediador en membranas no porosas de PVC. Luego en el año 1971 Cattrall y Freiser construyeron un electrodo basado en un hilo de platino que cubierto con una membrana de PVC, sustituía la referencia interna líquida y actuaba de soporte conductor. Estos trabajos se iniciaron para conseguir configuraciones más robustas para los electrodos mediante la eliminación de la solución interna líquida. En este sentido, se desarrollaron toda una serie de electrodos con contacto interno sólido y fue entonces cuando surgieron los denominados “all-solid-state”.⁶

A principios de los años 80, Lima y Machado utilizaron una resina epoxi conductora con plata como soporte físico y conductor eléctrico de la membrana sensor. La colaboración de estos autores con investigadores del grupo de sensores de Barcelona permitió el desarrollo de ESI con referencia interna sólida para su posterior aplicación en sistemas dinámicos de flujo continuo.

En los últimos 20 años se han publicado diferentes trabajos sobre los ESI. Entre los que se destacan aquellos del tipo “all-solid-state”. Estos son sensores electroquímicos constituidos por membranas de PVC directamente depositados sobre un material composite conductor, en el que no existe disolución de referencia interna. En este tipo el electrodo se usa un contacto preparado básicamente con grafito o una mezcla de éste con resina epoxídica, en proporciones adecuadas. Además, se ha podido apreciar la incorporación de estos ESI a circuitos integrados ISFET (transistores de efecto de campo selectivos a iones) y CHEMFET (transistores de efecto de campo sensibilizados químicamente), así como a las técnicas de análisis por inyección en flujo (FIA).

Los materiales sólidos que son selectivos para aniones, al igual que el vidrio es selectivo para cationes. (*Química Analítica Cuantitativa. R.A. Day 1995*)

1.8.5 ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES DE MEMBRANA LÍQUIDA.

En estos electrodos, un soporte inerte saturado con una especie iónica (catiónica o aniónica), o una especie no cargada, separa una fase acuosa de otra no acuosa. Estos electrodos dan respuesta debido a la presencia de estas especies en la membrana; existen varios tipos de estos, aunque no reciben denominación especial.

- Electrodos formados por especies cargadas positivamente: posibilitan el intercambio aniónico y son electrodos selectivos de aniones. Ejemplos: Sales de amonio cuaternario o complejos fenantrolínicos.
- Electrodos formados por especies cargadas negativamente: posibilitan el intercambio aniónico y son electrodos selectivos de cationes. Ejemplo: $(RO)_2PO_2$ para el Ca (II).

- Electrodos formados por especies no cargadas: se basan en una disolución de transportadores moleculares de cationes (antibióticos, por ejemplo), que hacen el papel de membrana líquida.

1.8.6 ELECTRODOS ESPECIALES

- Electrodos para gases: de reciente descubrimiento.
- Electrodos de sustrato enzimático: el electrodo selectivo está recubierto con una capa que contiene una enzima que produce la reacción del sustrato (sustancia orgánica o inorgánica), para producir una especie que es sensible al electrodo.
- Algunos tipos de estos electrodos se encuentran representados esquemáticamente en la figura 1.0 (*Química electroanalítica: Sánchez Batanero. 1999*)

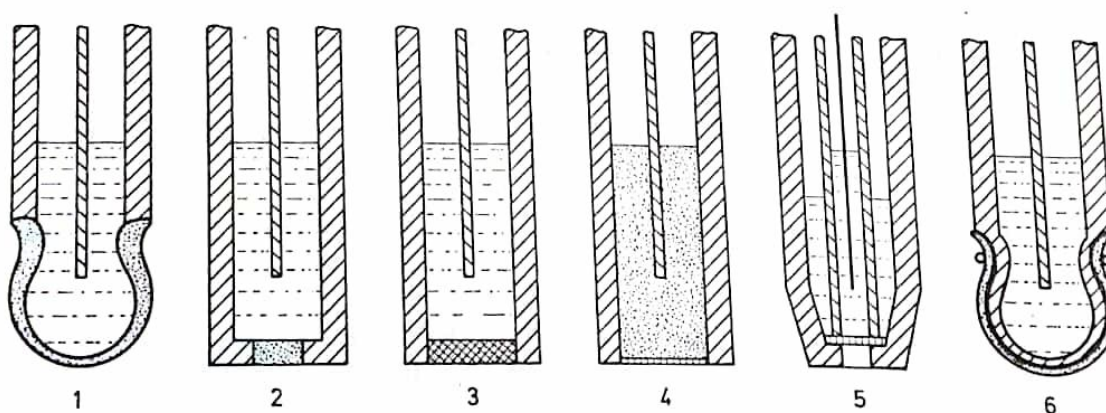


Figura 1.5 Tipos de Electrodos Selectivos de Iones

Tipos de electrodos:

1. Electrodo de vidrio
2. Electrodo de membrana sólida homogénea
3. Electrodo de membrana sólida heterogénea
4. Electrodo de membrana precipitada
5. Electrodo de membrana líquida
6. Electrodo de enzimas

1.8.7 ELECTRODOS DE ESTADO SÓLIDO

Un electrodo de estado sólido tiene una membrana en forma de granulo o cristal único del compuesto que contiene el anión o catión que se va a determinar, en este tipo de electrodos sus usos más satisfactorios es en determinar el ion fluoruro. Un cristal de fluoruro de lantano actúa como membrana, el cristal se estimula con un

elemento de tierras raras europio (II) para aumentar su conductividad eléctrica. El electrodo responde al ion fluoruro a concentraciones por debajo de 10^{-5} M. Otros electrodos de estado sólido que son satisfactorios y que se encuentran disponibles son el de cloruros, bromuros, el de yoduros, el de sulfuros, el de cianuros y el de tiocianatos.

- **Electrodos de membrana monocristalina:** El electrodo para fluoruro posee una membrana de un monocristal de LaF_3 que contiene defectos en su estructura cristalina (átomos de Europio).
- **Electrodos de membrana policristalina:** Los iones primarios para esta membrana son S^{2-} y Ag^+ , pero también hay $\text{CdS}_{(s)}$ que es parte de la membrana.

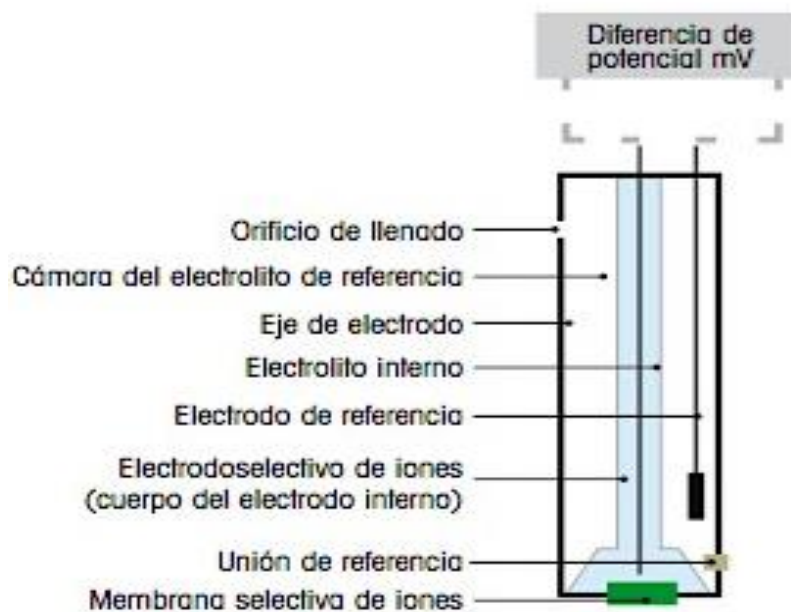


Fig. 1.5.1 Electrodo Selectivo de Iones Combinado

1.8.8 Interferencias de los diferentes Electroodos Selectivos de Iones

Ion analito	Intervalo de concentración (M)	Principales interferencias
Br ⁻	10 ⁰ a 5 X 10 ⁻⁶	CN ⁻ , I ⁻ , S ²⁻
Cd ²⁺	10 ⁻¹ a 10 ⁻⁷	Fe ²⁺ , Pb ²⁺ , Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cd ²⁺
Cl ⁻	10 ⁰ a 5 X 10 ⁻⁵	CN ⁻ , I ⁻ , Br ⁻ , S ²⁻ , OH ⁻
Cu ²⁺	10 ⁻¹ a 5 X 10 ⁻⁸	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cd ²⁺
CN ⁻	10 ⁻² a 5 X 10 ⁻⁶	S ²⁻ , I ⁻
F ⁻	Sat. a 10 ⁻⁶	OH ⁻
I ⁻	10 ⁰ a 5 X 10 ⁻⁸	CN ⁻
Pb ²⁺	10 ⁻¹ a 10 ⁻⁶	Hg ²⁺ , Ag ⁺ , Cu ²⁺
Ag ⁺ /S ²⁻	Ag ⁺ : 10 ⁰ a 10 ⁻⁷ S ²⁻ : 10 ⁻¹ a 10 ⁻⁷	Hg ²⁺
SCN ⁻	10 ⁰ a 5 x 10 ⁻⁶	I ⁻ , Br ⁻ , CN ⁻ , S ²⁻

Tabla. 1.0 Principales interferencias de los electrodos comerciales con selectividad iónica

En años recientes se ha experimentado un importante cambio en el desarrollo de los sensores, pasando del uso de electrodos selectivos a un determinado analito, a la utilización de un conjunto de sensores selectivos que bajo ciertas condiciones varían su selectividad, o sensores con sensibilidad cruzada (“cross sensitivity”). Así puede realizarse la determinación de múltiples componentes en una misma muestra mediante el empleo de las denominadas lenguas y narices electrónicas.

Los electrodos selectivos han empleado distintas clases de receptores, los cuales deben presentar una estructura apropiada para la formación de los complejos metálicos, siendo los más adecuados aquellas macromoléculas que contienen átomos donadores como el oxígeno y/o azufre y/o nitrógeno en su estructura.

Los resultados obtenidos en la literatura para los sensores de iones de metales pesados desarrollados hasta el momento no han sido lo suficientemente satisfactorios. Sus principales limitaciones radican en su baja selectividad y altos límites de detección. (*Química Analítica Cuantitativa. R.A. Day 1995*)

Elemento	Áreas de aplicación
Plomo	Muestra de suelos, aguas residuales
Bromuro	Vinos e industrias
Cadmio	Muestras de suelo y agua
Calcio	Productos lácteos
Cloruro	Agua potable y alimentos
Cianuro	Baños galvánicos
Fluoruro	Pasta dental y cemento
Yoduro	Agua marina
Potasio	Vinos y agroquímicos
Cobre	Baños galvánicos
Sodio	Vinos y agua de alimentación de caldera
Nitrato	Alimento para bebé, agroquímicos y aguas residuales
Plata	Baños galvánicos
Sulfuro	<i>Sedimentos, proteínas, licores de la celulosa, aguas residuales</i>

Tablas 1.1 Aplicaciones de los diferentes elementos en un electrodo selectivos de iones

1.8.10 TIPOS DE RESPUESTA DEL ESI

Los electrodos selectivos de iones pueden dar respuestas de primero, segundo y tercer orden. Supóngase para ello un electrodo selectivo, por ejemplo, constituido por una membrana solida formada por sulfuro de plata cristalino. La red cristalina del $Ag_2S_{(s)}$ posee defectos que permiten, en cierto modo, la movilidad iónica en su interior, de forma que solo los iones de tamaño apropiado podrán pasar a través de los intersticios. (Fig. 1.6)

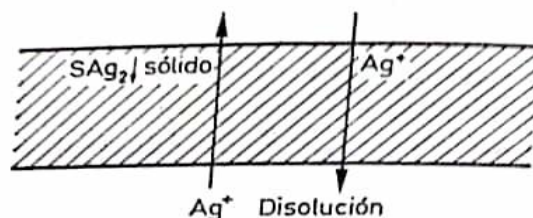


Fig. 1.6 Respuesta de primer orden de un ESI de $Ag_2S_{(s)}$

Si esta membrana se pone en contacto con una disolución de Ag(I), se establece inicialmente un flujo de iones de Ag(I) desde la membrana hacia la disolución, y viceversa, estableciéndose en la interfase de sólido-líquido un potencial que depende de la actividad del ion Ag(I) en la disolución. Por tanto, la membrana es sensible a la actividad iónica de la disolución de Ag (I), llamándose a esta respuesta de primer orden. (*Química electroanalítica: Sánchez Batanero. 1999*)

1.8.11 ELECTRODO SELECTIVO DE IONES PARA DETERMINAR PLOMO

El electrodo selectivo de Iones está diseñado para medir concentraciones del ion metálico (Pb^{2+}) La membrana de estado sólido ($Ag_2S_{(s)}-PbS_{(s)}$) está ubicada en la parte inferior del electrodo (sensor) el cual está conectado a un alambre fino de Ag^0 , mismo que se encuentran en un tubo de vidrio el cual contiene regularmente una solución saturada de $AgNO_3$ 1 M como solución electrolítica de referencia.

Ventajas

1. No se ve afectado por el color o turbidez de la muestra a analizar
2. Puede medir muestras en un amplio rango de concentración (10^{-6} a 10^{-2}) M
3. Método directo con un rápido tiempo de respuesta
4. Altamente repetitivo (análisis casi simultaneo de muestra)
5. Estabilidad del ESI (lecturas fijas y constantes sin fluctuaciones)
6. Baja desviación de resultados comparada con otros métodos (fotometría y adsorción atómica)
7. Reduce tiempo y costos de operación en la industria (material y mantenimiento de equipos)

Desventajas

1. Problemas de interferencias con complejos, matrices de metales y agentes quelantes o secuestrantes
2. No es viable para el análisis de muestras con concentraciones mayores a 10^{-1} M
3. Desgaste físico de la membrana de estado sólido.

1.9 DEFECTO TIPO FRENKEL Y CALIBRACION DEL ESI

El Electrodo Selectivo de Iones (ESI) $\text{Ag}^0 // \text{Ag}_2\text{S}_{(s)} - \text{PbS}_{(s)}$ puede determinar el ion metálico Pb^{2+} por el defecto tipo Frenkel, estos quieren decir que va dejando sitios intersticiales o vacantes en su arreglo octaédrico cristalino que posee el Ag_2S , dejando pasar iones metálicos Pb^{2+} , produciéndose un equilibrio electroquímico con el S^{2-} y finalmente así se pudo conocer su actividad del ion metálico Pb^{2+} .

Condiciones Especiales del ESI

- Movilidad iónica de la Ag^+ (catión intersticial)
- Estereoquímica del Ag_2S (Zonas vacantes)
- Alta conductividad iónica del $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ (dopante)

Excepciones

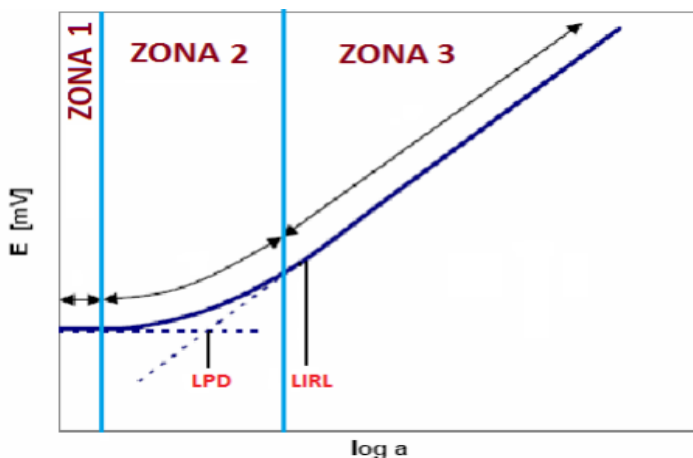
- Cationes metálicos con menor radio iónico (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} y Bi^{3+}) pueden entrar en la vacante catiónica de la membrana del $\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$

Factores que influyeron para el óptimo funcionamiento del Electrodo Selectivo de Iones $\text{Ag}^0 // \text{Ag}_2\text{S}_{(s)} - \text{PbS}_{(s)}$ para determinar Pb^{2+} y realización las curvas de calibración correctamente

- Tamaño de la membrana: mayor potencial de difusión
- La agitación magnética debe ser controlada y la barra magnética nunca debe chocar en la membrana ya que con el choque produce ruido, falseando los resultados de las lecturas del potenciómetro.
- Se debe fijar la temperatura durante cada ensayo para que pueda ser reproducible y confiable el método, ya que si no es así el umbral de detección puede cambiar.

CALIBRACIÓN DE LOS ESI

Las calibraciones de estos electrodos se realizan por el método de incrementos, el cual se va vertiendo al sistema de manera ascendente disoluciones con concentraciones conocidas del ion correspondiente. Representando el potencial medido por el electrodo frente al logaritmo de la concentración del ion en las diferentes disoluciones se obtiene la curva de calibración del ESI.



En las curvas de calibración de estos electrodos pueden diferenciarse 3 zonas:

-Zona 1: donde no hay respuesta ante el ion principal y el valor del potencial se mantiene constante.

-Zona 2: donde el valor del potencial varía de manera no lineal en función de la actividad del ion principal.

-Zona 3: donde el valor del potencial varía de manera lineal en función de la actividad del ion, siguiendo la Ecuación de Nernst. La pendiente de la recta de calibración en esta zona es lo que se denomina sensibilidad del ESI (S). Dentro de esta zona se encuentra el rango de concentración (RC) en el que se puede aplicar el sensor, es decir, el rango de trabajo operacional, que normalmente va desde el LIRL el LSRL, a partir del cual se empieza a perder linealidad.

De esta curva de calibración también se pueden extraer dos parámetros característicos del ESI que son:

Límite Inferior de Respuesta Lineal (LIRL): valor mínimo de actividad del ion principal a partir del cual la respuesta del electrodo tiene un comportamiento nernstiano lineal.

Límite Superior de Respuesta Lineal (LSRL): valor máximo a partir del cual empieza la respuesta empieza a perder linealidad.

Límite Práctico de Detección (LPD): valor de actividad que corresponde a la intersección de la extrapolación de la recta nernstiana y la recta de la Zona 1.

PLAN DE TRABAJO

Elaboración del Electrodo Selectivo de Iones (ESI)

Para lograr la elaboración del Electrodo Selectivo de Iones, se establecieron 5 etapas:

- 1. Elaboración y armado del ESI $Ag^0/Ag_2S_{(s)}$ para determinar S^{2-}**
 1. Se realizó una membrana de estado sólido del sulfuro de plata y conectarlo al alambre de plata metálica (Ag^0)
 2. Se selló la membrana con materiales poliméricos (para evitar pérdida de materia) y realizar prueba de respuesta y estabilidad

- 2. Pruebas de Funcionalidad Y Estabilidad del ESI $Ag^0/Ag_2S_{(s)}$ para determinar S^{2-}**
 1. Se realizaron las pruebas de lectura del electrodo
 2. Se realizaron la curva de calibración Experimental del S^{2-} (10^{-6} M a 10^{-1} M)

- 3. Elaboración y armado del ESI $Ag^0/Ag_2S_{(s)}-PbS_{(s)}$ para determinar Pb^{2+}**
 1. Se elaboró una membrana de estado sólido de sulfuro de plata -sulfuro de plomo y conectarlo al alambre de plata metálica (Ag^0)
 2. Se selló la membrana con materiales poliméricos (evitar pérdida de materia) y realizar prueba rápida de lectura

- 4. Pruebas de Funcionalidad del ESI $Ag^0/Ag_2S_{(s)}-PbS_{(s)}$ para determinar Pb^{2+}**
 1. Prueba de lecturas del electrodo
 2. Se realizaron 5 curvas de calibración experimental del Pb^{2+} (10^{-6} M a 10^{-1} M) y de ahí una curva de calibración promedio.

- 5. Pruebas de Interferencia del ESI $Ag^0/Ag_2S_{(s)}-PbS_{(s)}$**
 1. Se realizaron 5 curvas de calibración experimental del Pb^{2+} (10^{-1} M a 10^{-6} M) con cada uno de los iones metálicos interferente (Cu^{2+} Ni^{2+} y Cr^{3+})
 2. Se realizaron las curvas de calibración promedio de cada uno de los iones metálicos Interferentes (Cu^{2+} Ni^{2+} y Cr^{3+})

MATERIALES

Sustancias	Material	Herramientas y Equipo
Nitrato de plata	3 cm de alambre de plata de diámetro 0.05 cm	Pinzas de punta
Sulfuro de plata		Pinzas de corte
Sulfuro de sodio	5 cm de alambre de plata de diámetro 0.1 cm	Potenciómetro
Nitrato de plata	Aguja	Multímetro
Nitrato de plomo II	Espátula	Agitador magnético
Cloruro de potasio	7 vasos tequileros	Electrodo de referencia Ag ⁰ /AgCl
Nitrato níquel II	2 matraz volumétrico de 25 mL	
Cloruro de cromo III	1 matraz volumétrico de 50 mL	
Nitrato de cobre II	1 pipeta volumétrica de 1 mL	
	1 pipeta graduada de 10 mL	
	5 matraces de 10 mL	
	1 Puente de agar	
	1 barra magnética	
	1 Pizeta	
	1 perilla de succión	
	3 vasos de precipitados	
	Cable coaxial RG-174/U (50 Ohm)	
	1 jeringa de 10 mL	
	1 conector BNC/RG-174	
	1 soporte universal	
	2 pinzas de nuez	

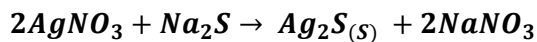
Tabla. 1.2 Reactivos y materiales empleados para la elaboración del ESI Ag⁰/ Ag₂S_(s)-PbS_(s) para determinar Pb²⁺

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

CAPITULO II

Elaboración y armado del ESI $Ag^0// Ag_2S_{(s)}$ para determinar sulfuros Electrodo indicador $Ag_2S_{(s)}$

1. Mediante una reacción entre el nitrato de plata ($AgNO_3$) y el sulfuro de sodio (Na_2S) formamos el sulfuro de plata ($Ag_2S_{(s)}$), como se muestra a continuación.



2. Decantamos y secamos el precipitado de ($Ag_2S_{(s)}$)
3. Se colocó una capa de material polimérico (silicón) en el sólido de $Ag_2S_{(s)}$ y se moldeó hasta formar un pellet
4. Se hizo un arreglo tipo red en el alambre de plata
5. Se adhirió el pellet $Ag_2S_{(s)}$ dentro de la red del alambre de Ag^0
6. Se fijó el pellet con un poco más de silicón con el fin de evitar pérdidas de materia

Imagen 1.0. Alambre de plata para la elaboración del ESI



Imagen 1.1 Materiales para la elaboración del ESI



Imagen 1.2. Pesado de los reactivos para formar el $Ag_2S_{(s)}$

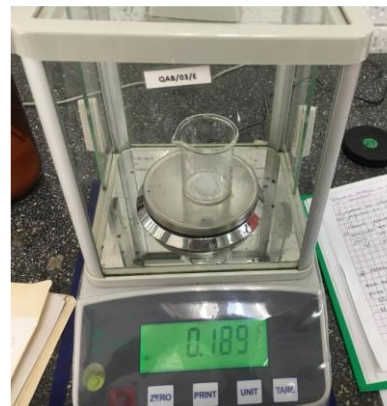


Imagen 1.3. Preparación de soluciones

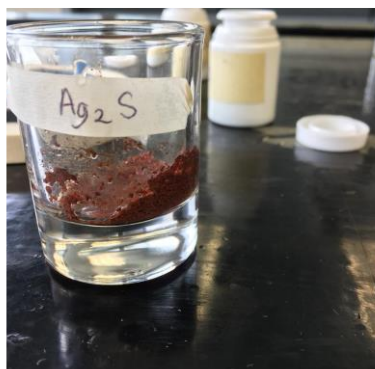


Imagen 1.4. Formación del sulfuro de plata para el ESI



Imagen 1.5. Ag_2S en estado sólido evaporado

Fig. 2.0 Etapas para la elaboración del ESI para determinar S^{2-}

Electrodo Selectivo de Iones (ESI) para sulfuros elaborado experimentalmente

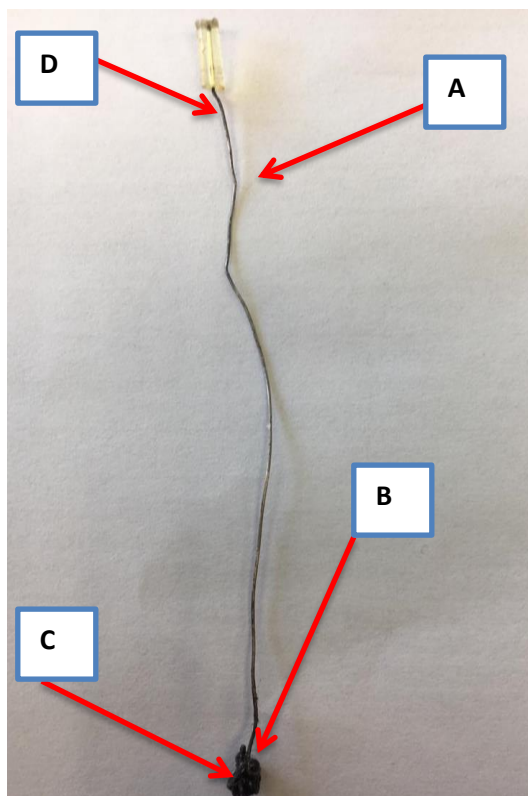


Fig. 2.1 Electrodo Selectivo de Iones (ESI) elaborado experimentalmente para determinar S^{2-}

SIMBOLOGÍA

- A Alambre de plata
- B Arreglo tipo red para el pellet de $Ag_2S_{(s)}$
- C Pellet de sulfuro de plata $Ag_2S_{(s)}$ (Membrana de electrodo)
- D Conexión a caimanes

Electrodo de Referencia

1. Se preparó una solución de KCl $10^{-1}M$
2. Se sumergió un electrodo de referencia comercial $Ag^0/AgCl$ a la solución electrolítica de referencia de KCl $10^{-1}M$ en un vaso tequero

2.1 Realización de la curva experimental de calibración de un electrodo de $\text{Ag}^0 // \text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ para determinar S^{2-}

Montaje Experimental

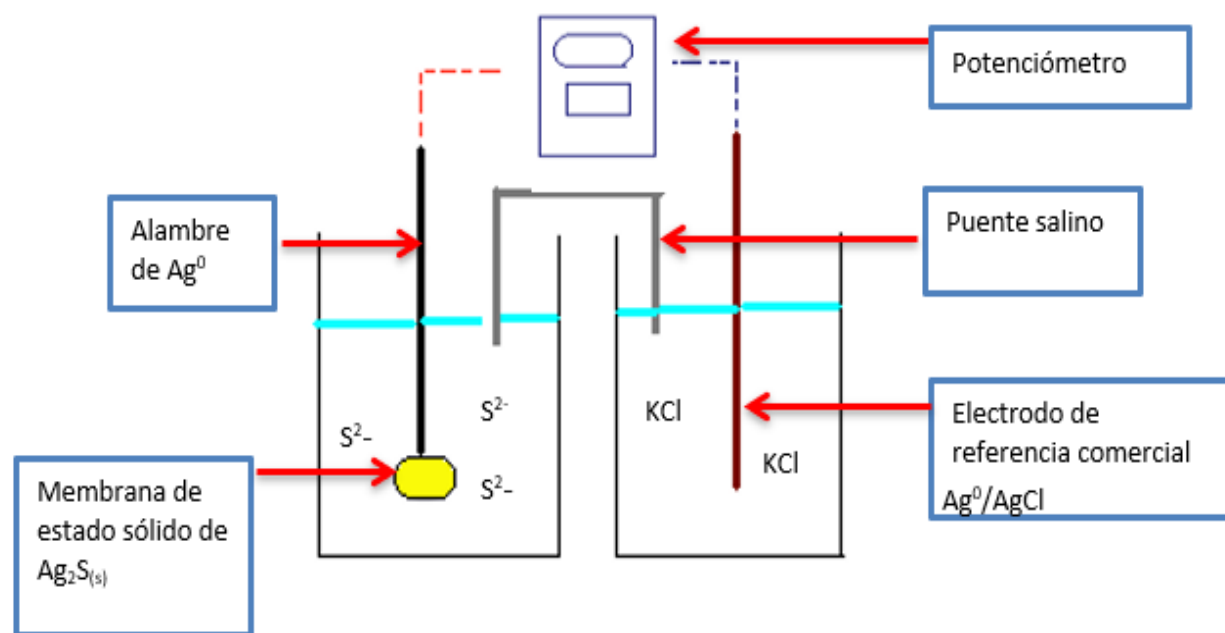


Fig. 2.2 Montaje experimental con un ESI $\text{Ag}^0/ \text{Ag}_2\text{S}_{(s)}$ funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia Ag^0/AgCl , mediante potenciometría para determinar S^{2-}

Funcionamiento de Electrodo Selectivo de iones (ESI) para determinar S^{2-}

Con la finalidad de comprobar el funcionamiento del ESI para determinar sulfuros y compararlo con la curva de calibración teórica, se realizó la curva de calibración experimental de sulfuros de 10^{-6} M a 10^{-1} M seguida potenciométricamente.

Para la curva, se emplearon 6 soluciones, una inicial de sulfuro de sodio nona hidratado ($\text{Na}_2\text{S}_{.9}\text{H}_2\text{O}$) elaborada a partir de reactivo analítico J.T. Baker con concentración 0.1 M, de manera consecutiva se realizaron 5 diluciones consecutivas 1:10 y así tener el sistema de 10^{-6} M a 10^{-1} M de S^{2-} (Anexos Pág.75) para poder realizar la curva de calibración experimental de sulfuros.

Durante el seguimiento de la experimentación se utilizó un electrodo de referencia (Ag^0/AgCl), el ESI de sulfuros como electrodo indicador, previamente elaborado y un potenciómetros de marca Oakton modelo pH 11 Series.

Montaje del sistema

1. Se unieron los vasos tequileros del electrodo indicador y el electrodo de referencia mediante un puente de agar
2. Se conectó el caimán positivo (cátodo) al electrodo indicador
3. Se conectó el caimán negativo (ánodo) al electrodo de referencia
4. Los caimanes se conectaron al potenciómetro mediante una conexión BNC
5. Se prepararon soluciones de S^{2-} (10^{-6} M a 10^{-1} M)
6. En un vaso de tequilero se vertieron la solución de S^{2-} (10^{-6} M a 10^{-1} M) una a una
7. Se sumergió el electrodo indicador
8. Se insertó una barra magnética en la solución de S^{2-}
9. Se registró los valores de potencial por cada una de las soluciones de S^{2-} mediante agitación constante

El esquema del equipo experimental utilizado se presenta en la Fig. 2.3

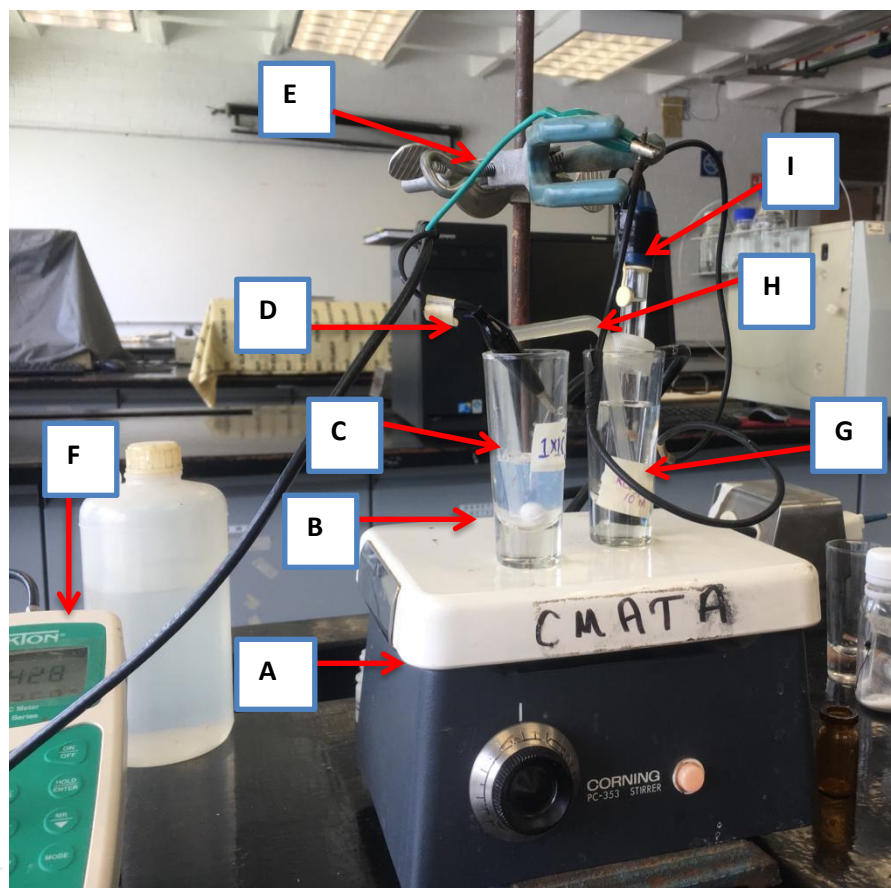


Fig. 2.3 Montaje experimental con un ESI $Ag^0/Ag_2S_{(s)}$ funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia $Ag^0/AgCl$, mediante potenciometría para determinar S^{2-}

SIMBOLOGÍA

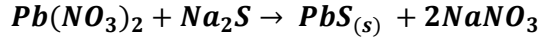
- A. Termo agitador
- B. Copa tequilera con alícuota de 10 mL de S^{2-}
- C. Electrodo Selectivo de Iones (ESI) $Ag^0 / Ag_2S_{(s)}$
- D. Caimán positivo (cátodo)- ESI
- E. Caimán negativo (ánodo) electrodo de referencia
- F. Potenciómetro Oakton
- G. Copa tequilera con solución electrolítica de KCl
- H. Puente electrolítico de agar
- I. Electrodo de referencia $Ag^0 / AgCl$

CAPITULO III

Elaboración y armado del ESI de $Ag^0 // Ag_2S_{(s)} - PbS_{(s)}$ para determinar Pb^{2+}

Electrodo Selectivo Ag_2S-PbS

1. Mediante una reacción entre el nitrato de plomo ($Pb(NO_3)_2$) y el sulfuro de sodio (Na_2S) formamos el sulfuro de plomo ($PbS_{(s)}$)



2. Se realizó una pasta de Ag_2S-PbS , se prensó hasta que solidifique para formar un pellet
3. Se colocó una capa de material polimérico (silicón) en el pellet de $Ag_2S_{(s)} - PbS_{(s)}$
4. Se hizo un arreglo tipo red en el alambre de Ag^0
5. Se adhirió el pellet de $Ag_2S_{(s)} - PbS_{(s)}$ en el arreglo tipo red del alambre de Ag^0
6. Se fijó el pellet a la red con más silicón para evitar pérdidas de materia
7. Se preparó soluciones de Pb^{2+} en un intervalo de concentración 10^{-6} M a 10^{-1} M
8. En un vaso tequilero se vertió cada una de la solución de Pb^{2+} (10^{-6} M a 10^{-1} M)
9. Se sumergió el electrodo indicador elaborado con anterioridad a cada una de las soluciones de Pb^{2+} (10^{-6} a 10^{-1} M)

Imagen 3.1. Formación del sulfuro de plata y sulfuro de Plomo para el ESI

Imagen 3.0 Alambre de plata para la elaboración del ESI



Imagen 3.3 ESI de Ag_2S-PbS para determinar plomo

Imagen 3.2. PbS en estado sólido

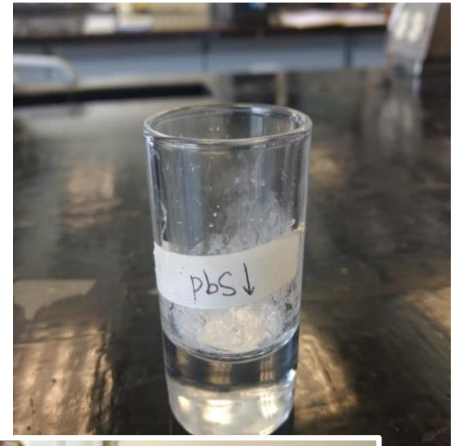
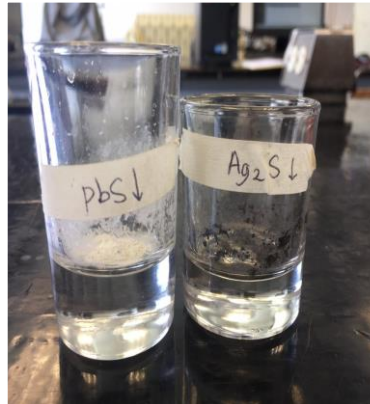


Imagen 3.4 Sistemas de Pb^{2+} (10^{-1} M a 10^{-6} M)

Fig. 3.0 Etapas para la elaboración del ESI para determinar Pb^{2+}

Electrodo selectivo de iones (ESI) para Pb^{2+} elaborado experimentalmente

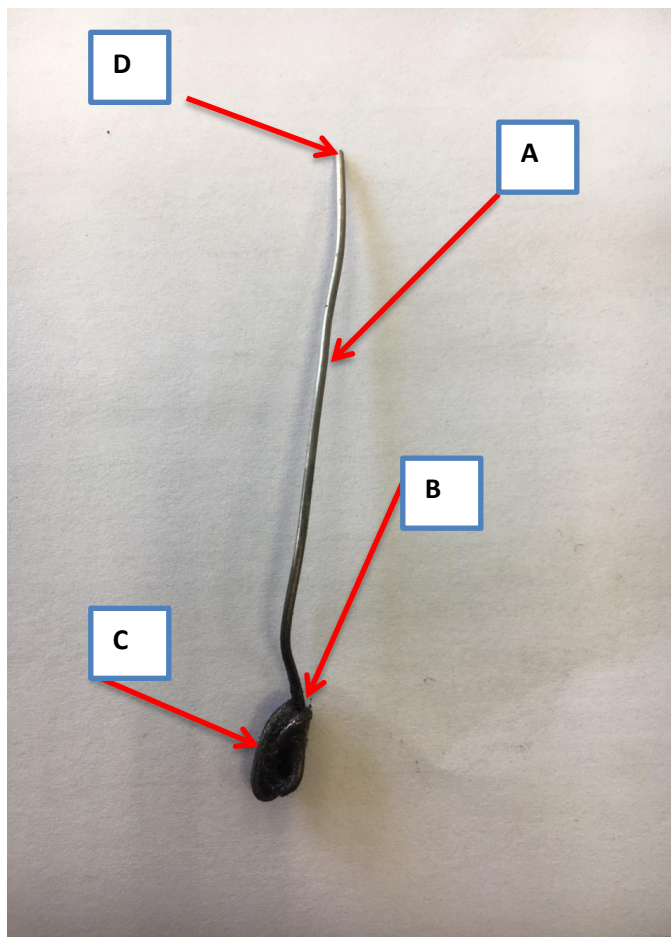


Fig. 3.1 Electrodo Selectivo de Iones (ESI) elaborado experimentalmente para determinar Pb^{2+}

SIMBOLOGÍA

- A Alambre de plata
- B Arreglo tipo red para el pellet de $Ag_2S_{(s)}$ / $PbS_{(s)}$
- C Pellet de $Ag_2S_{(s)}$ - $PbS_{(s)}$ (membrana de estado sólido del electrodo)
- D Conexión a caimanes

Electrodo de Referencia

1. Se preparó una solución de $KCl\ 10^{-1}M$
2. Se sumergió un electrodo comercial $Ag^0/AgCl$ a la solución electrolítica de referencia de $KCl\ 10^{-1}M$ en un vaso tequintero

CAPITULO IV

Pruebas de funcionalidad del ESI $Ag^0 // Ag_2S_{(s)} - PbS_{(s)}$ para determinar Pb^{2+}

Montaje experimental

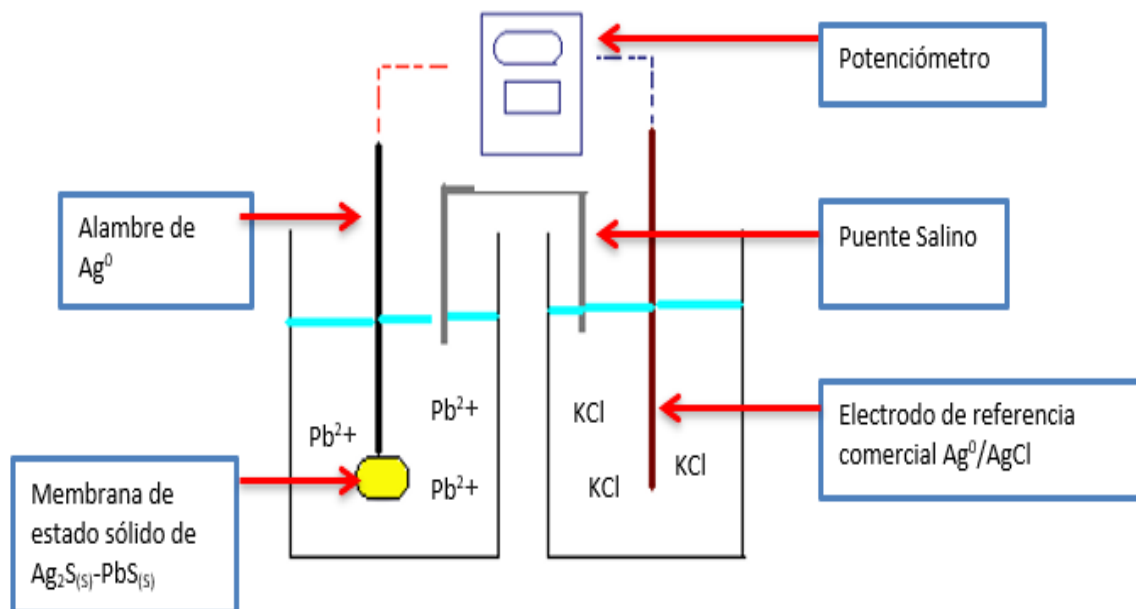


Fig. 4.0 Montaje experimental con un ESI $Ag^0 // Ag_2S_{(s)} - PbS_{(s)}$ funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia $Ag^0 / AgCl$, mediante potenciometría para determinar Pb^{2+}

Funcionamiento de Electrodo Selectivo de iones (ESI) para determinar Pb^{2+}

Con la finalidad de comprobar el funcionamiento del ESI para determinar plomo y compararlo con la curva de calibración teórica, se realizó la curva de calibración experimental de Pb^{2+} en el intervalo de $(10^{-6}$ a $10^{-1})$ M seguida potenciométricamente.

Para la curva, se emplearon 6 soluciones, una inicial de nitrato de plomo $Pb(NO_3)_2$ elaborado a partir de reactivo analítico J.T. Baker con concentración de 0.1M. De manera consecutiva se realizaron 5 diluciones consecutivas 1:10, para tener el sistema Pb^{2+} (10^{-6} a 10^{-1}) M (Anexos Pág.76) y así poder realizar la curva de calibración experimental de Plomo.

Durante el seguimiento de la experimentación se utilizó un electrodo de referencia ($Ag^0 / AgCl$), el ESI para Pb^{2+} como electrodo indicador, previamente elaborado y un potenciómetro de marca Oakton modelo pH 11 Series.

Armado del sistema

1. Se unieron los vasos tequileros del electrodo indicador y el electrodo de referencia mediante un puente de agar
2. Se conectó el caimán positivo (cátodo) al electrodo indicador
3. Se conectó el caimán negativo (ánodo) al electrodo de referencia
4. Los caimanes se conectaron al potenciómetro mediante una conexión BNC
5. Se prepararon soluciones de Pb^{2+} (10^{-6} M a 10^{-1} M)
6. En un vaso de tequilero se vertió la solución de Pb^{2+} (10^{-6} M a 10^{-1} M)
7. Se sumergió el electrodo indicador ya elaborado anteriormente
8. Se insertó una barra magnética en la solución de Pb^{2+}
9. Se registró el valor de potencial por cada concentración de Pb^{2+} mediante agitación constante.

El esquema del equipo experimental utilizado se presenta en la Fig. 4.1

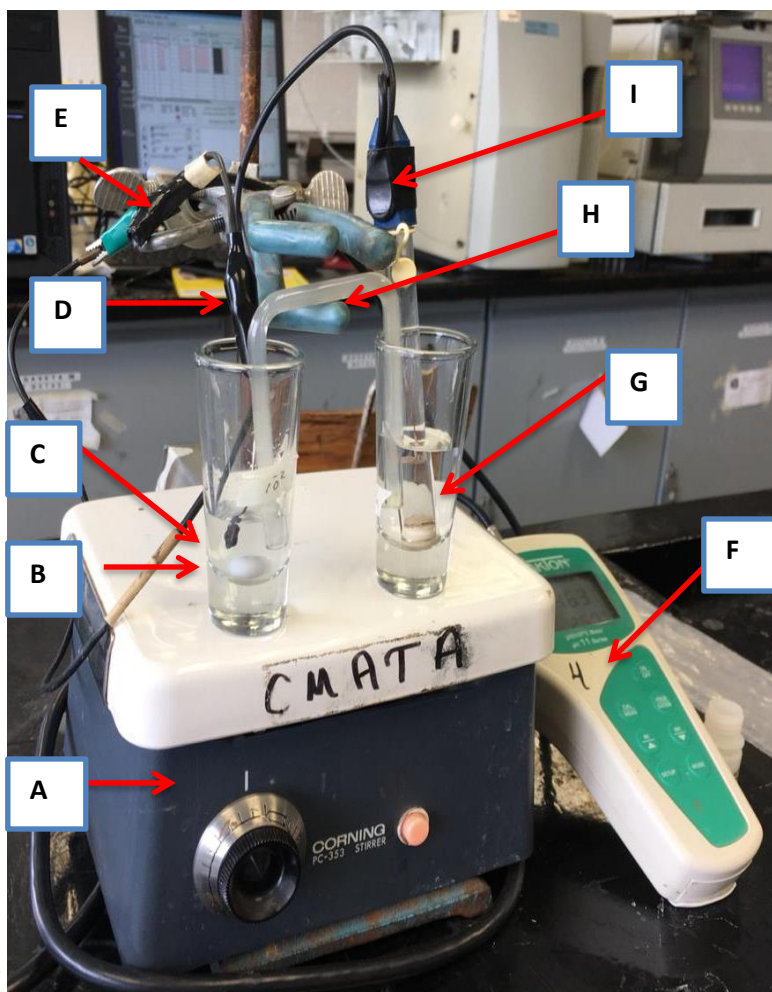


Fig. 4.1 Montaje experimental con un ESI Ag^0/Ag_2S-PbS funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia $Ag^0/AgCl$, mediante potencimetría para determinar Pb^{2+}

SIMBOLOGÍA

- A. Termo agitador
- B. Copa tequilera con alícuota de 10 mL de Pb^{2+}
- C. Electrodo Selectivo de Iones (ESI) $Ag^0 // Ag_2S-PbS$
- D. Caimán positivo (cátodo)- ESI
- E. Caimán negativo (ánodo) Electrodo de referencia
- F. Potenciómetro Oakton
- G. Copa tequilera con solución electrolítica de KCl
- H. Puente electrolítico de agar
- I. Electrodo de referencia $Ag^0 / AgCl$

CAPITULO V

Pruebas de interferencia del ESI de $\text{Ag}^0 // \text{Ag}_2\text{S}_{(s)} - \text{PbS}_{(s)}$ para determinación de Pb^{2+}

5.1 Pruebas de interferencia del ESI de $\text{Ag}^0 // \text{Ag}_2\text{S}_{(s)} - \text{PbS}_{(s)}$ para determinación de plomo con el ion metálico interferente Ni^{2+}

1. Se preparó una solución del ion metálico interferente $\text{Ni}^{2+}(10^{-3}) \text{ M}$
(Anexo pág. 83)
2. Realizamos 5 curvas de calibración experimentales del sistema Pb^{2+} en el intervalo (10^{-6} M a 10^{-1} M) con el ion metálicos interferente Ni^{2+}

Montaje Experimental

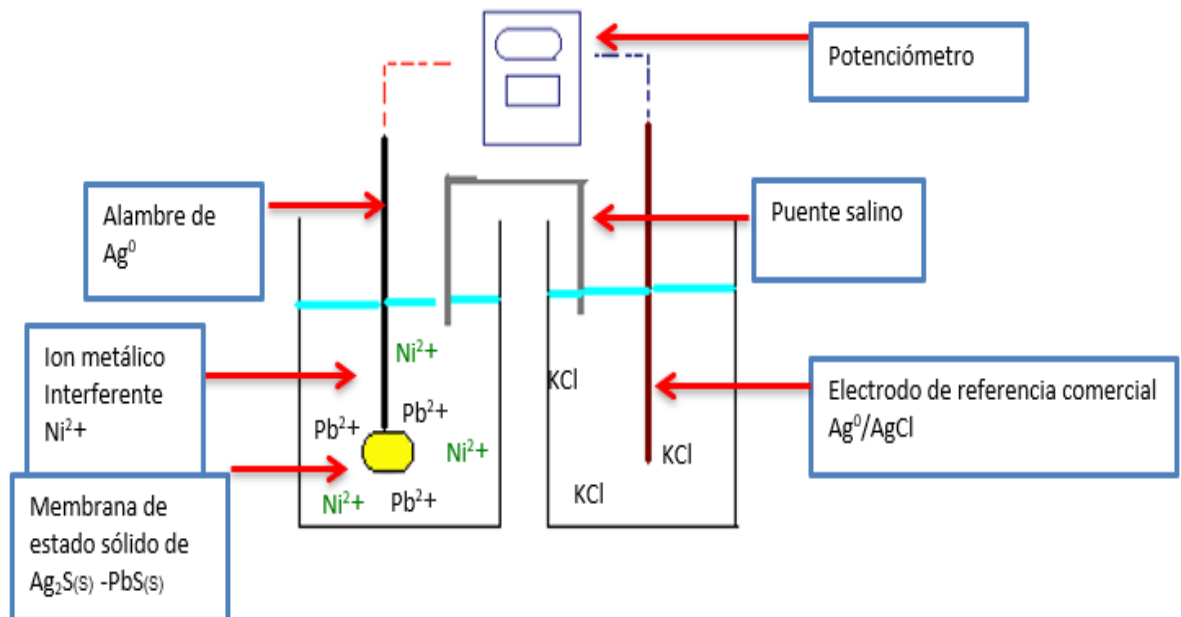


Fig. 5.1 Montaje experimental con un ESI $\text{Ag}^0 // \text{Ag}_2\text{S}_{(s)} - \text{PbS}_{(s)}$ funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia $\text{Ag}^0 / \text{AgCl}$, mediante potenciometría para determinar Pb^{2+} con el ion metálicos interferente Ni^{2+}

CAPITULO V

Pruebas de interferencia del ESI de $\text{Ag}^0//\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}-\text{PbS}_{(s)}$ para determinación de plomo

5.2 Pruebas de interferencia del ESI de $\text{Ag}^0//\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}-\text{PbS}_{(s)}$ para determinación de plomo con el ion metálico interferente Cu^{2+}

1. Se preparó una solución del ion metálico interferente $\text{Cu}^{2+}(10^{-3}) \text{ M}$ (Anexo pág.89)
2. Realizamos 5 curvas de calibración experimentales de sistema Pb^{2+} en el intervalo $(10^{-6} \text{ M a } 10^{-1} \text{ M})$ con el ion metálicos interferente Cu^{2+}

Montaje Experimental

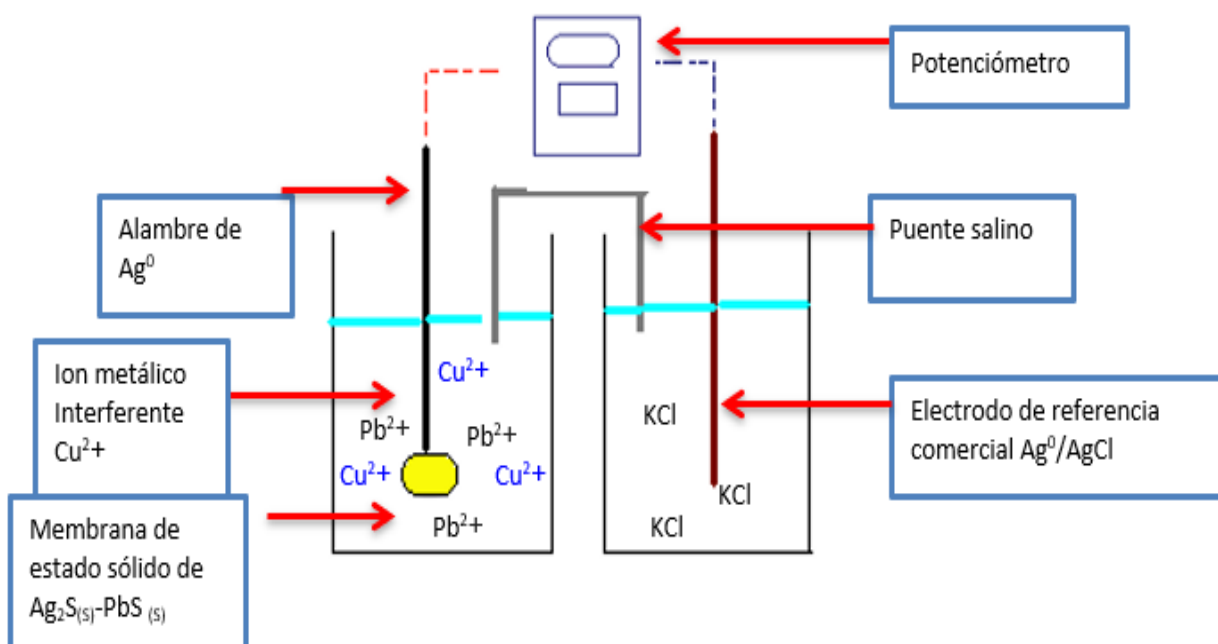


Fig. 5.2 Montaje experimental con un ESI $\text{Ag}^0//\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}-\text{PbS}_{(s)}$ funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia Ag^0/AgCl , mediante potenciometría para determinar Pb^{2+} con el ion metálicos interferente Cu^{2+}

CAPITULO V

Pruebas de interferencia del ESI de $\text{Ag}^0//\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}-\text{PbS}_{(s)}$ para determinación de plomo

5.3 Pruebas de interferencia del ESI de $\text{Ag}^0//\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}-\text{PbS}_{(s)}$ para determinación de plomo con el ion metálico interferente Cr^{3+}

1. Se preparó una solución del ion metálico interferente $\text{Cr}^{3+}(10^{-3})\text{ M}$
(Anexo pág.95)
2. Realizamos 5 curvas de calibración experimentales del sistema Pb^{2+} en el intervalo $(10^{-1}\text{ M a }10^{-6}\text{ M})$ con el ion metálico interferente Cr^{3+}

Montaje Experimental

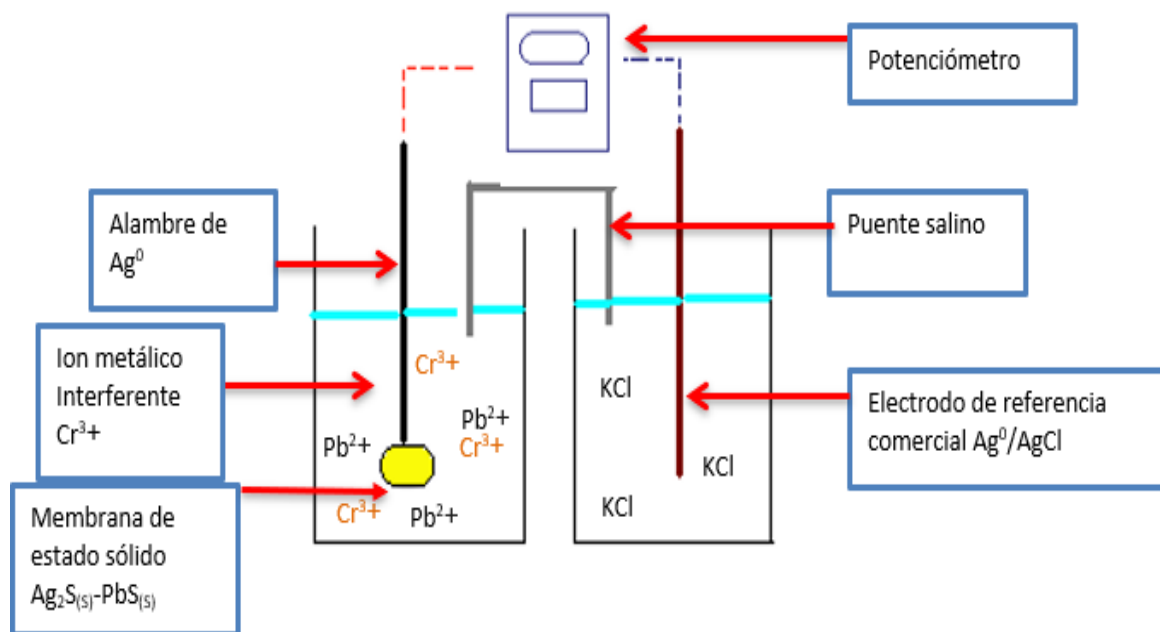


Fig. 5.3 Montaje experimental con un ESI $\text{Ag}^0//\text{Ag}_2\text{S}_{(s)}-\text{PbS}_{(s)}$ funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia Ag^0/AgCl , mediante potenciometría para determinar Pb^{2+} con el ion metálico interferente Cr^{3+}

RESULTADOS

A continuación, en la tabla 3.0 se presentan los resultados de la curva de calibración experimental de sulfuro (S^{2-}) en el intervalo de concentraciones (10^{-6} a 10^{-1}) M empleando el ESI de $Ag^0// Ag_2S_{(s)}$ seguido potenciométricamente.

Tabla 3.0 Resultados experimentales del ESI de $Ag^0// Ag_2S_{(s)}$, para determinar sulfuro

pS	E(mV)
1	17
2	128
3	254
4	301
5	400
6	435

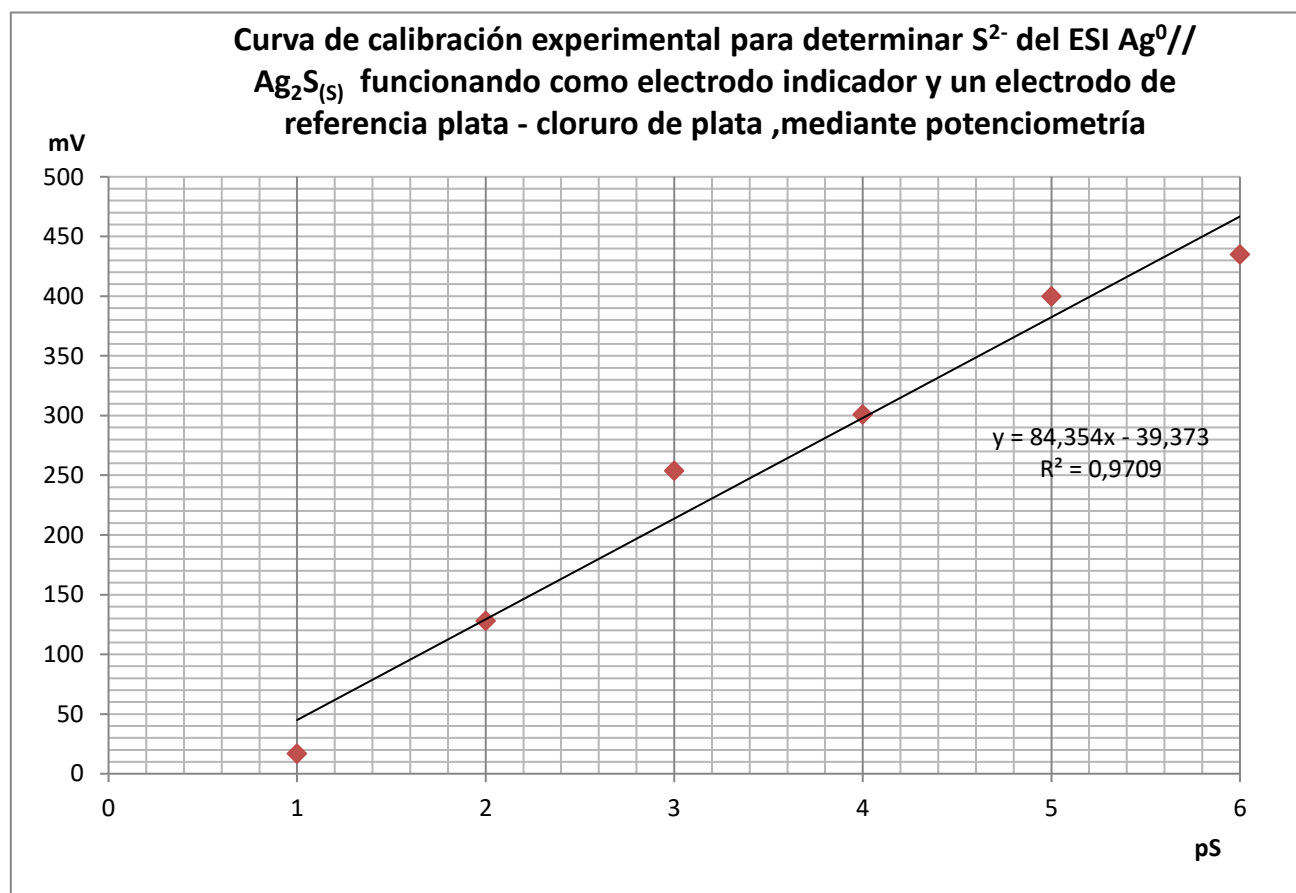


Gráfico 2.0 Curva de calibración experimental del ESI de $Ag^0// Ag_2S_{(s)}$, para determinar S^{2-} funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia $Ag^0/AgCl$ mediante potencimetría.

- En la tabla 4.7 se presentan los resultados de la curva de calibración experimental promedio para determinar el ion metálico Pb^{2+} , en el intervalo de concentraciones (10^{-6} a 10^{-1}) M empleando el Electrodo Selectivo de Iones (ESI) $Ag^0 // Ag_2S_{(s)} - PbS_{(s)}$ seguido potenciométricamente.

En los anexos están los 5 ensayos de la de la curva de calibración experimental de Plomo (Pág.78-82)

Tabla 4.7 Resultado experimentales promedio del ESI $Ag^0 // Ag_2S_{(s)} - PbS_{(s)}$ para determinar Pb^{2+}

pPb	E(mV)
6	359
5	406
4	427
3	468
2	491
1	504

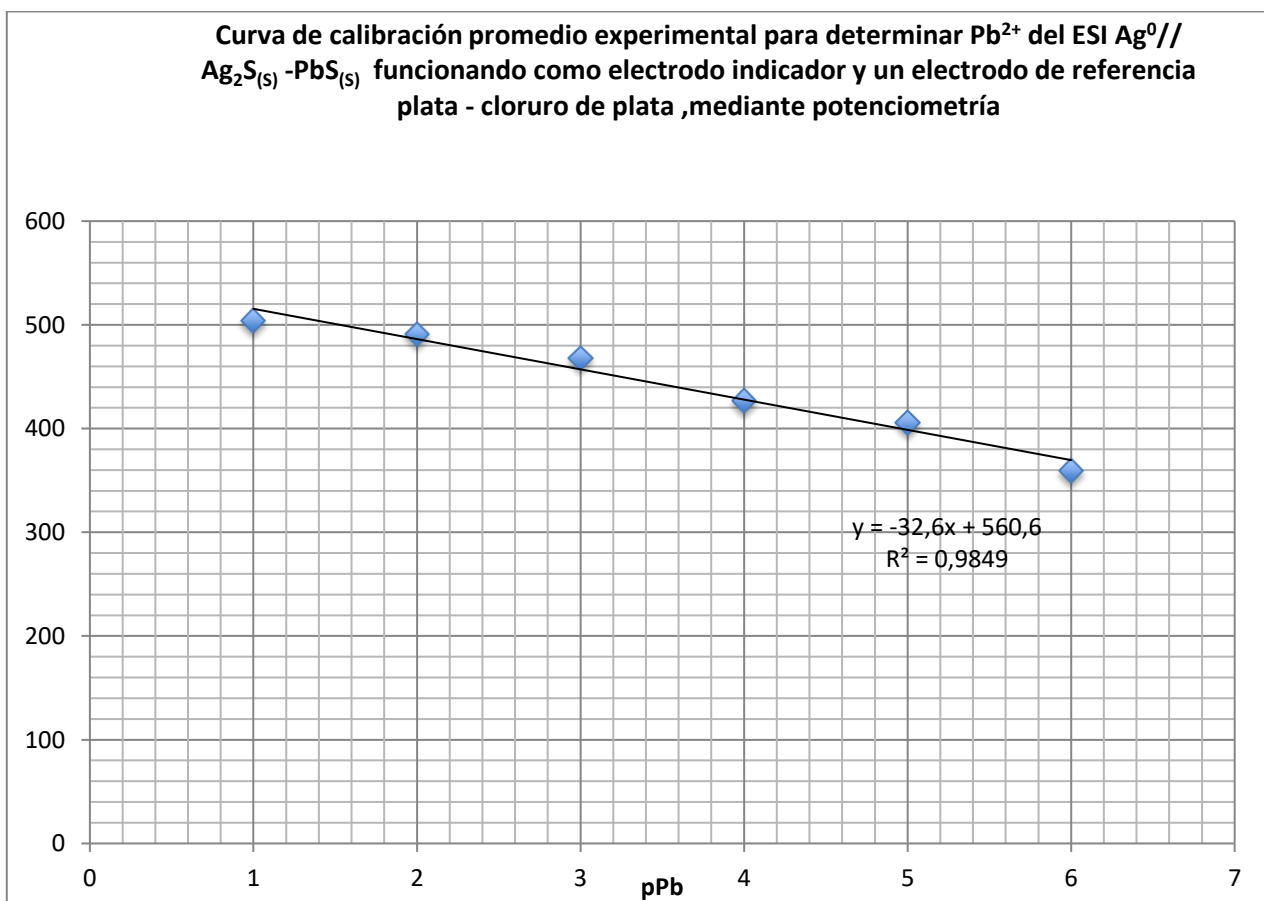


Gráfico 4.5 Curva de calibración promedio del ESI $Ag^0 // Ag_2S - PbS$ para determinar Pb^{2+} funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia $Ag^0 / AgCl$ mediante potencimetría.

En la tabla 5.1.7 se presentan los resultados de la curva de calibración experimental promedio para determinar Pb^{2+} en el Intervalo (10^{-6} a 10^{-1}) M con el ion metálico interferente Ni^{2+} (10^{-3}) M, empleando el Electrodo Selectivo de Iones (ESI) $Ag^0//Ag_2S(s) - PbS(s)$ seguido potenciométricamente.

En los anexos están los 5 ensayos de la de la curva de calibración experimental de Plomo con el ion metálicos interferente Ni^{2+} (Pág.84-88)

Tabla 5.1.7 Resultados experimentales promedio del ESI de Pb^{2+} con interferente del Ni^{2+}

pPb	E(mV)
6	257
5	292
4	303
3	309
2	320
1	342

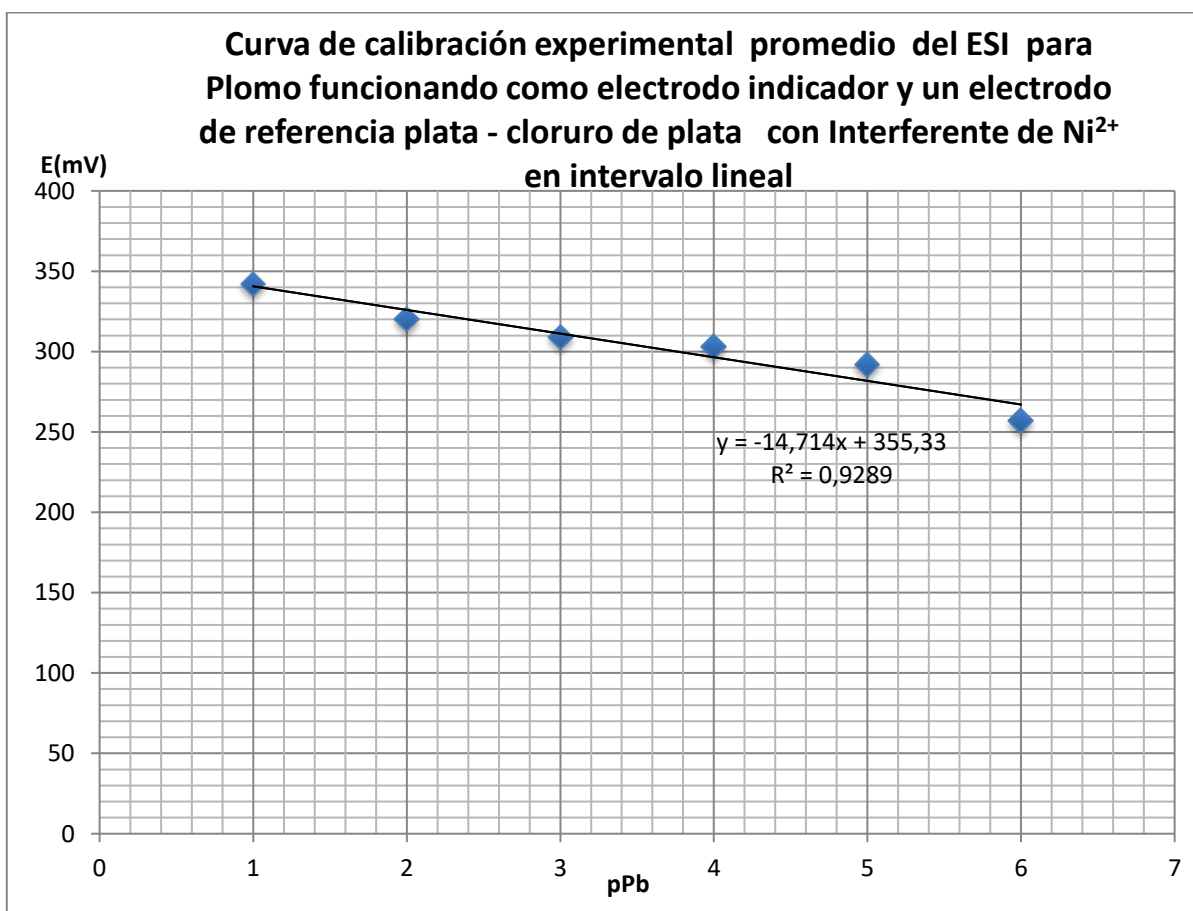


Gráfico 5.1.5 Curva de calibración promedio experimental del ESI para determinar Pb^{2+} funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia $Ag^0/AgCl$, mediante potencimetría con interferente de Ni^{2+} .

En la tabla 5.2.7 se presentan los resultados de la curva de calibración experimental promedio para determinar Pb^{2+} en el intervalo de $(10^{-6}$ a $10^{-1})$ M con el ion metálico interferente $Cu^{2+}(10^{-3})$ M empleando el Electrodo Selectivo de Iones (ESI) $Ag^0//Ag_2S(s) -PbS(s)$ seguido potenciométricamente.

En los anexos están los 5 ensayos de la de la curva de calibración experimental de Plomo con el ion metálicos interferente Cu^{2+} (Pág.90-94)

Tabla 5.2.7 Resultados experimentales promedio del ESI para determinar Pb^{2+} con interferente del Cu^{2+}

pPb	E(mV)
6	383
5	414
4	424
3	434
2	450
1	469

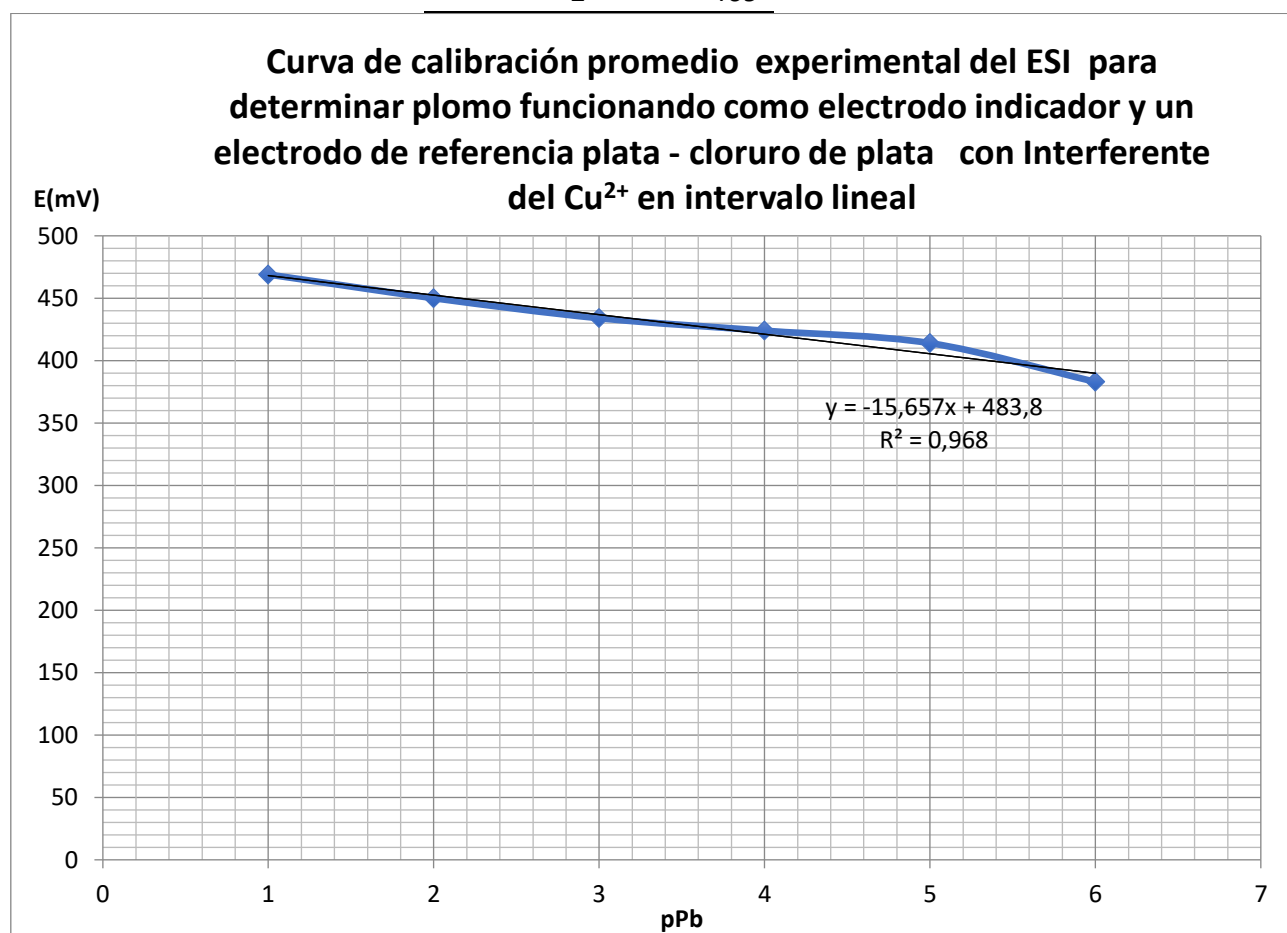


Gráfico 5.2.5 Curva de calibración promedio del ESI Ag^0/Ag_2S-PbS para determinar Pb^{2+} funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia $Ag^0/AgCl$, mediante potencimetría con interferente del Cu^{2+}

En la tabla 5.3.7 se presentan los resultados de la curva de calibración experimental promedio para determinar Pb^{2+} en el Intervalo (10^{-6} - 10^{-1}) M con el ion metálico interferente Cr^{3+} (10^{-3}) M empleando el Electrodo Selectivo de Iones (ESI) $Ag^0//Ag_2S(s) - PbS(s)$ seguido potenciométricamente.

En los anexos están los 5 ensayos de la de la curva de calibración experimental de Plomo con el ion metálicos interferente Cr^{3+} (Pág.96-100)

Tabla 5.3.7 Resultados experimentales promedio del ESI de plomo con interferente del Cr^{3+}

pPb	E(mV)
6	389
5	401
4	364
3	347
2	380
1	435

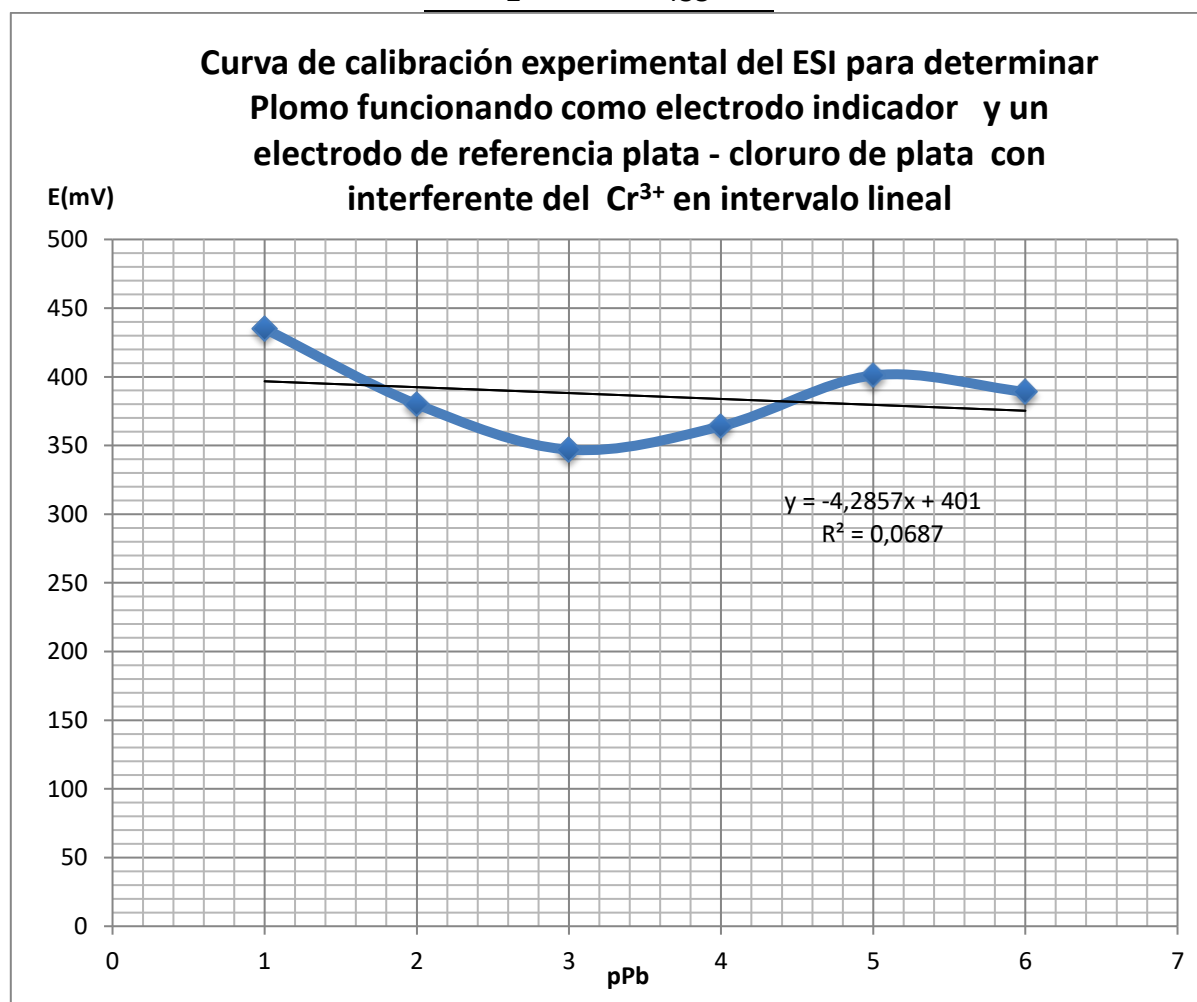


Gráfico 5.3.5 Curva de calibración promedio del ESI Ag^0/Ag_2S-PbS para determinar Pb^{2+} funcionando como electrodo indicador y un electrodo de referencia $Ag^0/AgCl$, mediante potencimetría con interferente del Cr^{3+}

ANÁLISIS DE RESULTADOS

A continuación, en el gráfico 2.0 analizamos las tres zonas para encontrar el Rc (Rango de trabajo) el cual va a trabajar nuestro ESI de $Ag^0// Ag_2S(s)$ para determinar S^{2-}

Zona 1 No hay respuesta de potencial de $pS \leq 0$

Zona 2 No hay linealidad de potencial de respuesta de $pS 1$

Zona 3 Sensibilidad del ESI con rango de trabajo de $pS 2$ a $pS 5$

LIRL: $pS 2$

LSRL: $pS 5$

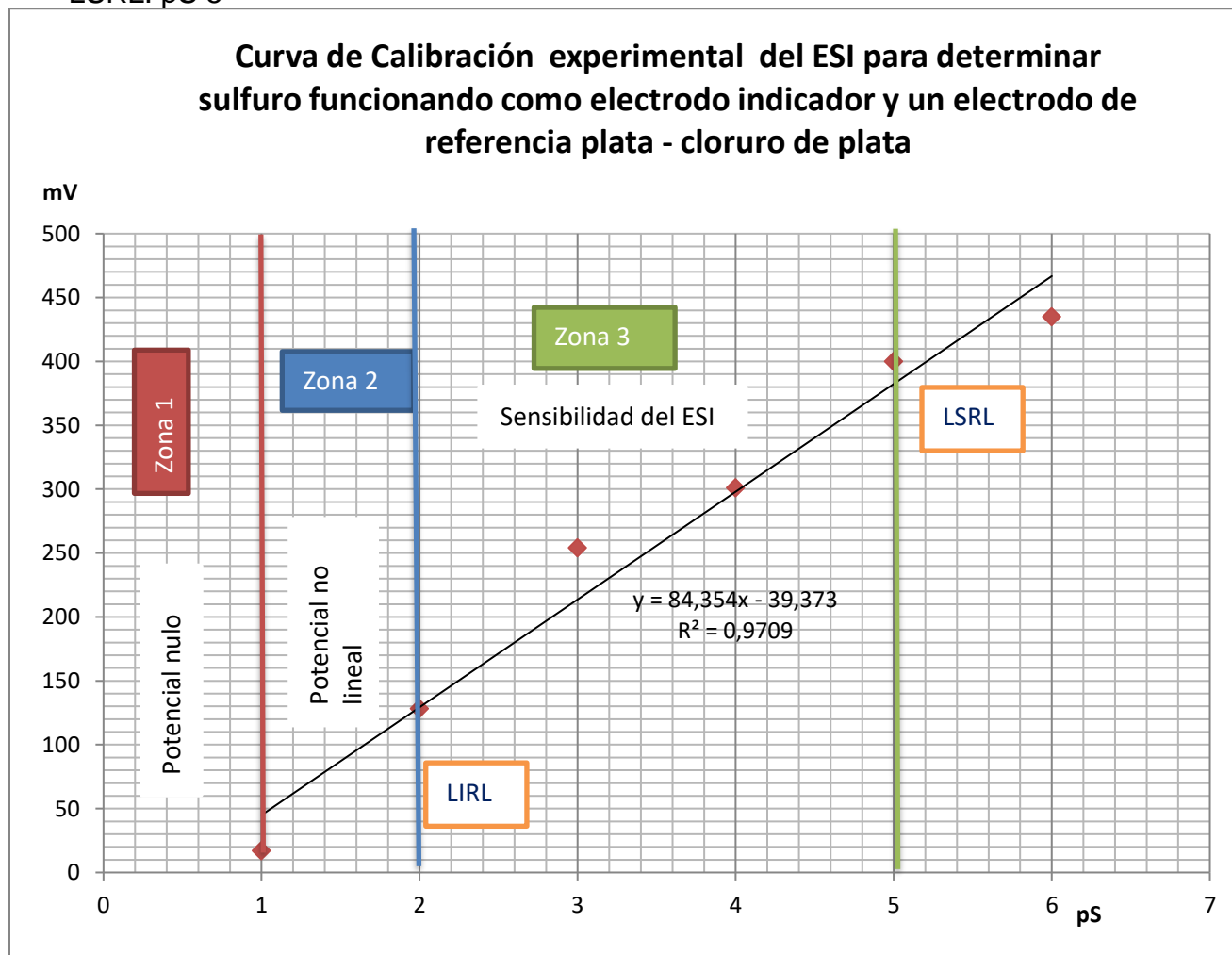
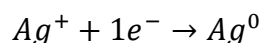


Gráfico 2.0 Curva de calibración experimental del ESI para S^{2-}

Para poder corroborar el comportamiento experimental con el Electrodo Selectivo de Iones (ESI) para determinar sulfuros, se procede a calcular la curva de calibración teórica de sulfuros

1. Se plantea el equilibrio Oxido Reducción de la plata

El Equilibrio Oxido Reducción de la plata es el siguiente



Se considera que los potenciales del sistema Ag^+ / Ag^0 , el coeficiente de actividad y el potencial del electrodo de referencia, así como el potencial de unión líquida son constantes durante el experimento y, por lo tanto

La ecuación de Nernst queda

$$E = E^0 + \frac{0.06}{Ne^-} \log \frac{(ox)}{(Red)} \dots \dots (1)$$

Donde

- E^0 =Potencial Estándar de Ag^+ / Ag^0
- Ne^- =Electrodos Intercambiados
- Ox = Especie Oxidante (Gana e^-)
- Red= Especie Reductora (Pierde e^-)

Aplicando la ecuación de Nernst

$$E = E^0 + \frac{0.06}{1} \log Ag^+$$

Donde el potencial de la celda del par electroquímico Ag^0 / Ag Reportado en tablas es 0.80 V

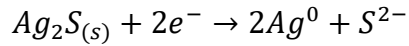
Donde queda

$$E = 0.80 + \frac{0.06}{1} \log Ag^+ \dots \dots (2)$$

2. Se involucra el equilibrio del Ag_2S para dar la selectividad a sulfuros de nuestro Electrodo Selectivo

Equilibrio Electroquímico del Ag_2S

Dada la reacción oxido-reducción del sulfuro de plata



Donde la ecuación de Nernst

$$E = E^0 + \frac{0.06}{Ne^-} \log \frac{(ox)}{(Red)}$$

Donde

- E^0 =Potencial Estándar de Ag_2S
- Ne^- =Electrodos Intercambiados
- Ox = Especie Oxidante (Gana e^-)
- Red = Especie Reductora (Pierde e^-)

Sustituimos en 1

$$E = E^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{(Ag_2S \downarrow)}{(Ag^0)^2(S^{2-})}$$

Donde la actividad de los sólidos es igual a 1

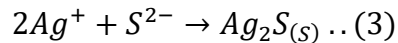
Las especies solidas son $Ag_2S_{(s)}$ y Ag^0

Donde queda

$$E = E^0 - \frac{0.06}{2} \log \frac{(1)}{(S^{2-})} \dots (2)$$

3. Calculo del Potencial Estándar(E_0) del Ag_2S / Ag^+

La Constante de Solubilidad del $Ag_2S_{(s)}$ viene dado por la reacción



La constante de Solubilidad reportada en tablas

$$K_S = (Ag^+)^2(S^{2-}) = 10^{-49.2}$$

Despejamos las Ag^+

$$Ag^+ = \sqrt{\frac{K_S}{(S^{2-})}}$$

Sustituimos la Ag^+ del Equilibrio Oxido reducción de la ecuación (1)

$$E = 0.80 + \frac{0.06}{1} \log Ag^+$$

Sustituyendo

$$E = 0.80 + 0.06 \log \sqrt{\frac{Ks}{(S^{2-})}}$$

Si expresión se pone de esta forma dándonos

$$E = 0.80 + 0.06 \log \left[\frac{10^{-49.2}}{(S^{2-})} \right]^{1/2}$$

$$E = 0.80 + 1/2 \cdot 0.06 \log \left[\frac{10^{-49.2}}{(S^{2-})} \right]$$

Si la concentración del S^{2-} es 1 calculamos el potencial

Resultándonos

$$E = 0.80 + \frac{0.06}{2} \log 10^{-49.2}$$

Potencial Estándar (E^0) del par electroquímico (Ag_2S / Ag^+) será:

$$E^0 = 0.80 + 0.03(-49.2)$$

$$\underline{\underline{E^0 = -0.676 V}}$$

4. Curva Teórica de calibración del S^{2-}

Del equilibrio electroquímico del Ag_2S

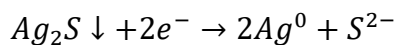
$$E = E^0 - \frac{0.06}{2} \log \frac{(1)}{(S^{2-})}$$

Sustituimos las concentraciones de 10^{-6} a $10^{-1} M$

Memoria de Calculo

$$E = E^0 - \frac{0.06}{2} \log \frac{(1)}{(10^{-6})}$$

Donde el Potencial Estándar (E^0) se calculó anteriormente dándonos



$$\underline{\underline{E^0 = -0.676V}}$$

$$E = -0.676 + 0.03 \log \frac{(1)}{(10^{-6})}$$

$$E = -0.676 + 0.18 = -0.496$$

$S^{2-}M$	E(MV)
10^{-1}	-646
10^{-2}	-616
10^{-3}	-586
10^{-4}	-556
10^{-5}	-526
10^{-6}	-496

Tabla 3.1 Resultados teóricos del ESI para Sulfuro

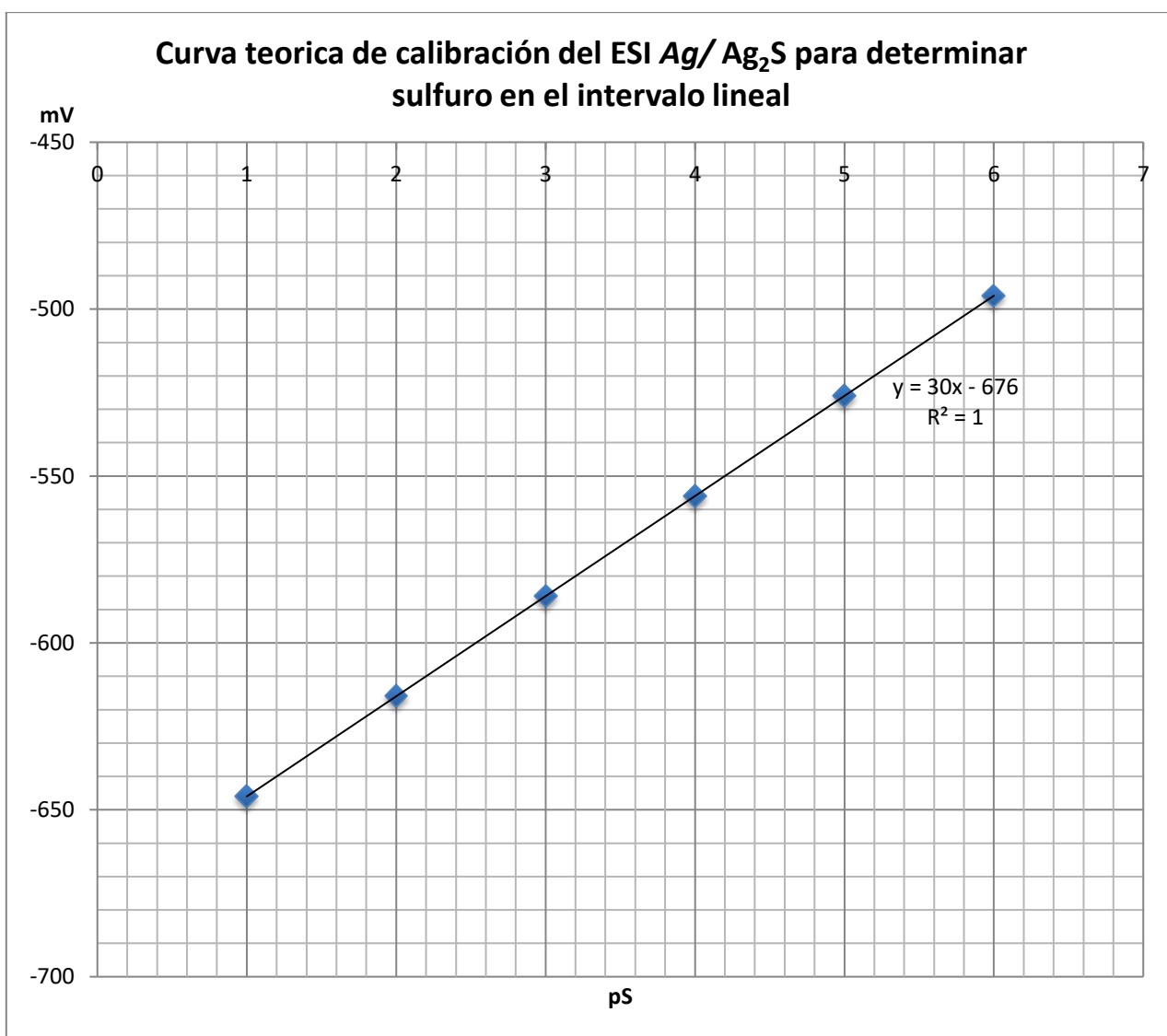


Gráfico 2.1 Curva de calibración teórica del ESI para determinar S^{2-}

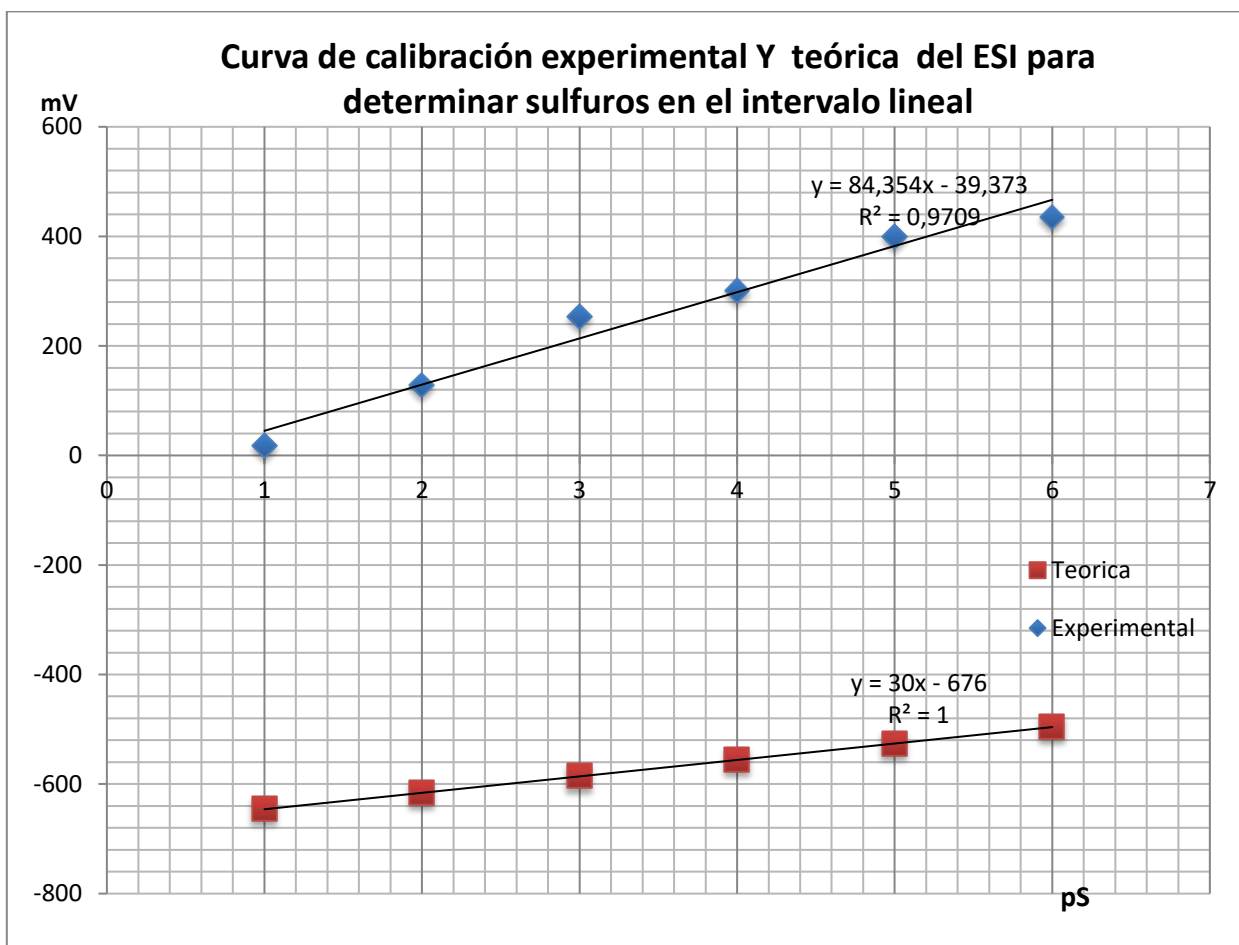


Gráfico 3.0 Curvas de calibración teórica y experimental del ESI para S²⁻

Como se observa en el gráfico 3.0 donde están involucradas tanto la curva de calibración experimental y la curva teórica de calibración, con ESI para sulfuros ambas tienen comportamiento lineal negativo semejantes entre sí, las cuales toman forma una pendiente con una r^2 cercana a 1 los valores E cambian ya que el sistema y condiciones de trabajo varían. Pero se puede que nuestro notar que nuestro ESI tiene ciertos problemas de sensibilidad en concentraciones de 10^{-3} M cual se ve reflejado en la pérdida de linealidad en nuestra curva de calibración experimental, esto puede ser a que tuvimos problemas con la estabilidad de la membrana, lo cual pudo haber falseado un poco los resultados, sin embargo este electrodo fue un piloto para comprobar la selectividad y sensibilidad para S²⁻ y posteriormente elaborar el electrodo (ESI) Ag⁰// Ag₂S(s) -PbS(s) para determinar el ion metálico Pb²⁺.

A continuación, en el gráfico 4.5 analizamos las tres zonas para encontrar el Rc (Rango de trabajo) el cual va a trabajar nuestro ESI de $\text{Ag}^0 // \text{Ag}_2\text{S}_{(s)} - \text{PbS}_{(s)}$ para determinar el ion metálico Pb^{2+}

Zona 1 No hay respuesta de potencial de $\text{pS} \leq 0$

Zona 2 No hay linealidad de potencial de respuesta de $\text{pS} 1$

Zona 3 Sensibilidad del ESI rango de trabajo de $\text{pS} 2$ a $\text{pS} 6$

LIRL: $\text{pS} 2$

LSRL: $\text{pS} 6$

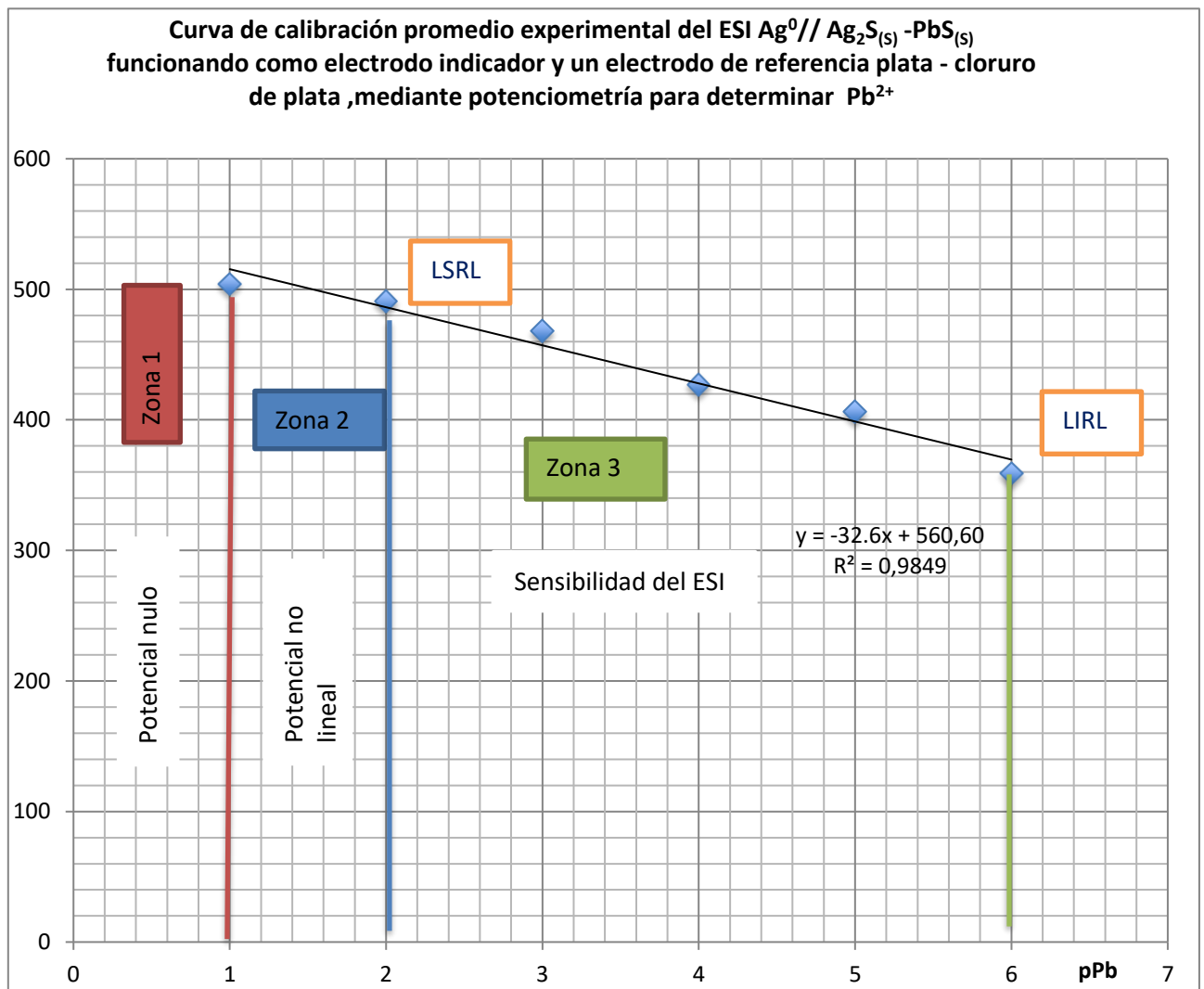
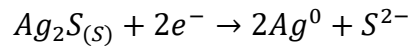


Gráfico 4.5 Curva de calibración experimental promedio del ESI para determinar Pb^{2+}

Para poder corroborar el comportamiento experimental con el Electrodo Selectivo de Iones (ESI) para determinar Pb^{2+} , se procede a calcular la curva de calibración teórica para plomo

1. Dado el equilibrio electroquímico del sulfuro de plata de la ecuación (3)



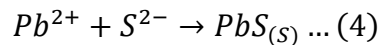
$$E = E^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{(Ag_2S \downarrow)}{(Ag^0)^2(S^{2-})}$$

- Donde la actividad de los sólidos es igual a 1
- Las especies solidas son $Ag_2S_{(s)}$ y Ag^0

Donde queda

$$E = E^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{(1)}{(S^{2-})} \dots 3$$

2. Planteamos un nuevo equilibrio de precipitación del $PbS_{(s)}$



La constante de Solubilidad reportada en tablas

$$K_s = (Pb^{2+})(S^{2-}) = 10^{-27.09}$$

Despejamos S^{2-}

$$S^{2-} = \frac{Pb^{2+}}{K_s}$$

De la ecuación (3) Sustituimos el S^{2-}

$$E = E^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{(1)}{\left(\frac{Pb^{2+}}{K_s}\right)} \dots (5)$$

Por propiedades de los logaritmos queda

$$E = E^0 + \frac{0.06}{2} \log \frac{(1)}{(K_s)} + \log(Pb^{2+}) \dots (6)$$

Donde el E^0 del par $Ag/Ag_2S = -0.676V$ Calculado anteriormente (pág. 61)

y la $K_s=10^{-27.09}$

Sustituimos

$$E = -0.676 + 0.03 \log \frac{(1)}{(10^{-27.09})} + 0.03 \log(Pb^{2+}) \dots (7)$$

Donde queda

$$E = -0.676 + 0.03(27.09) + 0.03 \log(Pb^{2+})$$

$$E = -0.676 + 0.812 + 0.03 \log(Pb^{2+})$$

$$E = 0.1368 + 0.03 \log(Pb^{2+})$$

$$E = E' + 0.03 \log(Pb^{2+}) \dots (8)$$

3. Curva de calibración teórica del ESI para Plomo

Sustituimos las concentraciones de 10^{-6} a 10^{-1} M

Memoria de Calculo

Si el $E'=0.1368$ sustituimos

$$E = 0.1368 + 0.03 \log(10^{-6})$$

$$E = 0.1368 - 0.18 = -0.0402V$$

$Pb^{2+}M$	E(MV)
10^{-1}	106.8
10^{-2}	76.8
10^{-3}	46.8
10^{-4}	16.8
10^{-5}	-10
10^{-6}	-40

Tabla 4.8 Resultados teóricos del ESI para plomo

Curva de calibración teórica del ESI $\text{Ag}^0// \text{Ag}_2\text{S}_{(s)}-\text{PbS}_{(s)}$ para determinar Pb^{2+} en intervalo lineal

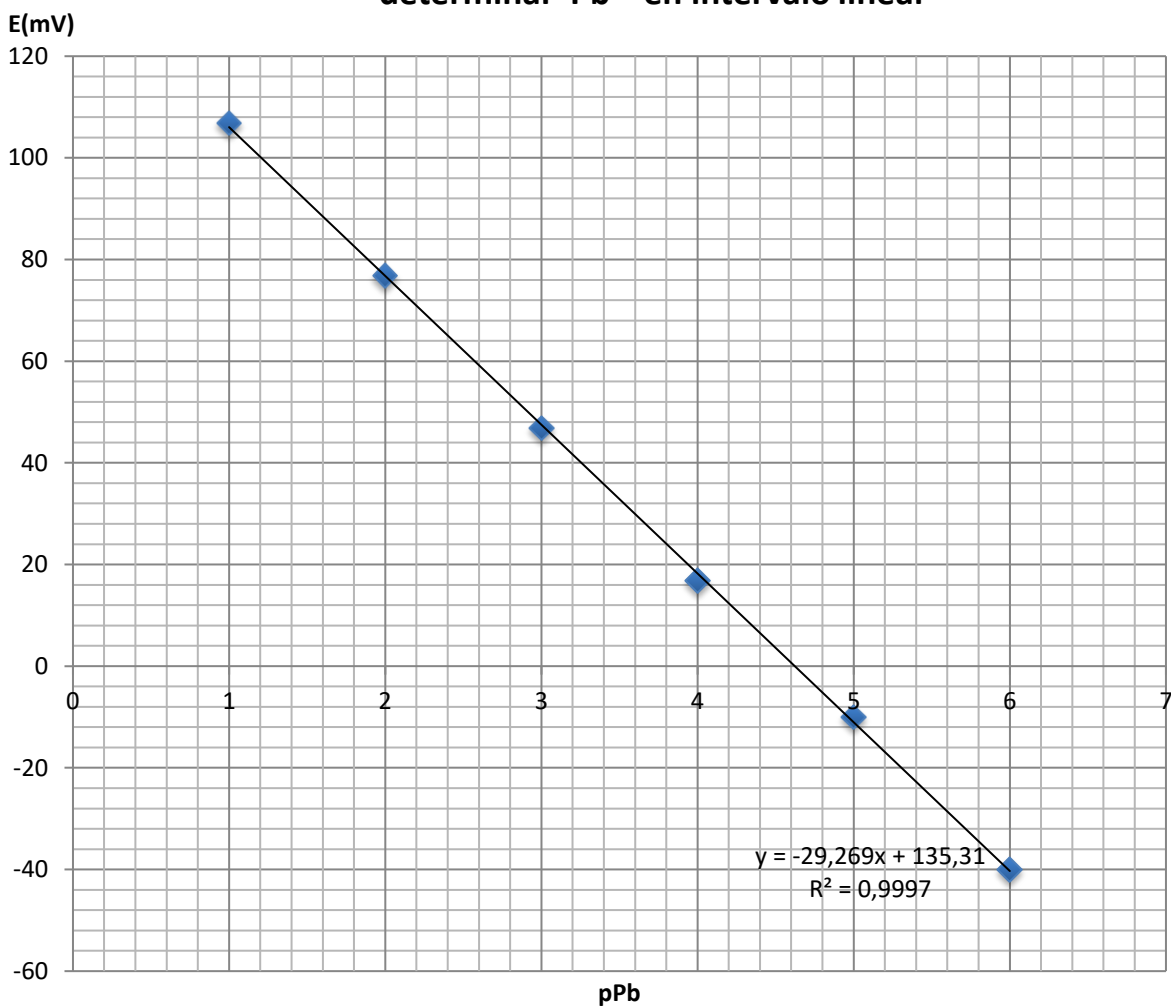


Gráfico 4.6 Curva de calibración teórica del ESI $\text{Ag}^0// \text{Ag}_2\text{S}_{(s)}-\text{PbS}_{(s)}$ para Pb^{2+}

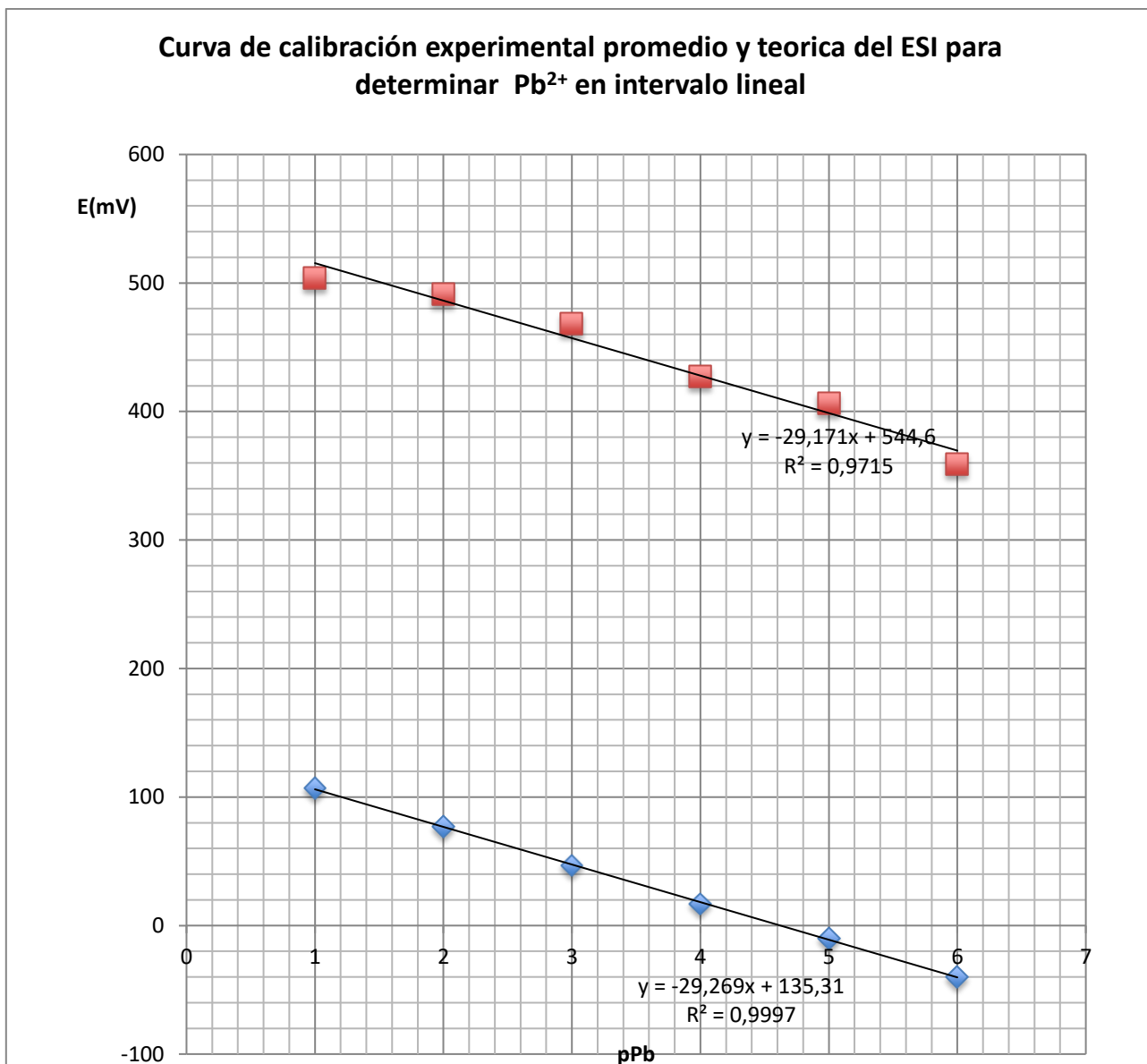


Gráfico 4.7 Curva de calibración experimental promedio y teórica del ESI para Pb²⁺

Como se observa en el gráfico 4.7 donde están involucradas tanto la curva de calibración experimental en color rojo y la curva teórica de calibración en color azul, del ESI para Plomo, ambas tienen comportamiento lineal negativo semejantes entre sí, las cuales toman forma una pendiente con una r^2 cercana a 1, se puede observar también que nuestro electrodo trabaja efectivamente a un (R_c) rango de concentración de (10^{-6} a 10^{-2}) M ya que a concentraciones mayores de 10^{-2} M, pierde el comportamiento lineal (Nerstiano) así como zonas nulas de detección a concentraciones mayores de 10^{-6} M.

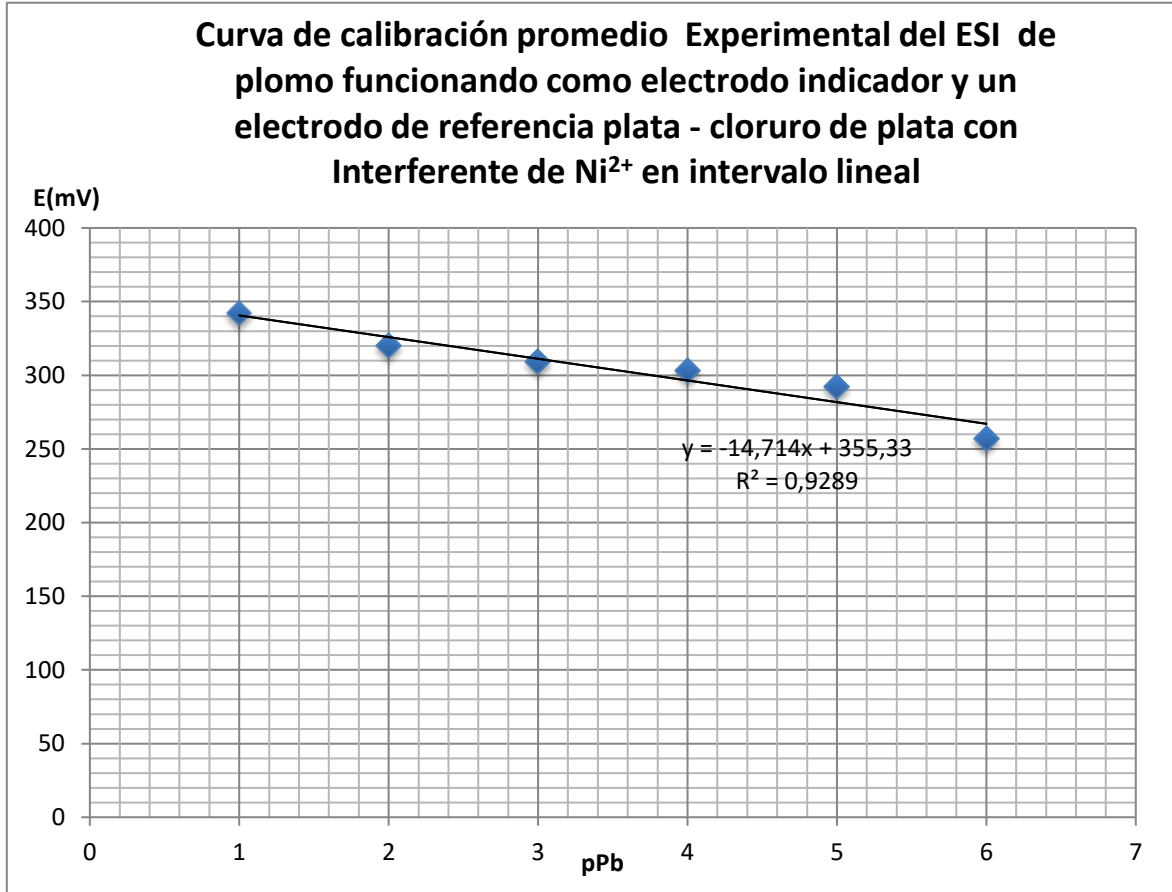


Gráfico 5.1.5 Curva de calibración experimental promedio del ESI de Pb²⁺ con el ion metálicos interferente Ni²⁺

En el gráfico 5.1.5, donde está involucrado el ion metálico interferente Ni²⁺ en la curva de calibración promedio del ESI para determinar plomo en el rango de concentración (RC) de 10⁻² a 10⁻⁴ M , se observa que hay no hay interferencia ya que la curva de potencial tiene un comportamiento lineal Nerstiano, lo cual demuestra que se puede trabajar si ningún problema con trazas de Ni²⁺, sin embargo en el intervalo de concentración de 10⁻⁴ a 10⁻⁶ M tiene evidentes fluctuaciones, el cual tiene problemas para detectar a bajas concentraciones el ion metálico Pb²⁺

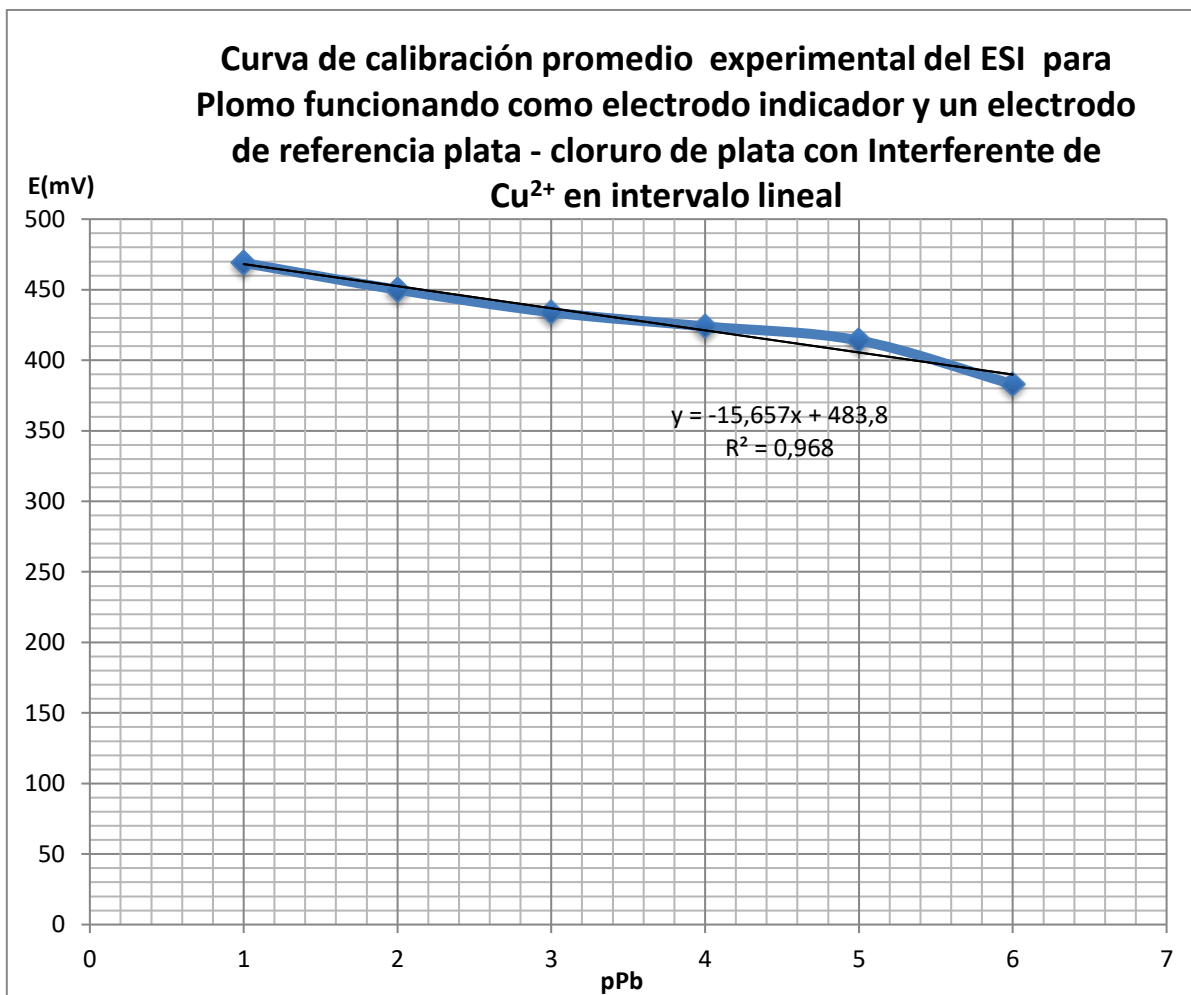


Gráfico 5.2.5 Curva de calibración promedio del ESI de Pb^{2+} con interferente del Cu^{2+}

En el gráfico 5.2.5 donde está involucrado el ion metálico interferente Cu^{2+} en la curva de calibración del ESI para Pb^{2+} existe interferencia, esto se puede explicar ya que el Cu (II) tiene un K_s mayor al del Pb (II) por lo cual altera la selectividad, esto significa que interactúa con el equilibrio electroquímico del ESI y se ve reflejado en la poca estabilidad de las lecturas causando fluctuaciones y desviaciones de linealidad (comportamiento no Nerstiano), lo cual demuestra que no se puede cuantificar Pb^{2+} con trazas de Cu^{2+} , tal vez solo a concentraciones altas se pueda cuantificar el plomo ya que la sensibilidad del ESI no se ve afectada de (10^{-2} a 10^{-4}) M de Pb^{2+} .

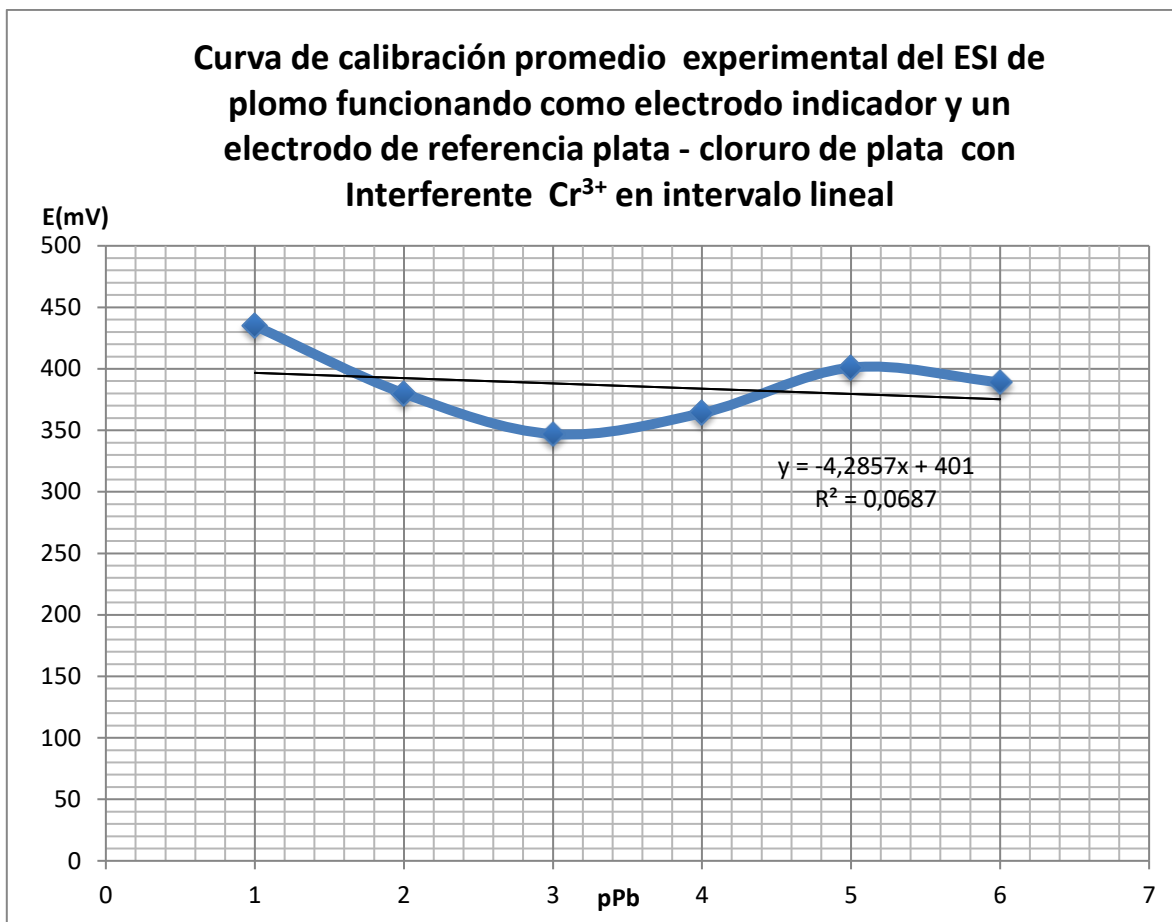


Gráfico 5.3.5 Curva de calibración promedio del ESI de Cr^{3+} con interferente del Cr^{3+}

En el gráfico 5.3.5 donde está involucrado el ion metálicos interferente Cr^{3+} en la curva de calibración del ESI para Pb^{2+} , es inminente la interferencia, ya que se puede observar que la curva no tiene linealidad de respuesta especulamos que el cloruro de cromo interactúa con la membrana sensor de PbS , de tal forma el cromo desplaza al ion metálico Pb^{2+} y forma una nueva especie química el sulfuro de cromo Cr_2S_3 .

no es factible cuantificar el ion metálico Pb^{2+} en presencia del cloruro de cromo con este instrumento ESI.

CONCLUSIONES

Se pudo comprobar el principio de funcionamiento de un electrodo selectivo de Iones (ESI) de $\text{Ag}^0//\text{Ag}_2\text{S}$ para determinar sulfuros, el cual concluyó que trabaja en un rango de concentración de $(10^{-5}$ a $10^{-1})\text{M}$ ya que a concentraciones menores de 10^{-5} empieza a tener problemas de detección de la actividad para S^{2-} , también tuvo algunos problemas de sensibilidad, teniendo lecturas poco estables, esto pudo ser ya que el electrodo tuvo deficiencias de diseño durante su elaboración, como problema de fijación del pellet de Ag_2S al alambre de Ag^0 metálica, sin embargo no se considera de importancia ya que este electrodo fue un piloto para desarrollar el electrodo selectivo de Iones (ESI) de $\text{Ag}^0//\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}$ para determinar el ion metálico Pb^{2+} .

Se elaboró exitosamente y se comprobó el correcto funcionamiento del electrodo selectivo de iones de (ESI) $\text{Ag}^0//\text{Ag}_2\text{S}-\text{PbS}$ para determinar Pb^{2+} , de manera experimental se comprobó que trabaja en un rango de concentración (RC) de $(10^{-6}$ a $10^{-2})\text{M}$ ya que a concentraciones mayores de 10^{-2}M tiene problemas de detección del ion metálico Pb^{2+} , y a concentraciones menores de 10^{-6}M no hay respuesta.

Se demostró y comprobó su alta sensibilidad dándonos un amplio rango de detección y selectividad para el ion metálico Pb^{2+} y finalmente estabilidad dándonos respuesta de las lecturas medición constantes y fijas.

Al realizarse las pruebas de interferencia primero con el ion metálico Ni^{2+} se pudo comprobar que no existe interferencia viéndose reflejados en la curva de calibración el cual no perdió linealidad. Consecutivamente se hizo las pruebas de interferencia con el ion metálico Cu^{2+} teniendo interferencia y finalmente cuando se hizo la prueba de interferencia con el ion metálico Cr^{3+} la curva de calibración perdió totalmente la linealidad, concluyendo finalmente que es imposible la determinación del ion metálico Pb^{2+} con los interferentes Cu^{2+} y Cr^{3+} .

De igual manera el costo de elaboración de éste en comparación al costo de un ESI comercial es mucho menor, además de que su utilización con lleva a la reducción del volumen de la muestra y al igual residuos generados en la experimentación.

Este proyecto de tesis se está implementando y dando continuidad para otros proyectos de tesis que se están realizando hoy en día en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FES-C). y su posible implementación para desarrollar una matriz de sensores para determinar diferentes analitos en solución acuosa por medio lenguas electrónicas.

Finalmente se considera como una opción viable y alternativa para la industria química y su posible implementación en los laboratorios de la sección de química analítica de la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán (FES-C).

ANEXOS

ANEXOS

CAPITULO II

Realización de la curva experimental de calibración de un electrodo de Ag^0/Ag_2S

Preparación de Soluciones

Sulfuro de Sodio Nona Hidratado

Proveedor: J T. Baker S.A De C.V.

TABLA 2. CALCULOS PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES

Solutos sólidos	Datos	Incógnita	Desarrollo	Resultado Masa (RA) g
Sulfuro de Sodio Nona Hidratado				
Formula química	Na ₂ S.9H ₂ O	Masa del soluto (reactivo analítico)	$m_{RA} = \frac{C_{(M)} V (MM)}{10 \times \%P}$ $m_{RA} = \frac{(10^{-1} M) (25 mL) (240.18 g/mol)}{10(98)}$	0.6127 g R.A.
Peso molecular	240.18 gr/mol			
Porcentaje de pureza	98.0%			
Volumen de la Solución (mL)	25 mL			
Con. de la solución (M)	10 ⁻¹ M			

$$0.025L Na_2S \times \frac{10^{-1} M. Na_2S}{1L Na_2S} \times \frac{240.18gr RP. Na_2S}{1mol Na_2S} \times \frac{100gr RA. Na_2S}{98gr RP. Na_2S} = 0.6217gr RA. Na_2S$$

TABLA 2.1 CALCULOS PARA LA CONCENTRACION REAL DE EI Na₂S

Solutos sólidos	Datos	Incógnita	Desarrollo	Resultado Molaridad (M)
Sulfuro de Sodio Nona Hidratado				
Formula química	Na ₂ S.9H ₂ O	Con. de la solución (M)	$C_M = \frac{M_{(RA)} 10 \times \%P}{V (MM)}$	1x10 ⁻³ M
Peso molecular	240.18 gr/mol			

Porcentaje de pureza	98.0%	$C_M = \frac{(0.616g\ RA)10(98)}{(25\ mL)(240.18\ g/mol)}$	
Volumen de la Solución (mL)	25 mL		
Masa del soluto Real (reactivo analítico)	0.616 g RA		

Realizamos las diluciones de (10^{-1} a 10^{-6}) M de S^{2-}

$$10^{-1}M \times \frac{1mL}{10mL} = 10^{-2} M$$

$$10^{-2}M \times \frac{1mL}{10mL} = 10^{-3} M$$

$$10^{-3}M \times \frac{1mL}{10mL} = 10^{-4}M$$

$$10^{-4}M \times \frac{1mL}{10mL} = 10^{-5}M$$

$$10^{-5}M \times \frac{1mL}{10mL} = 10^{-6}$$

CAPITULO IV

Pruebas de Funcionalidad de nuestro Electrodo indicador de estado sólido de $Ag_2S(s)$ - $PbS(s)$ para determinar Plomo

Preparación de Soluciones

Nitrato de Plomo

Proveedor: QUIMICA DINAMICA SA De C.V.

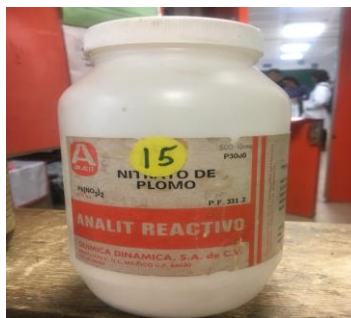


TABLA 4. CALCULOS PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES

Solutos sólidos	Datos	Incógnita	Desarrollo	Resultado
Nitrato de Plomo				Masa (RA) g
Formula química	$Pb(NO_3)_2$	Masa del soluto (reactivo analítico)	$m_{RA} = \frac{C(M)V(MM)}{10 \times \%P}$	0.8304 g R.A.
Peso molecular	331.2gr/mol			
Porcentaje de pureza	99.7%			

Volumen de la Solución (mL)	25 mL	$m_{RA} = \frac{(10^{-1} M)(25 \text{ mL})(331.2 \text{ g/mol})}{10(99.7)}$
Con. de la solución (M)	$10^{-1} M$	

$$0.025 \text{ LPbS} \times \frac{10^{-1} \text{ MPbS}}{1 \text{ LPbS}} \times \frac{331.2 \text{ gr RP. PbS}}{1 \text{ mol PbS}} \times \frac{100 \text{ gr RAPbS}}{99.7 \text{ gr RP. PbS}} = 0.8304 \text{ gr RA PbS}$$

TABLA 4.1 CALCULOS PARA LA CONCENTRACION REAL DE EI $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Solutos sólidos	Datos	Incógnita	Desarrollo	Resultado Molaridad (M)
Nitrato de Plomo				
Formula química	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Con. de la solución (M)	$C_M = \frac{M_{(RA)} 10 \times \%P}{V(MM)}$ $C_M = \frac{(0.835 \text{ g RA})10(99.7)}{(25 \text{ mL})(331.2 \text{ g/mol})}$	$1 \times 10^{-3} M$
Peso molecular	331.2 gr/mol			
Porcentaje de pureza	99.7%			
Volumen de la Solución (mL)	25 mL			
Masa del soluto Real (reactivo analítico)	0.835 g RA			

Realizamos las diluciones de $(10^{-1} \text{ a } 10^{-6}) M$ de Pb^{2+}

$$10^{-1} M \times \frac{1 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 10^{-2} M$$

$$10^{-2} M \times \frac{1 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 10^{-3} M$$

$$10^{-3} M \times \frac{1 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 10^{-4} M$$

$$10^{-4} M \times \frac{1 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 10^{-5} M$$

$$10^{-5} M \times \frac{1 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 10^{-6} M$$

Ensayos de la de la curva de calibración de Plomo (10^{-6} - 10^{-1}) M realizada con el Electrodo Selectivo de Iones (ESI) para determinar plomo

Ensayo 1

pPb²⁺	E(MV)
6	362
5	403
4	432
3	459
2	469
1	452

Tabla 4.2 Resultados experimentales del ESI para determinar Pb²⁺ del Ensayo 1

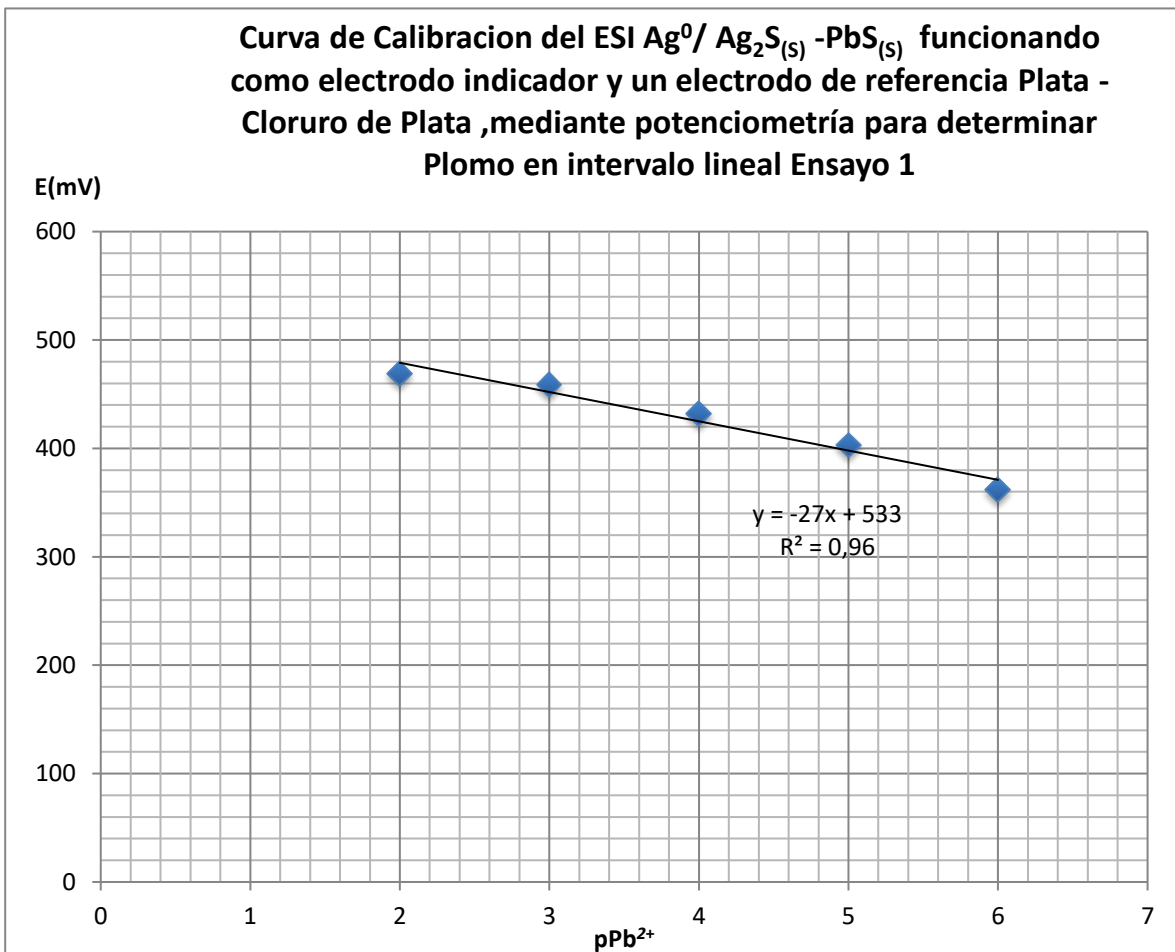


Gráfico 4.0 Curva de calibración del ESI para Plomo del ensayo 1

Ensayo 2

pPb ²⁺	E(MV)
6	343
5	415
4	445
3	492
2	504
1	503

Tabla 4.3 Resultados experimentales del ESI de Pb²⁺ del Ensayo 2

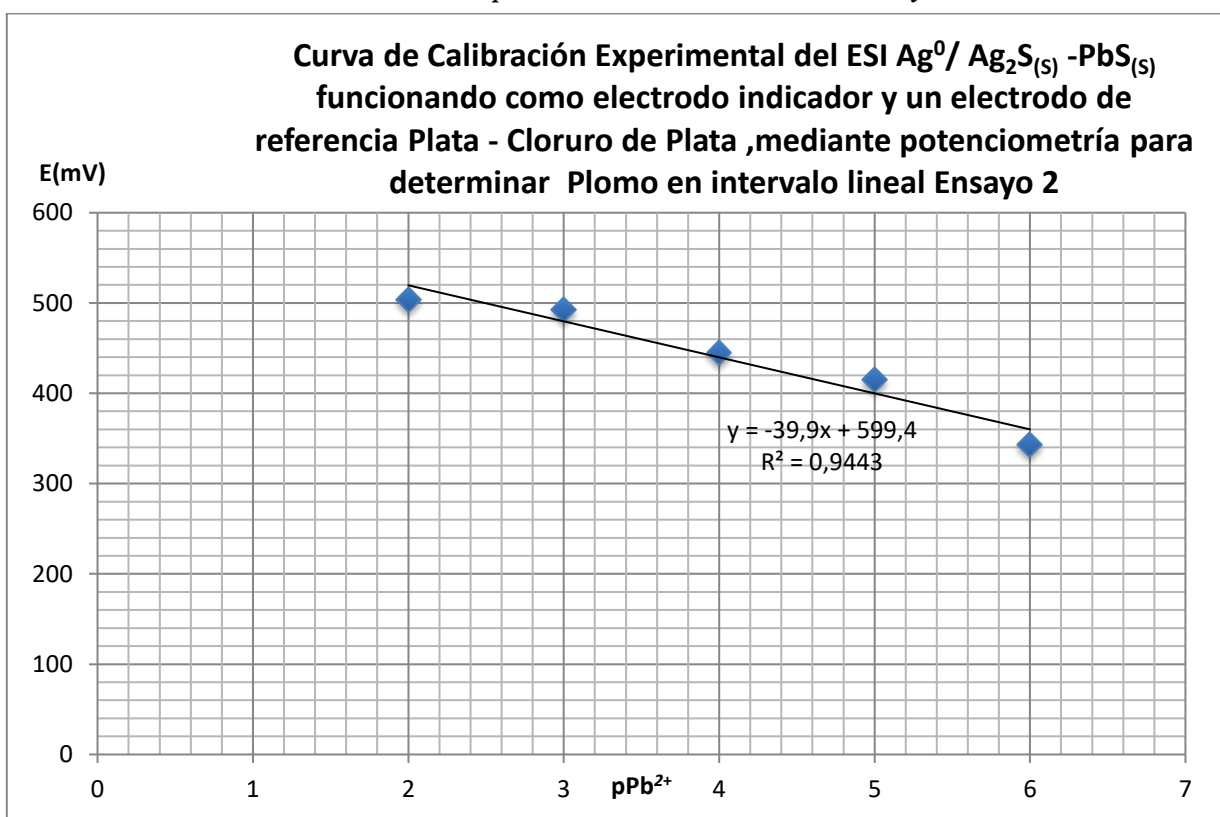


Gráfico 4.1 Curva de calibración del ESI para Plomo del ensayo 2

Ensayo 3

pPb ²⁺	E(mV)
6	346
5	397
4	424
3	464
2	497
1	507

Tabla 4.4 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} del Ensayo 3

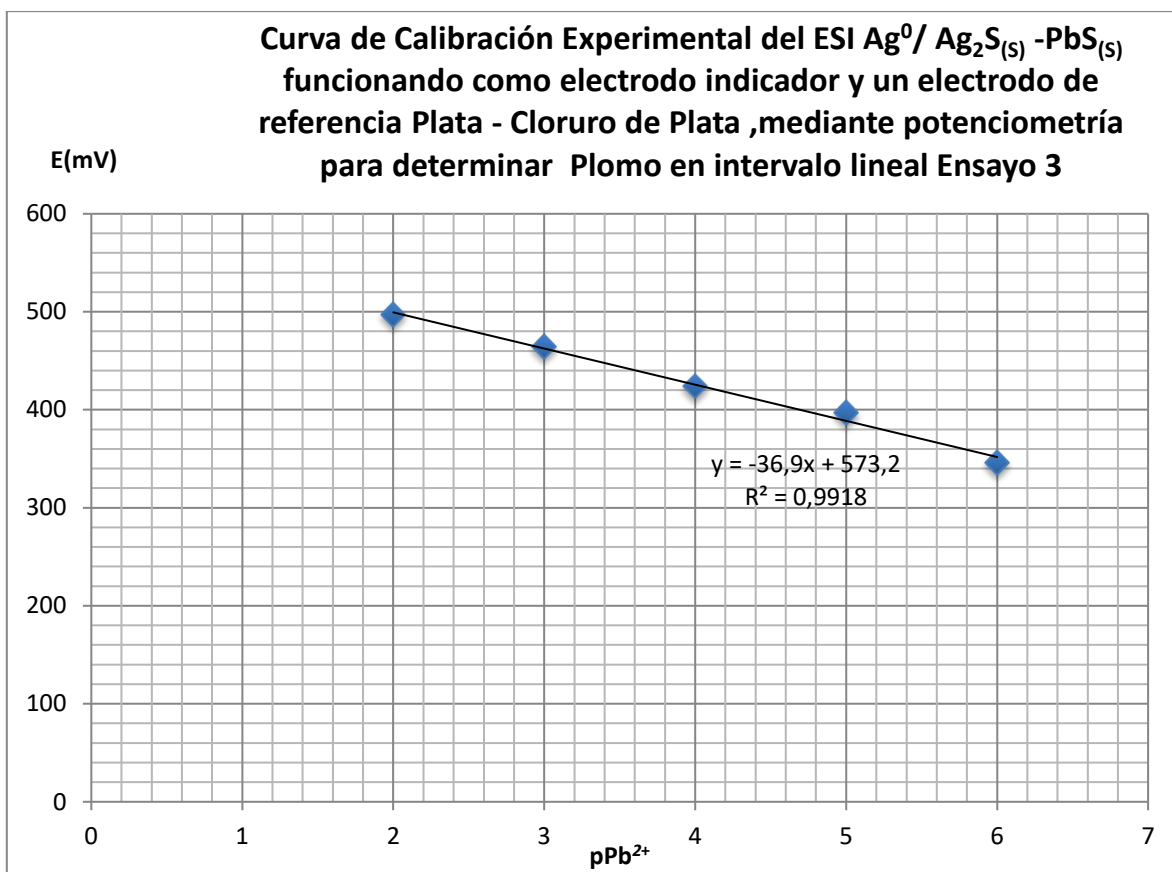


Gráfico 4.2 Curva de calibración del ESI para Plomo del Ensayo 3

Ensayo 4

pPb ²⁺	E(mV)
6	380
5	414
4	425
3	461
2	481
1	499

Tabla 4.5 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} del Ensayo 4

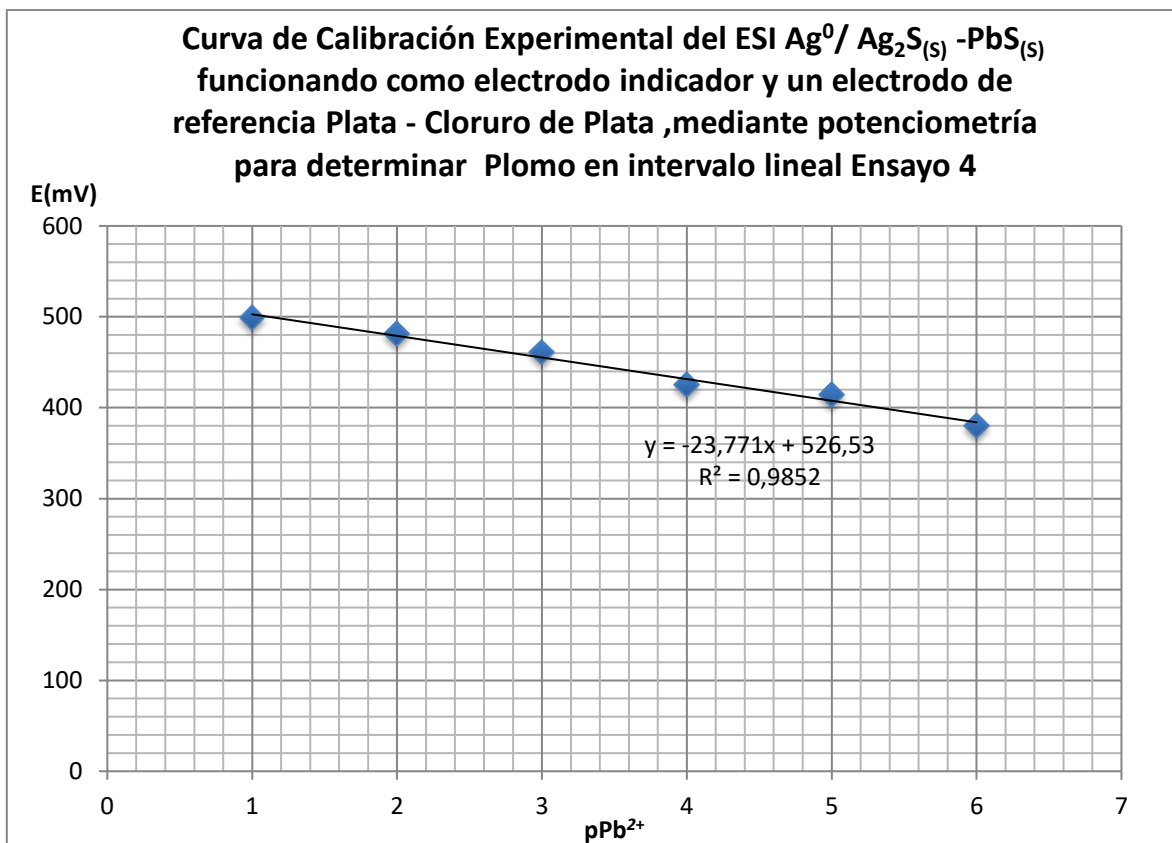


Gráfico 4.3 Curva de calibración del ESI para Plomo del Ensayo 4
Ensayo 5

pPb ²⁺	E(mV)
6	357
5	397
4	415
3	456
2	485
1	505

Tabla 4.6 Resultados experimentales del ESI para plomo del Ensayo 5

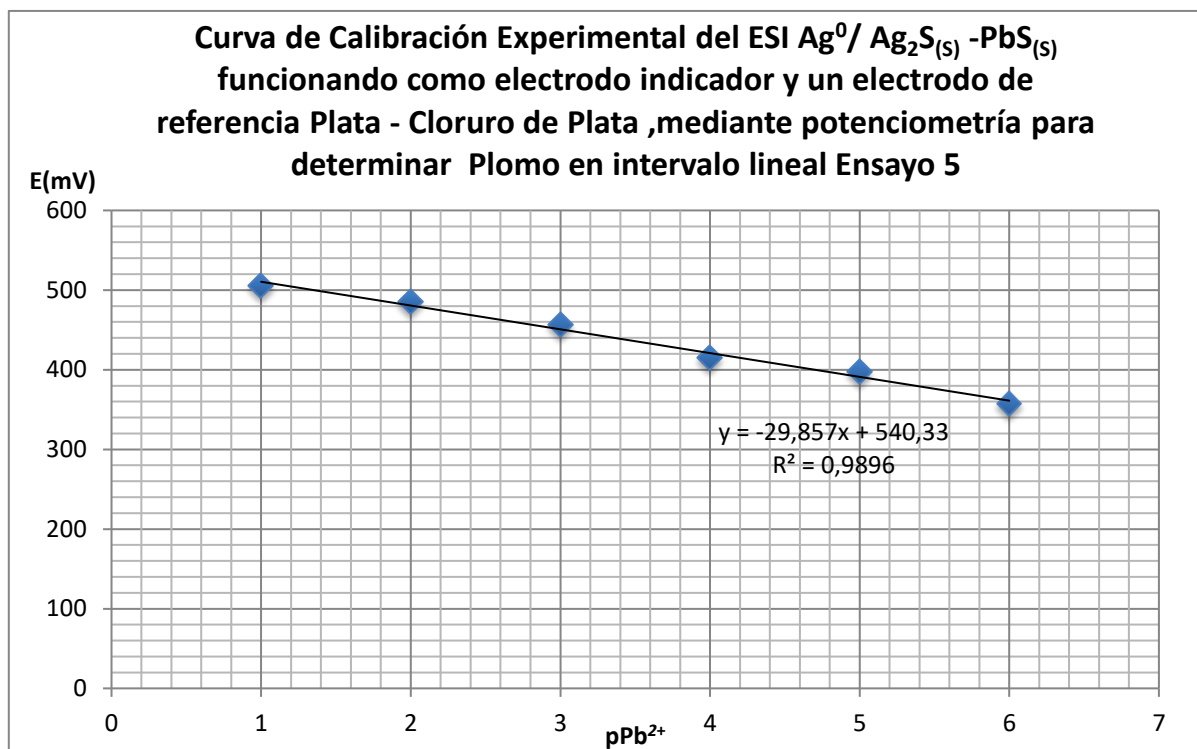


Gráfico 4.4 Curva de Calibración del ESI para Plomo del Ensayo 5

CAPITULO V

Pruebas de Interferencia del ESI de $\text{Ag}^0 / \text{Ag}_2\text{S} / \text{PbS}$ para determinación de Plomo

5.1 Pruebas de Interferencia del ESI de $\text{Ag}^0 / \text{Ag}_2\text{S} / \text{PbS}$ para determinación de Plomo con el ion metálicos interferente Ni^{2+}

Preparación de Soluciones

Nitrato Niqueloso Hexahidratado

Proveedor: J T. Baker S.A De C.V.

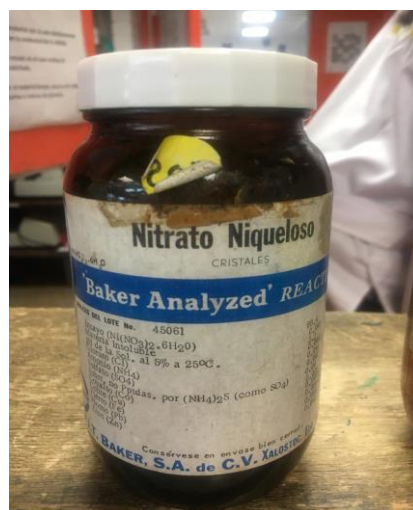


TABLA 5.1. CALCULOS PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES				
Solutos sólidos				
Nitrato Niqueloso Hexahidratado	Datos	Incógnita	Desarrollo	Resultado Masa (RA) g
Formula química	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Masa del soluto (reactivo analítico)	$m_{RA} = \frac{C_{(M)}V(MM)}{10 \times \%P}$ $m_{RA} = \frac{(10^{-3} M)(10 mL)(290.82 g/mol)}{10(99.4)}$	0.0029 g R.A.
Peso molecular	290.82 gr/mol			
Porcentaje de pureza	99.4%			
Volumen de la Solución (mL)	10 mL			
Con. de la solución (M)	10 ⁻³ M			

$$0.010 L Ni^{2+} \times \frac{10^{-3} M Ni^{2+}}{1 L Ni^{2+}} \times \frac{290.82 gr RP. Ni^{2+}}{1 mol Ni^{2+}} \times \frac{100 gr RA Ni^{2+}}{99.4 gr RP Ni^{2+}} = 0.0029 gr RA Ni^{2+}$$

TABLA 5.1.1 CALCULOS PARA LA CONCENTRACION REAL DE EI Ni(NO ₃) ₂				
Solutos sólidos				
Nitrato Niqueloso Hexahidratado	Datos	Incógnita	Desarrollo	Resultado Molaridad (M)
Formula química	Ni(NO ₃) ₂	Con. de la solución (M)	$C_M = \frac{M_{(RA)} 10 \times \%P}{V(MM)}$ $C_M = \frac{(0.003 g RA)10(99.4)}{(10 mL)(290.82 g/mol)}$	1.02x10 ⁻³ M
Peso molecular	290.82 gr/mol			
Porcentaje de pureza	99.4%			
Volumen de la Solución (mL)	10 mL			
Masa del soluto Real (reactivo analítico)	0.003 RA			

Ensayos de la curva de calibración de Plomo (10^{-6} - 10^{-1}) M con el ion metálicos interferente Ni^{2+} (10^{-3}) M realizada con el Electrodo Selectivo de Iones (ESI) para determinar plomo

Graficamos los resultados obtenidos por cada ensayo

Ensayo 1

pPb ²⁺	E(mV)
6	258
5	317
4	324
3	310
2	320
1	342

Tabla 5.1.2 Resultados Experimentales del ESI de Pb²⁺con interferente del Níquel Ensayo 1

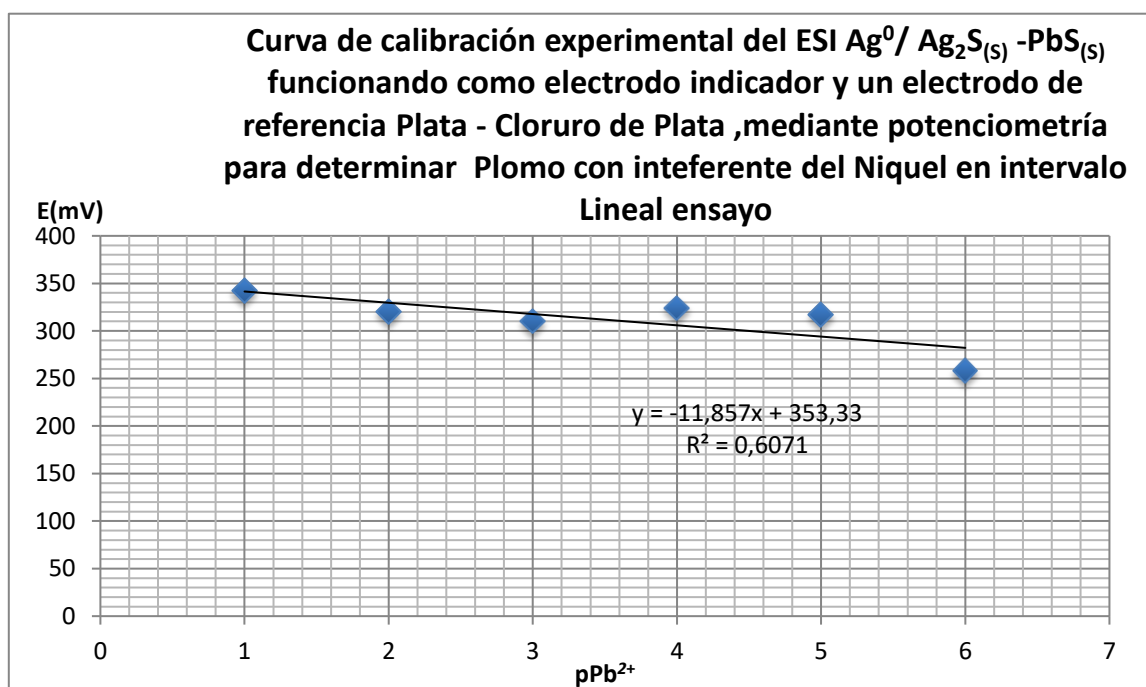


Gráfico 5.1 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 1 con interferente del Níquel

Ensayo 2

pPb ²⁺	E(mV)
6	251
5	282
4	294
3	303
2	312
1	333

Tabla 5.1.3 Resultados experimentales del ESI de Pb²⁺con interferente del Níquel Ensayo 2

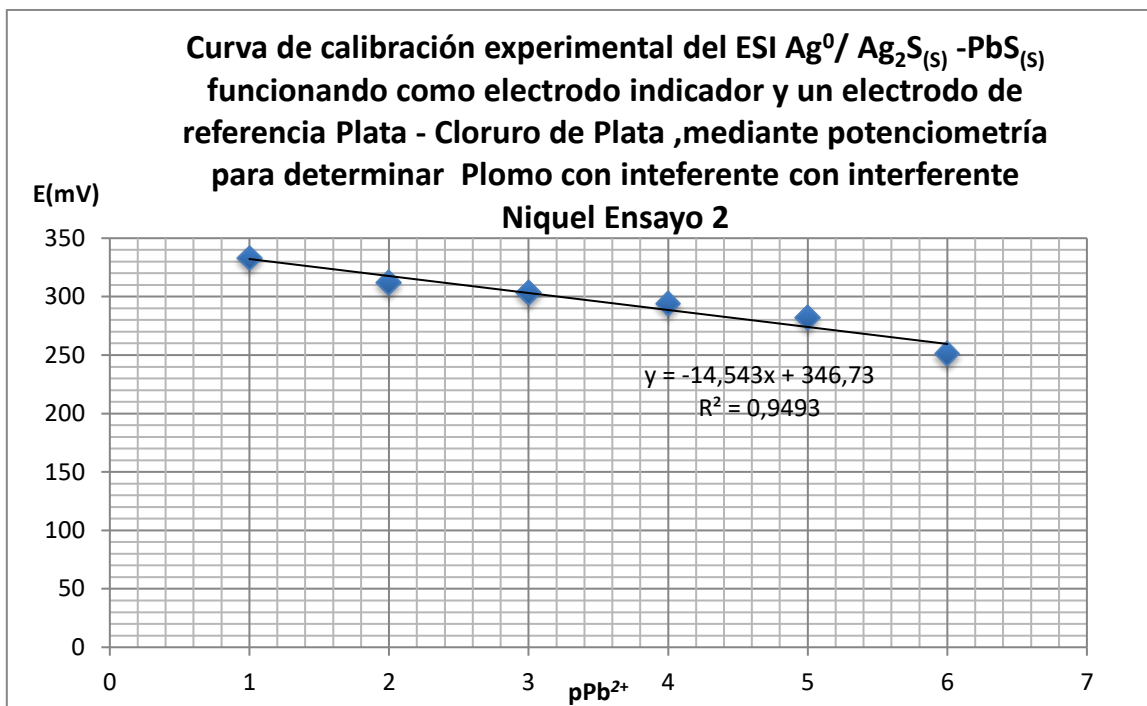


Gráfico 5.1.1 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 2 con interferente del Níquel

Ensayo 3

pPb ²⁺	E(mV)
6	252
5	297
4	300
3	310
2	315
1	337

Tabla 5.1.4 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con interferente del Níquel Ensayo 3

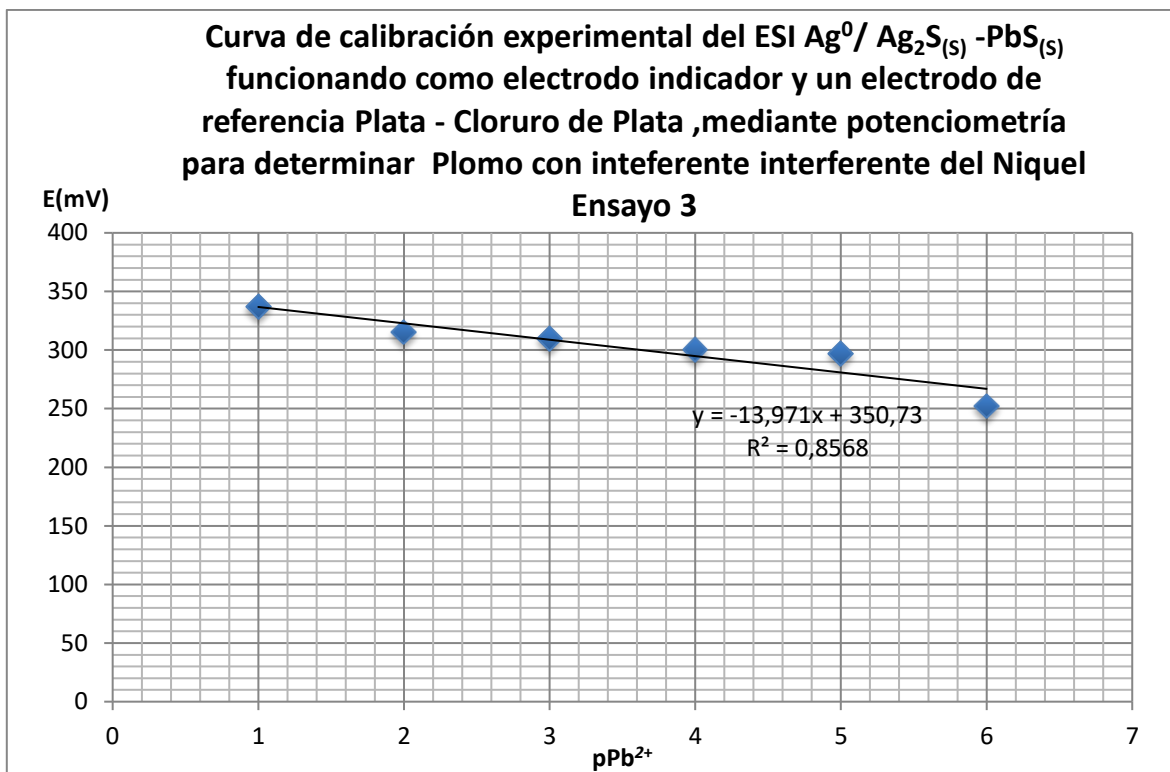


Gráfico 5.1.2 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 3 con interferente del Níquel

Ensayo 4

pPb ²⁺	E(mV)
6	267
5	289
4	300
3	303
2	312
1	349

Tabla 5.1.5 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con interferente del Níquel Ensayo 4

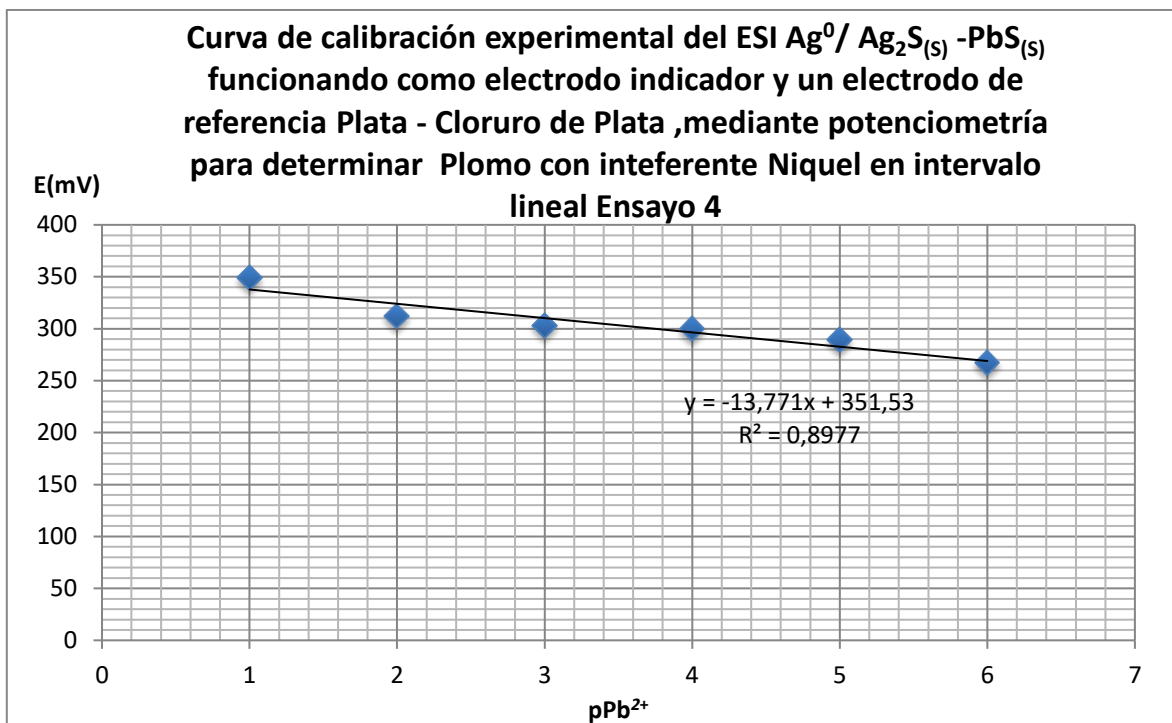


Gráfico 5.1.3 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 4 con interfeerente del Níquel

Ensayo 5

pPb ²⁺	E(mV)
6	257
5	279
4	297
3	299
2	315
1	349

Tabla 5.1.6 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con interfeerente del Níquel Ensayo 5

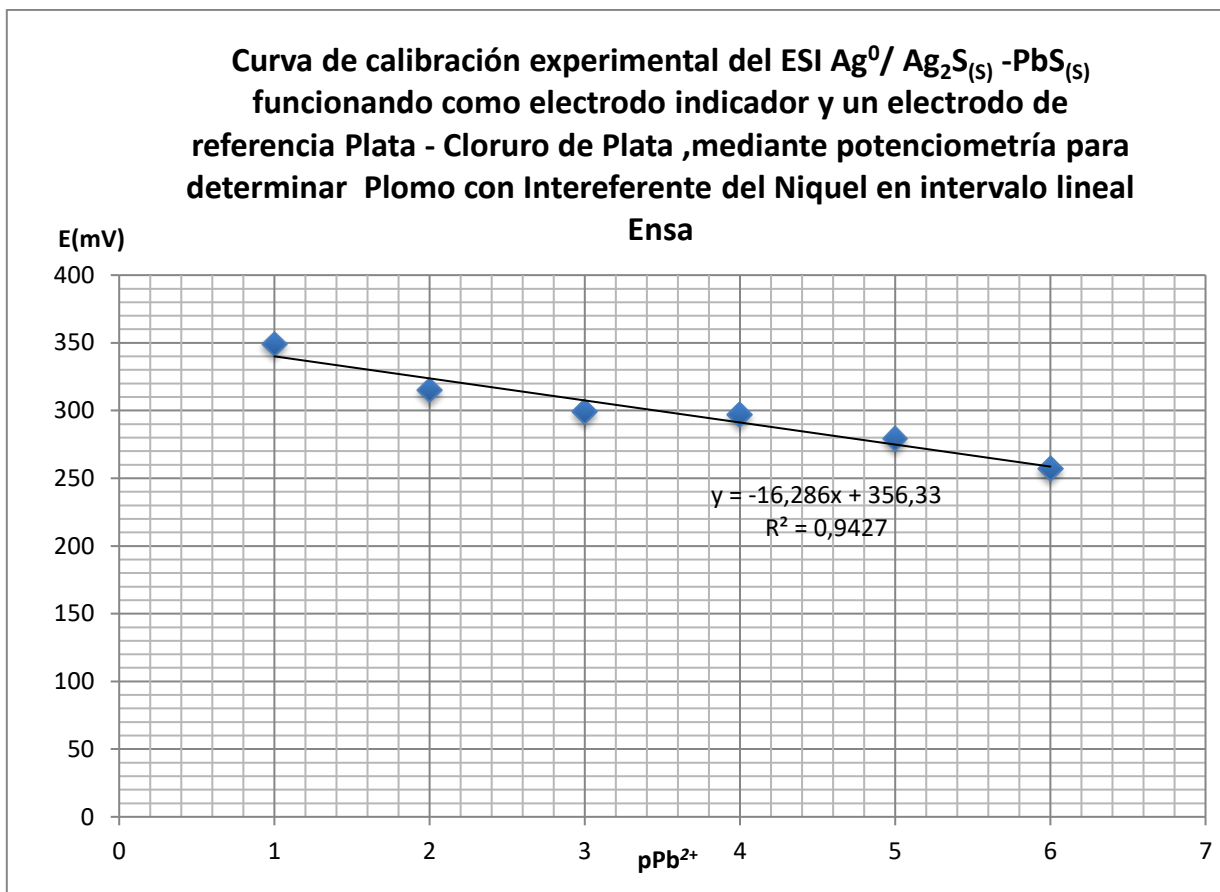


Gráfico 5.1.4 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 5 con interferente del Níquel

CAPITULO V

Pruebas de interferencia del ESI de $\text{Ag}^0 / \text{Ag}_2\text{S} / \text{PbS}$ para determinación de Plomo

5.2 Pruebas de interferencia del ESI de $\text{Ag}^0 / \text{Ag}_2\text{S} / \text{PbS}$ para determinación de Plomo con el ion metálicos interferente Cu^{2+}

Preparación de Soluciones

Nitrato Cúprico Trihidratado

Proveedor: PRODUCTOS QUÍMICOS MONTERREY S.A



TABLA 5.2 CALCULOS PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES				
Solutos sólidos				
Nitrato Cúprico Trihidratado	Datos	Incógnita	Desarrollo	Resultado Masa (RA) g
Formula química	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Masa del soluto (reactivo analítico)	$m_{RA} = \frac{C_{(M)} V (MM)}{10 \times \%P}$ $m_{RA} = \frac{(10^{-3} M) (10 mL) (241.00 g/mol)}{10 (99.9)}$	0.0024 g R.A.
Peso molecular	241.004 gr/mol			
Porcentaje de pureza	99.9%			
Volumen de la Solución (mL)	10 mL			
Con. de la solución (M)	10 ⁻³ M			

$$0.010 L Cu^{2+} \times \frac{10^{-3} M Cu^{2+}}{1 L Cu^{2+}} \times \frac{241.00 gr RP. Cu^{2+}}{1 mol Cu^{2+}} \times \frac{100 gr RA Cu^{2+}}{99.9 gr RP Cu^{2+}} = 0.0024 gr RA Cu^{2+}$$

TABLA 5.2.1 CALCULOS PARA LA CONCENTRACION REAL DE EI Cu(NO ₃) ₂				
Solutos sólidos				
Nitrato Cúprico Trihidratado	Datos	Incógnita	Desarrollo	Resultado Molaridad (M)
Formula química	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	Con. de la solución (M)	$C_M = \frac{M_{(RA)} 10 \times \%P}{V (MM)}$ $C_M = \frac{(0.003 g RA) 10 (99.9)}{(10 mL) (241.00 g/mol)}$	1.24 x 10 ⁻³ M
Peso molecular	241.00 gr/mol			
Porcentaje de pureza	99.9%			
Volumen de la Solución (mL)	10 mL			
Masa del soluto Real (reactivo analítico)	0.003 RA			

Ensayos de la curva de calibración de Plomo (10^{-6} - 10^{-1}) M con el ion metálicos interferente Cu^{2+} (10^{-3}) M realizada con el Electrodo Selectivo de Iones (ESI) para determinar plomo

Graficamos los resultados obtenidos por cada ensayo

Ensayo 1

pPb ²⁺	E(mV)
6	404
5	424
4	435
3	437
2	447
1	466

Tabla 5.2.2 Resultados experimentales del ESI de Pb²⁺ con interferente del Cobre Ensayo 1

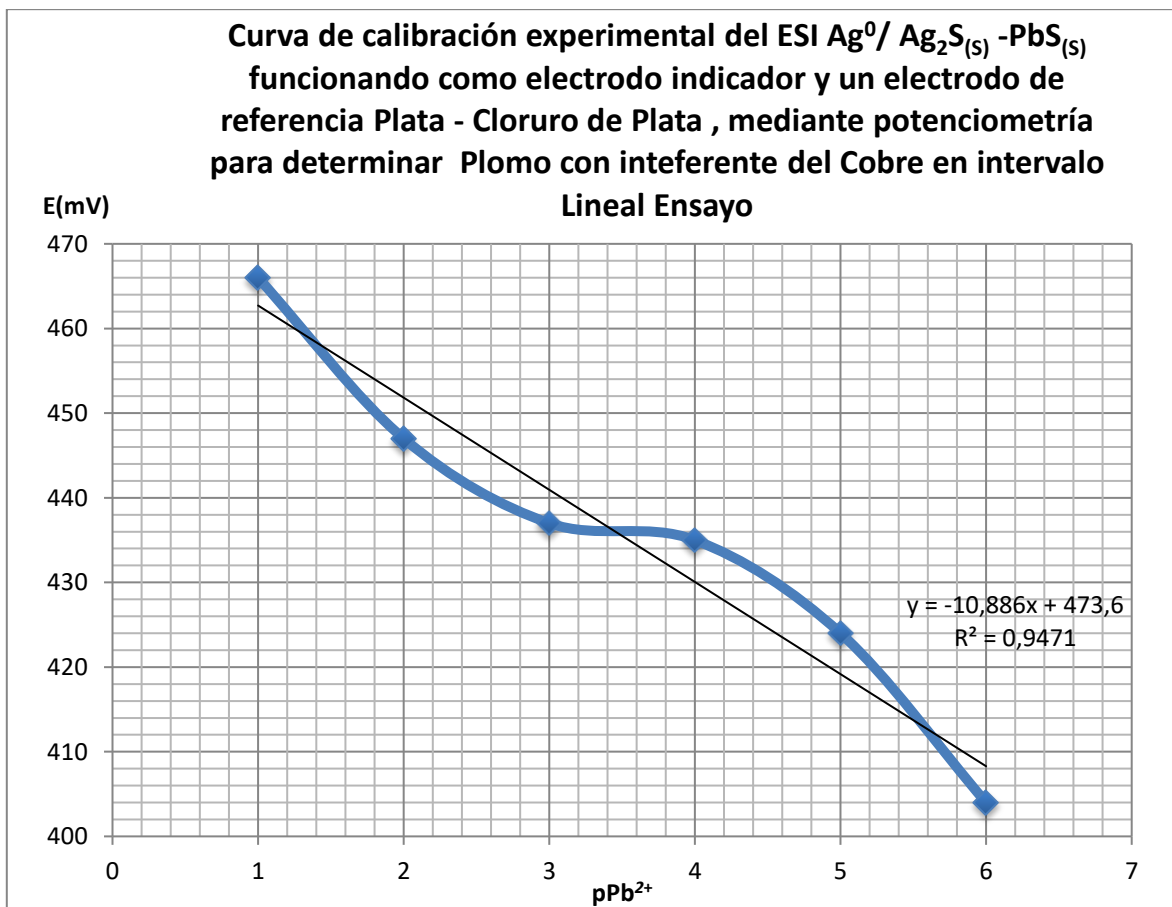


Gráfico 5.2 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 1 con interferente del Cobre

Ensayo 2

pPb ²⁺	E(mV)
6	376
5	413
4	434
3	431
2	463
1	475

Tabla 5.2.3 Resultados experimentales del ESI de Pb²⁺ con el interferente del Cobre Ensayo 2

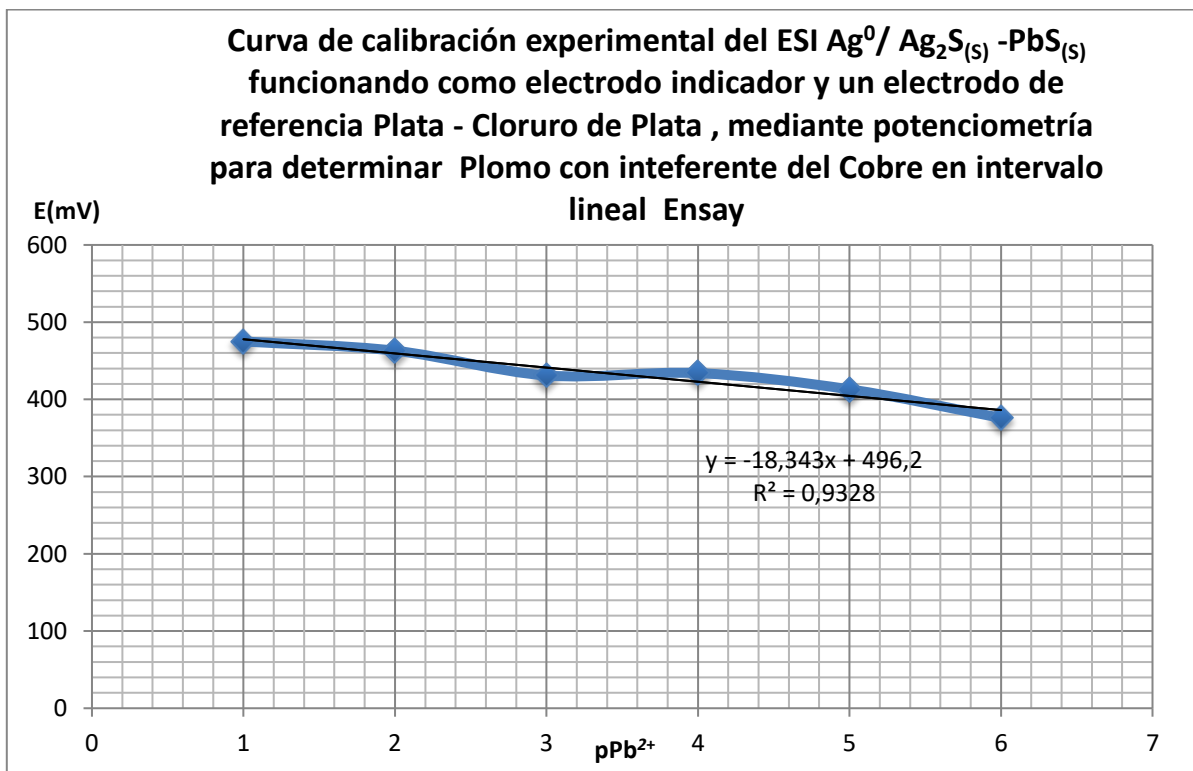


Gráfico 5.2.1 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 2 con interferente del Cobre

Ensayo 3

pPb ²⁺	E(mV)
6	403
5	439
4	432
3	442
2	465
1	466

Tabla 5.2.4 Resultados experimentales del ESI de Pb²⁺ con el interferente del Cobre Ensayo 3

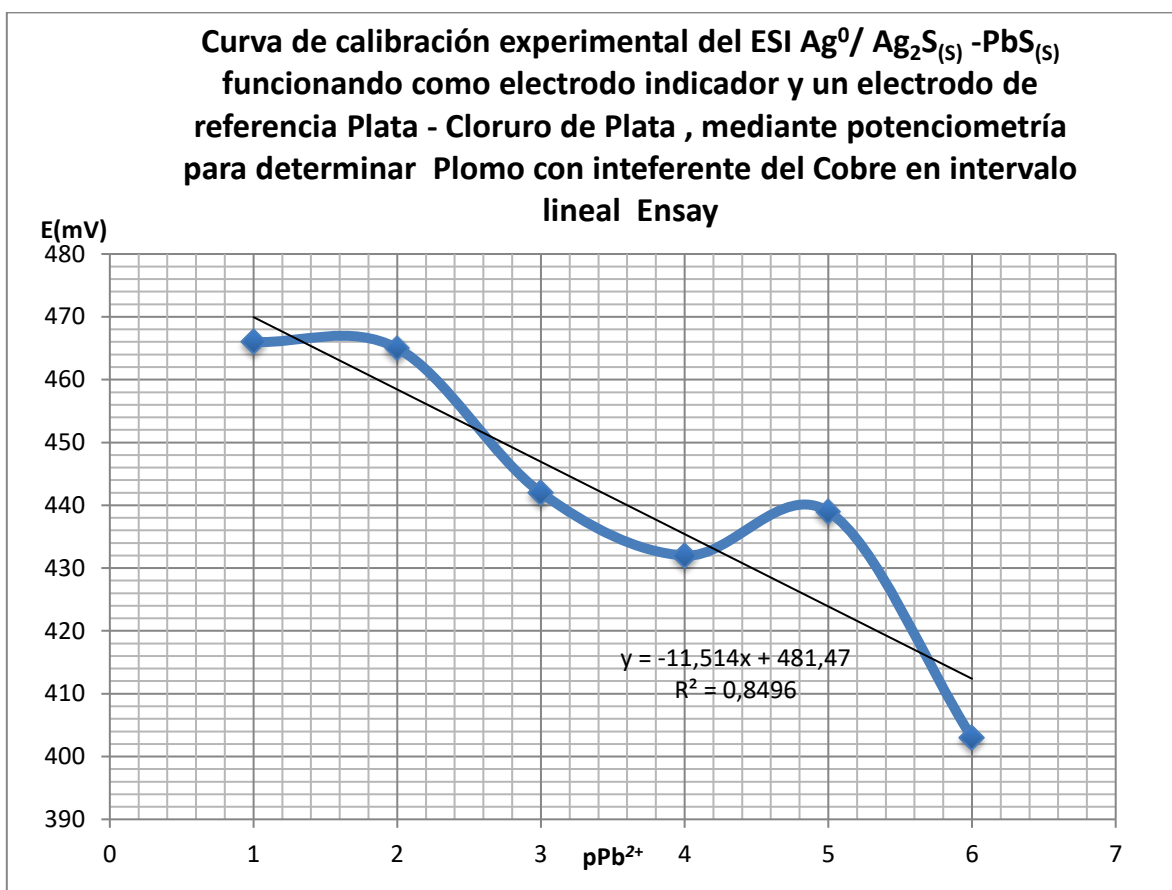


Gráfico 5.2.2 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 3 con interferente del Cobre

Ensayo 4

pPb ²⁺	E(mV)
6	370
5	392
4	404
3	426
2	433
1	472

Tabla 5.2.5 Resultados experimentales del ESI de Pb²⁺ con el interferente del Cobre Ensayo 4

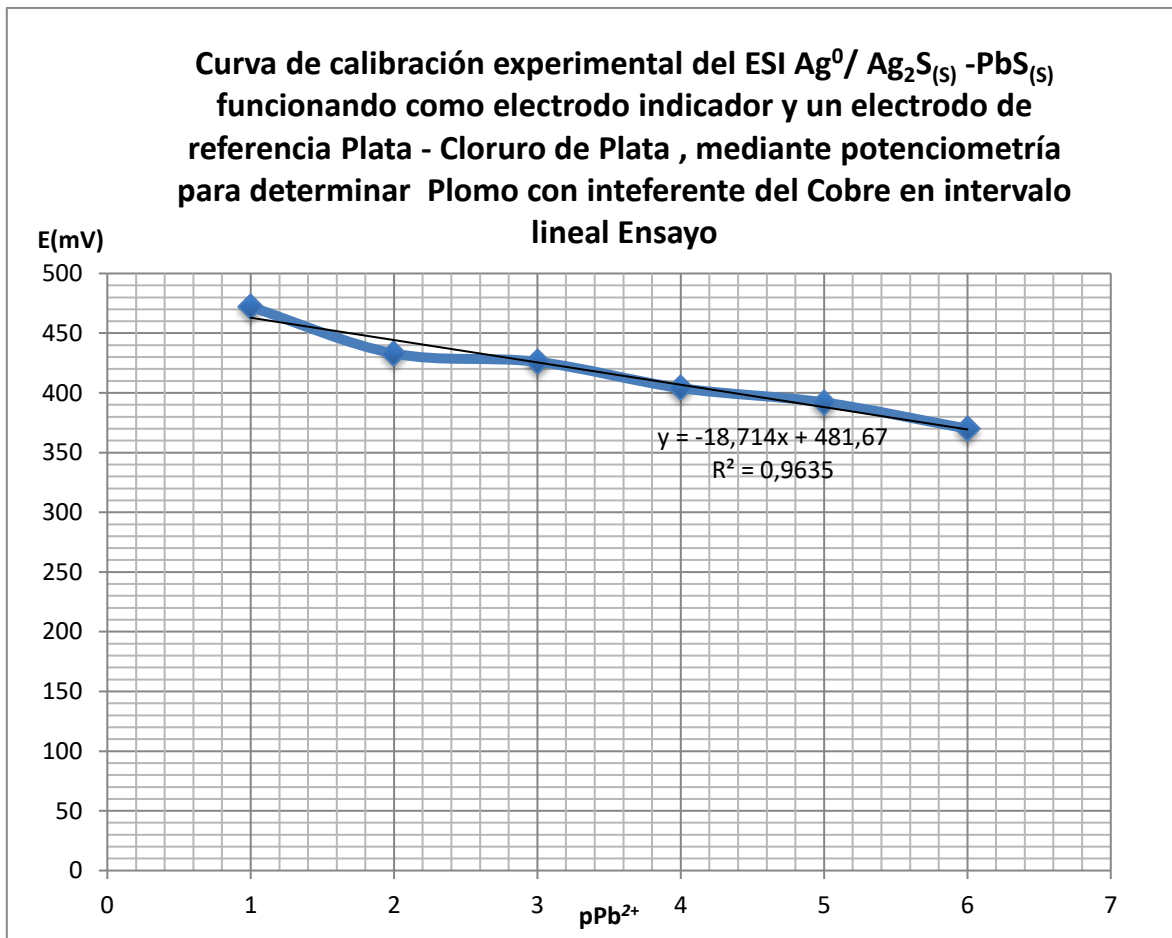


Gráfico 5.2.3 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 4 con interferente del Cobre

Ensayo 5

pPb ²⁺	E(mV)
6	362
5	404
4	415
3	433
2	441
1	468

Tabla 5.2.6 Resultados experimentales del ESI de Pb^{2+} con el interferente del Cobre Ensayo 5

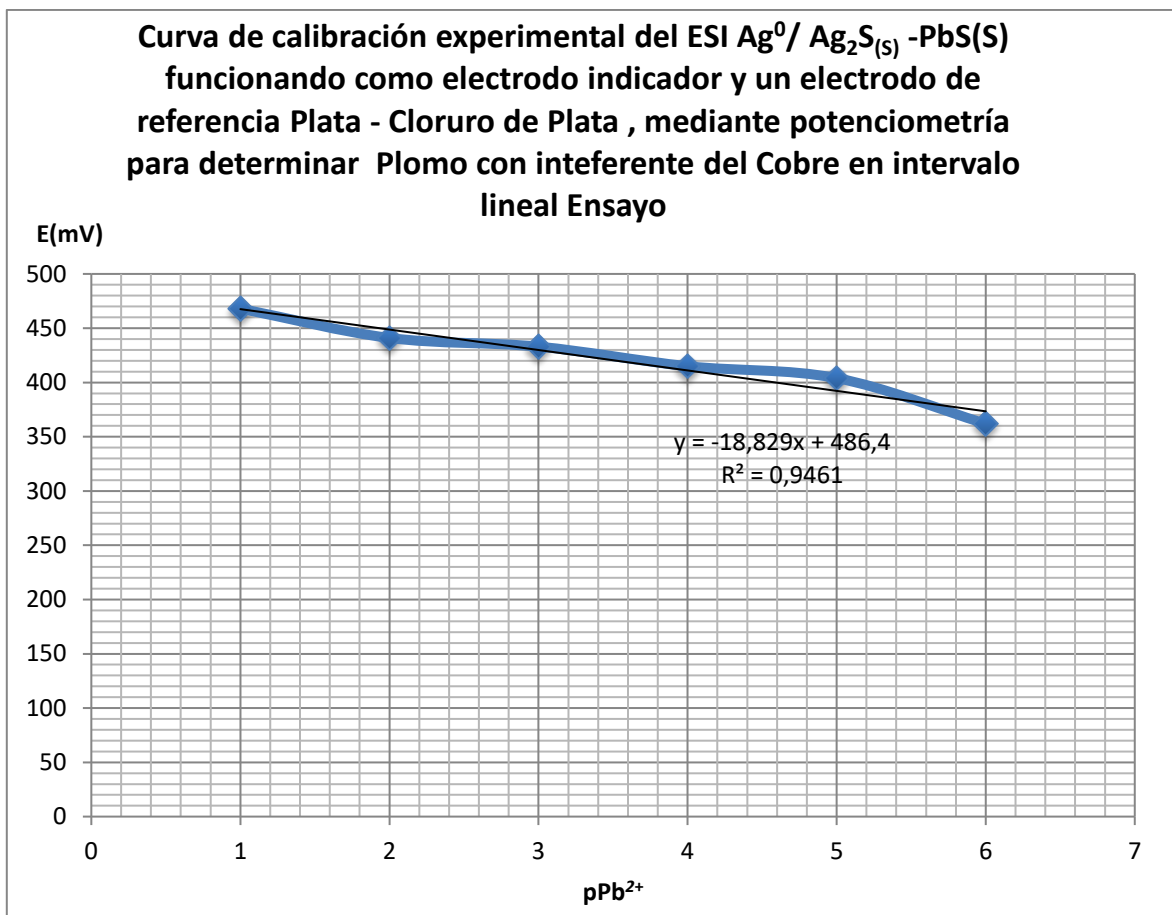


Gráfico 5.2.4 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 5 con interfeerente del Cobre

CAPITULO V

Pruebas de interferencia del ESI de $Ag^0/Ag_2S/PbS$ para determinación de Plomo

5.3 Pruebas de interferencia del ESI de $Ag^0/Ag_2S/PbS$ para determinación de Plomo con el ion metálicos interfeerente Cr^{3+}

Preparación de Soluciones

Cloruro de Cromo Hexahidratado

Proveedor: J T. Baker S.A De C.V.

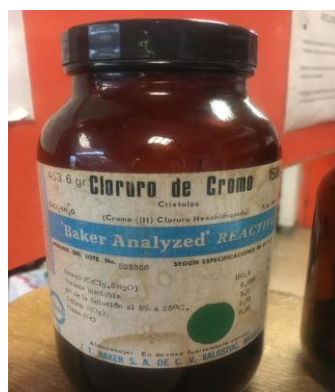


TABLA 5.3 CALCULOS PARA LA PREPARACION DE SOLUCIONES

Solutos sólidos	Datos	Incógnita	Desarrollo	Resultado
Cloruro de Cromo Hexahidratado				Masa (RA) g
Formula química	Cr(Cl ₃).6H ₂ O	Masa del soluto (reactivo analítico)	$m_{RA} = \frac{C_{(M)}V(MM)}{10 \times \%P}$ $m_{RA} = \frac{(10^{-3} M)(10 mL)(266.45 g/mol)}{10(100)}$	0.0026 g R.A.
Peso molecular	266.45 gr/mol			
Porcentaje de pureza	100%			
Volumen de la Solución (mL)	10 mL			
Con. de la solución (M)	10 ⁻³ M			

$$0.010 L Cr^{3+} \times \frac{10^{-3} M Cr^{3+}}{1 L Cr^{3+}} \times \frac{266.45 gr RP. Cr^{3+}}{1 mol Cr^{3+}} \times \frac{100 gr RA Cr^{3+}}{100 gr RP Cr^{3+}} = 0.0026 gr RA Cr^{3+}$$

TABLA 5.3.1 CALCULOS PARA LA CONCENTRACION REAL DE EI Cr(Cl₃).

Solutos sólidos	Datos	Incógnita	Desarrollo	Resultado
Cloruro de Cromo Hexahidratado				Molaridad (M)
Formula química	Cr(Cl ₃).6H ₂ O	Con. de la solución (M)	$C_M = \frac{M_{(RA)} 10 \times \%P}{V(MM)}$ $C_M = \frac{(0.003 g RA)10(100)}{(10 mL)(266.45 g/mol)}$	1.12x10 ⁻³ M
Peso molecular	266.45 gr/mol			
Porcentaje de pureza	100%			
Volumen de la Solución (mL)	10 mL			
Masa del soluto Real (reactivo analítico)	0.003 RA			

Ensayos de la curva de calibración de Plomo (10^{-6} - 10^{-1}) M con el ion metálicos interferente Cr^{3+} (10^{-3}) M realizada con el Electrodo Selectivo de Iones (ESI) para determinar plomo

Graficamos los resultados obtenidos por cada ensayo

Ensayo 1

pPb²⁺	E(mV)
6	425
5	455
4	340
3	353
2	364
1	432

Tabla 5.3.2 Resultados experimentales del ESI de Pb²⁺ con interferente del Cromo Ensayo 1

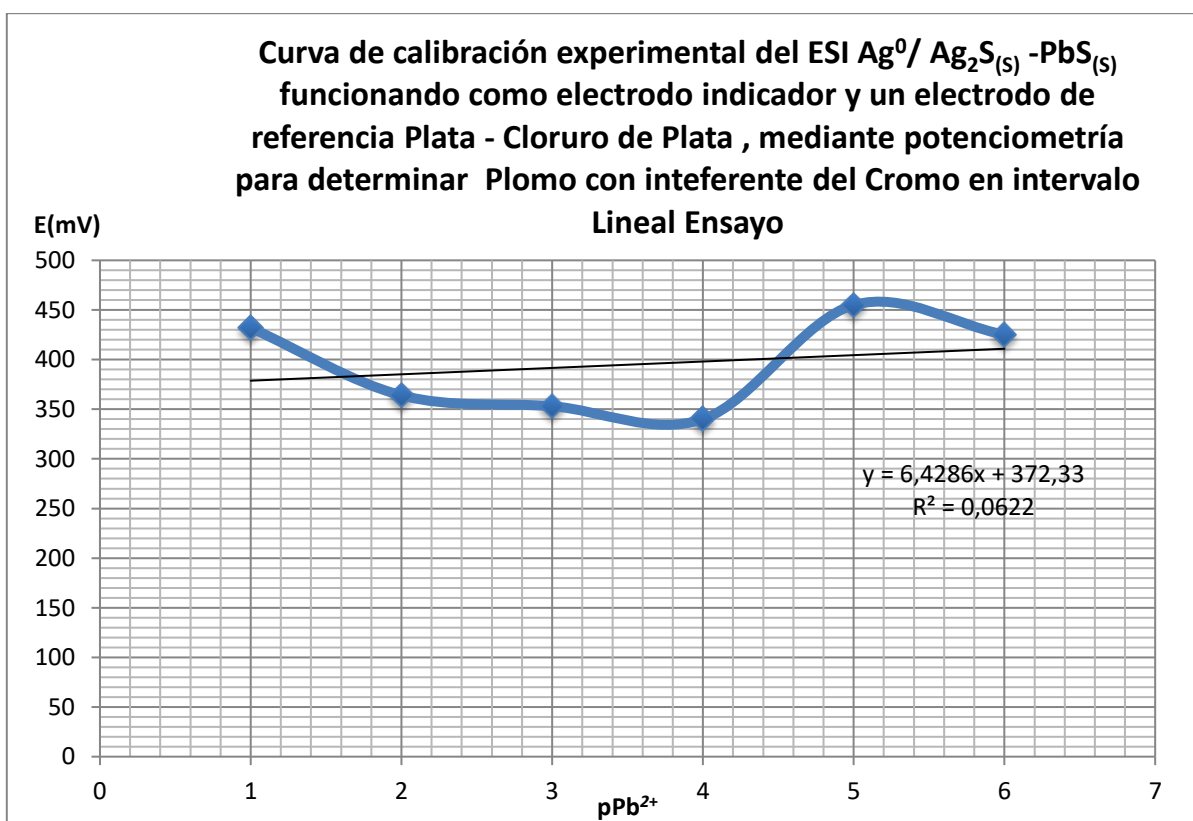


Gráfico 5.3 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 1 con interferente del Cromo

Ensayo 2

pPb ²⁺	E(mV)
6	406
5	353
4	339
3	357
2	382
1	415

Tabla 5.3.3 Resultados experimentales del ESI de Pb²⁺ con el interferente del Cromo Ensayo 2

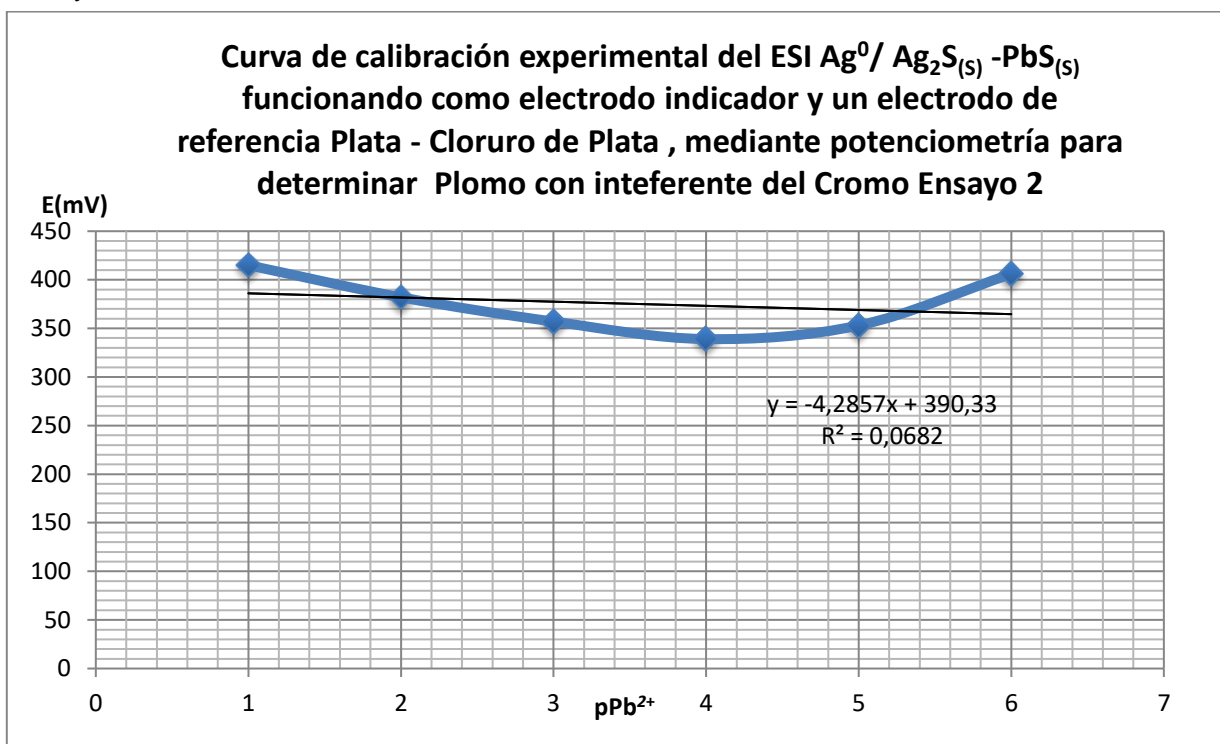


Gráfico 5.3.1 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 2 con interferente del Cromo

Ensayo 3

pPb ²⁺	E(mV)
6	360
5	386
4	366
3	341
2	364
1	495

Tabla 5.3.4 Resultados experimentales del ESI de Pb²⁺ con el interferente del Cromo Ensayo 3

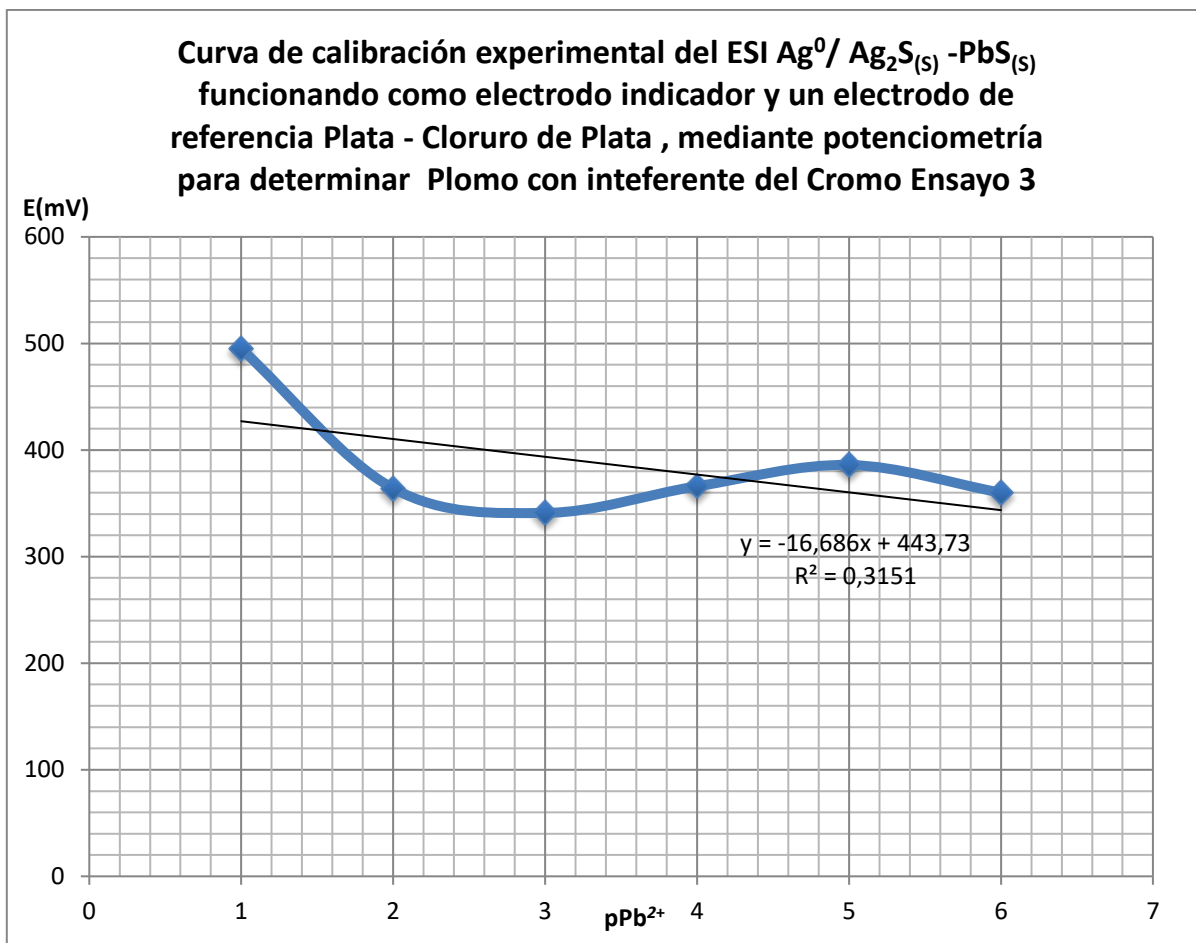


Gráfico 5.3.2 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 3 con interferente del Cromo

Ensayo 4

pPb ²⁺	E(mV)
6	394
5	435
4	377
3	322
2	378
1	414

Tabla 5.3.5 Resultados experimentales del ESI de Pb²⁺ con el interferente del Cromo Ensayo 4

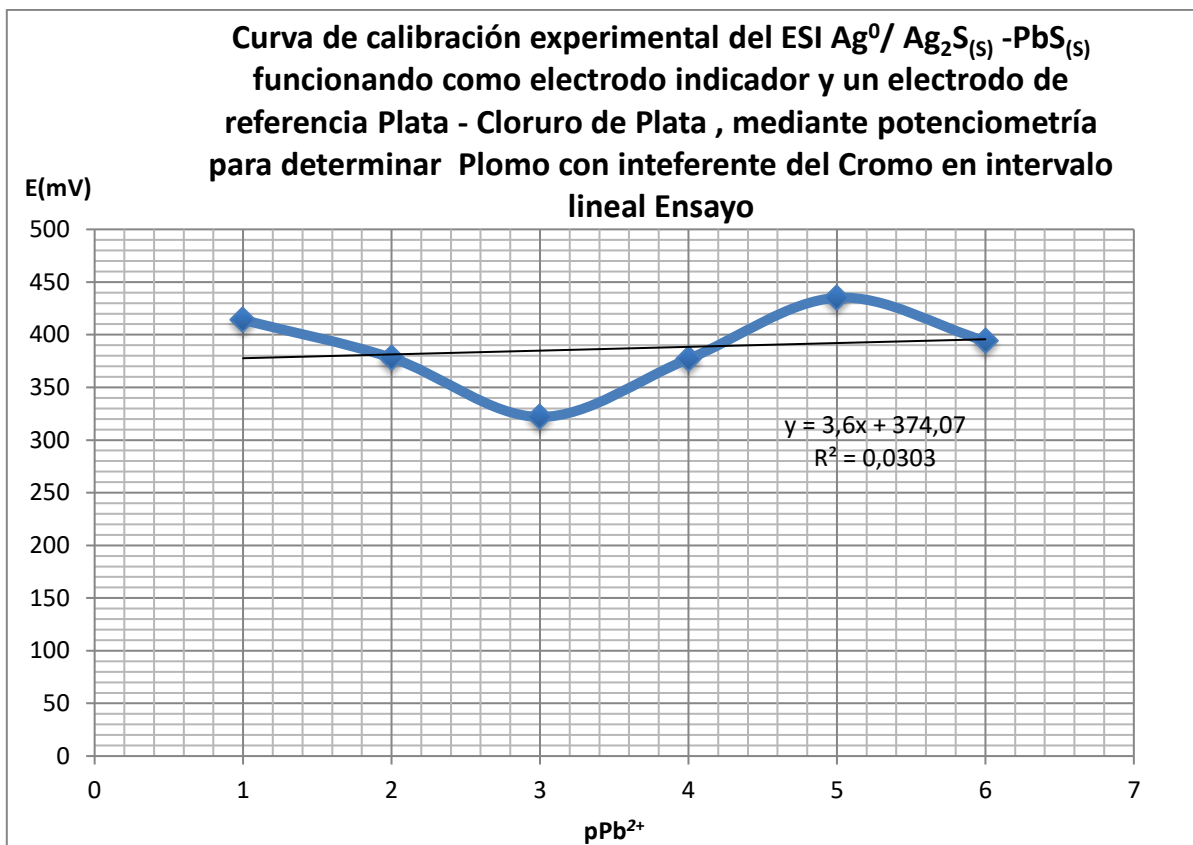


Gráfico 5.3.3 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 4 con interfeerente del Cromo

Ensayo 5

pPb ²⁺	E(mV)
6	360
5	378
4	401
3	364
2	411
1	417

Tabla 5.3.6 Resultados experimentales del ESI de Pb²⁺ con el interfeerente del Cromo Ensayo 5

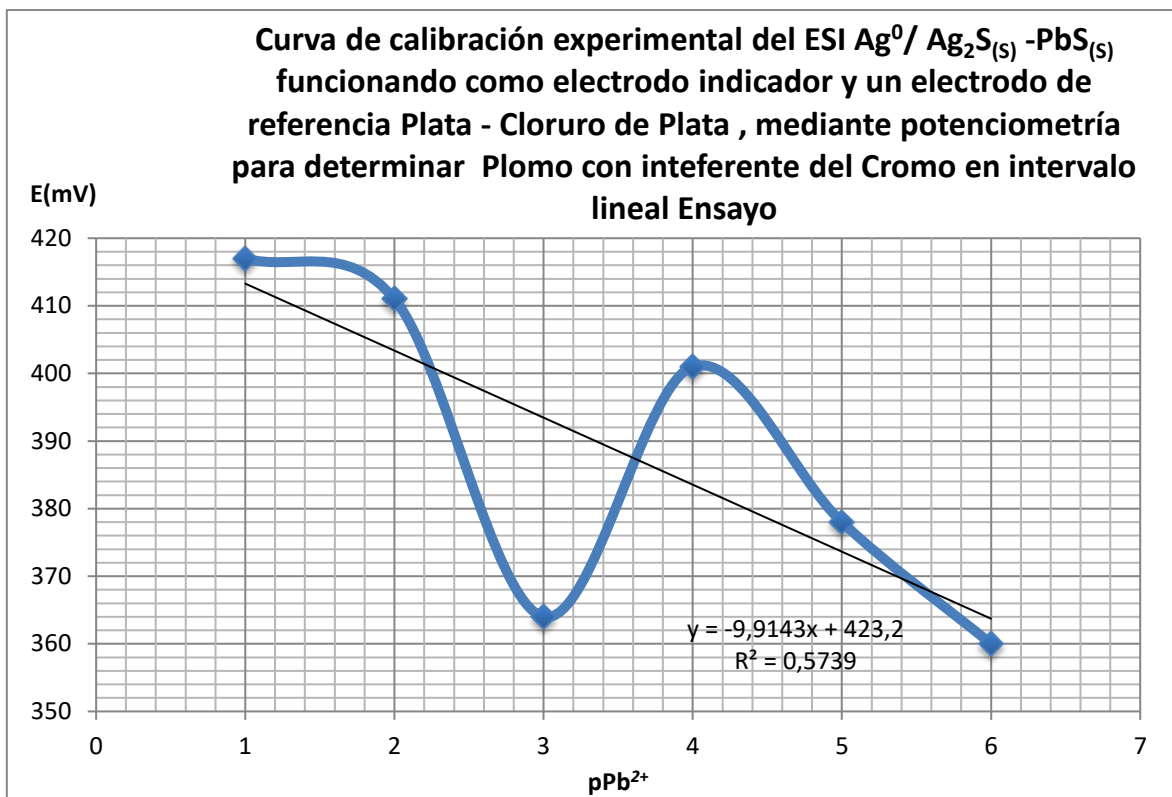


Gráfico 5.3.4 Curva de calibración del ESI para Plomo Ensayo 5 con interfeerente del Cromo

Bibliografía

1. Ayres. Gilbert. (2001) "Análisis Químico Cuantitativo" Oxford México University Press.
2. Harris Daniel. (1999) "Análisis Químico Cuantitativo" España 2ª Edición. Editorial Reverté S.A.
3. Skoog, Douglas (2015). "Fundamentos de química analítica". México 9ª Ed. Cengage learning.
4. Skoog. Douglas y Douglas West (2001) Principios de Análisis Instrumental. México 5ª. McGraw Hill.
5. Orozco. Fernando D. (1978) Análisis Químico Cuantitativo México 10ª. Porrúa.
6. P. Sánchez Batanero (1999) Química electro analítica: fundamentos y aplicaciones Madrid 1ª síntesis
7. R.A. Day y A.L. (1995) Química Analítica Cuantitativa. Underwood. 5ª Ed. Prentice Hall.
8. Gaston Charlot. (1975) Curso de Química Analítica General. Métodos electroquímicos y absorciométricos Tomo 1, 2º Edición, Grupo Editorial Toray-Masson.
9. Wiley. A. Ringbom (1963) Química Analítica General - Soluciones acuosas y no acuosas Complexation in Analytical Chemistry, New York. Pearson Education.
10. . Castellan, G.W. (1987) Fisicoquímica, México Addison-Wesley Iberoamericana,.
11. Housecroft, A.G. Sharpe (2006) Química Inorgánica descriptiva; México Pearson Educación S.A.