



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**CÁLCULO DE PARÁMETROS TERMODINÁMICOS DE SOLUCIONES
EN ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL USANDO ELECTRODOS SELECTIVOS
A IONES (ESI) Y TRANSISTORES DE EFECTO CAMPO SENSITIVOS A
IONES (ISFET) Y DESARROLLO DE ESI DE MATRIZ SÓLIDA
SELECTIVOS A SURFACTANTES IÓNICOS**

TESIS QUE PRESENTA:

GIAAN ARTURO ALVAREZ ROMERO

PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN CIENCIAS (QUÍMICA)

ASESORA: DRA. MARÍA TERESA RAMÍREZ SILVA

**JURADO EVALUADOR: DR. ALBERTO ROJAS HERNÁNDEZ
DRA. MARÍA TERESA RAMÍREZ SILVA
DRA. ADRIANA MORALES PÉREZ**

Enero del 2000

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IDONEA COMUNICACION DE RESULTADOS

CALCULO DE PARAMETROS
 TERMODINAMICOS DE
 SOLUCIONES EN ACIDO
 ACETICO GLACIAL USANDO
 ELECTRODOS SELECTIVOS A
 IONES (ESI) Y TRANSISTORES
 DE EFECTO CAMPO
 SENSIBLES A IONES (ISFET), Y
 DESARROLLO DE ESI DE
 MATRIZ SOLIDA SELECTIVOS
 A SURFACTANTES IONICOS

En México, D.F. se presentaron a las 10:00 horas del día 31 del mes de ENERO del año 2000 en la Unidad IZTAPALAPA de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del Jurado.

DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ;
 DRA. ADRIANA MORALES PEREZ Y
 DRA. MARIA TERESA RAMIREZ SILVA

bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última se reunieron a la presentación de la Idónea Comunicación de Resultados para la obtención del Grado de

Maestro en: CIENCIAS (QUIMICA)

de: GILBERTO ARTURO ALVAREZ ROMERO



quien presentó una comunicación de resultados, cuya denominación aparece al margen y de acuerdo con el artículo 78 fracciones I, II, III y V del Reglamento de Estudios Superiores de esta Universidad, los miembros del Jurado resolvieron:



GILBERTO ARTURO ALVAREZ ROMERO
 FIRMA DEL INTERESADO

Aprobarlo

REVISO



DR. ANTONIO AGUILAR AGUILAR
 DIRECCION DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el Presidente del Jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

VISTO BUENO



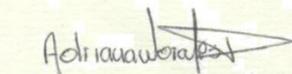
DRA. MARIA JOSE ARROYO PANIAGUA
 DIRECTORA DE DIVISION

PRESIDENTE



DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

VOCAL



DRA. ADRIANA MORALES PEREZ

SECRETARIO



DRA. MARIA TERESA RAMIREZ SILVA

A ti Padre...

“Toda sabiduría viene del Señor y con Él permanece siempre... Que sea como un verdadero trabajo, igual como el labrador o el sembrador; cultívala y aguarda sus frutos excelentes. El cultivarla te acarreará preocupaciones, pero pronto gozarás de sus frutos.”

Sirácides **3** 1,9

DEDICATORIAS.

Dedico todo el trabajo que conllevó a la conclusión de esta tesis a todas las personas que forman parte importante de mi vida, sin ustedes no hubiera sido posible concretar este sueño...

A ti **Viviana**, Dios no me pudo bendecir con mejor **Mamá** que tú, gracias por tu apoyo para seguir adelante con lo que he decidido, pero sobre todo por lo que te hace grande, tu infinito amor y cariño desinteresados.

A ustedes **Lisa y Ewa**, por ser ambos mis hermanos dignos de admiración, por su ejemplo en el empeño y dedicación al estudio y el trabajo.

A mi **Padre Rafael, mi Mamá Lili y al pequeñín Rafa** a quienes debo mucho por su cariño y cuidados desde que nací, y que nunca nada será suficiente para pagarles su amor.

A la fabulosa familia que mi Papá me heredó, **Tía Chayo, Tío Gerardo, Carmen, Sabás, Michelle, Andreas, Hugo, María Elena y pequeñines y Juan Carlos**, por su apoyo y sus palabras de aliento en los momentos difíciles, ¡pocos pero sustanciosos!

A la incomparable familia que me ha dado mi Mamá, **abuelita Laura, Tía Rosa, Tío Mark, Ryan, Tía Arce, Tío Pablo, Paola, Hersain, Tío José Manuel, Tía Linda, Alex pequeño, Tío Pepe, Tío Alex, Tío Enrique, Tía Carmen, Jesus**, por el ejemplo de unidad y perseverancia que me han inculcado, y que ha logrado superar etapas muy difíciles.

A **Gaby** por apoyarme en todo momento y por todo el amor, comprensión, fidelidad y paciencia que me ha brindado.

A toda la familia Chavero, **Don José, Doña Marina, Ale, Soni y pequeñines, Nohemí** y los respectivos “**zopilotes**”, **Toño, Héctor y Jorge; a Ignacio y familia, a Francisco y familia**; por hacerme sentir alguien más de su familia a través de sus consejos y su compañía.

A **Alberto y Tere**, a quienes debo mi formación académica y quienes han compartido no sólo sus conocimientos, sino su experiencia de vida para ayudarme en el complejo camino de la madurez, ¡más que profesores, excelentes amigos!

A **Nacho**, quien me ha enseñado el valor de la humildad y respeto, aún cuando se alcancen grandes posiciones en la vida, ¡gracias padrino!

A mis “**manitas**” **Gaby, Almita y Mago**, porque cuando necesité de su amistad me la brindaron incondicionalmente; en los momentos oscuros me brindaron su apoyo y en los alegres su sonrisa, ¡mejor ejemplo de amistad y compañerismo ninguno!

A mi “**compadre**” **Jorge**, porque me ha considerado digno para compartir experiencias de su vida y pedir mi consejo en situaciones difíciles, además de hacer más llevadero el trabajo en el laboratorio con su alegría cotidiana.

A mis amigos y amigas **Chío (con todo y Chofi), Ara, Normita, Vic, Oscar, José Luis, Pastora (y pequeño), Pedro, Vic Uc, David, Vero y pequeño, Toño, Blanca, Maru, Carmen y Claudia; Samuel, Enrique, Daniel, Arturo y los demás misioneros de Campo Misión**, quienes en diferentes etapas me alentaron a seguir adelante y realizar mis sueños, además de compartir gratos momentos juntos.

Y a todos mis **compañeros en el Área de Electroquímica de la UAMI**, sin su ayuda hubiera sido más difícil concluir este trabajo.

A todos ustedes mi más sincera gratitud

Giaan Arturo Álvarez Romero
Enero del 2000

AGRADECIMIENTOS.

Agradezco a la Universidad Autónoma Metropolitana por permitirme realizar mi formación académica profesional en sus aulas y laboratorios.

Agradezco a los miembros del jurado que han evaluado la calidad de esta tesis, Dra. Teresa Ramírez Silva, Dra. Adriana Morales Domínguez y Dr. Alberto Rojas Hernández por su tiempo y sus consejos para pulir este trabajo.

Agradezco al Ing. Antoni Baldi y Coll del Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona, España, por instruirme en el conocimiento y uso de los sensores tipo ISFET.

Agradezco al Dr. Carlos Domínguez de la Universidad Autónoma de Barcelona por proveer los sensores ISFET que fueron utilizados en este trabajo.

Agradezco al Dr. Pablo Mendoza del Centro de Investigaciones Avanzadas del Instituto Politécnico Nacional por el ISFETmetro que aportó para realizar los trabajos de investigación y por las facilidades otorgadas para adquirir la experiencia adicional en el uso de los sensores ISFET.

Agradezco a CONACyT por la beca otorgada para apoyar mis estudios a nivel Maestría.

ÍNDICE GENERAL

INTRODUCCIÓN GENERAL.....	1
CAPÍTULO 1. CARACTERÍSTICAS PRINCIPALES DE LOS TRANSISTORES DE EFECTO CAMPO SENSITIVOS A IONES (ISFET) Y SU FUNCIONAMIENTO EN MEDIO ACUOSO.....	5
1.1 Antecedentes.....	6
1.2 Principios del funcionamiento de un transistor de efecto campo Metal-Óxido-Silicio (MOSFET).....	8
1.3 Principio electroquímico del funcionamiento de los transistores de efecto campo sensitivos a iones (ISFET).....	10
1.4 Características de la fabricación del ISFET.....	14
1.5 Circuitos eléctricos para le medida de las respuestas del ISFET.	15
1.6 Seguimiento de titulaciones de bases débiles con ácido perclórico en medio acuoso.....	17
1.6.1 Parte experimental.....	18
1.6.1.1 Instrumentación.....	18
1.6.1.2 Reactivos y soluciones.....	18
1.6.1.3 Procedimiento.....	18
1.6.1.4 Resultados.....	18
1.6.1.4.1 Titulación de piridina.....	18
1.6.1.4.2 Titulación de anilina.....	21
1.6.1.4.3 Titulación de dietilamina.....	24
1.7 Conclusiones.....	27
CAPÍTULO 2. CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES DEL ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL COMO SOLVENTE, USO DE LOS SENSORES ESI E ISFET PARA LA DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA CUANTITATIVA DE BASES FUERTES EN ESTE MEDIO.....	28
2.1 Antecedentes.....	29
2.2 Análisis teórico cuantitativo de la valoración de una base fuerte con ácido perclórico usando ácido acético glacial como solvente.....	30
2.2.1 $[H_2Ac^+]$ de una solución de base B. Sistema B/HAc.....	31
2.2.2 $[H_2Ac^+]$ en soluciones de base y su perclorato. Sistema B/HClO ₄ /HAc.....	32
2.2.3 $[H_2Ac^+]$ en soluciones de la sal pura (punto de equivalencia). Sistema BHClO ₄ /HAc.....	34
2.2.4 $[H_2Ac^+]$ en mezclas de sal y ácido perclórico en exceso. Sistema HClO ₄ /BHClO ₄ /HAc.....	34
2.3 Consideraciones sobre la actividad y la concentración en medio acético glacial.....	35

2.4	Determinaciones cuantitativas de bases en medio acético glacial usando sensores ESI e ISFET.....	39
2.4.1	Parte experimental.....	39
2.4.1.1	Reactivos y soluciones.....	39
2.4.1.2	Procedimiento.....	39
2.4.2	Estudios de tiempos de estabilización, tiempos de respuesta, deriva y reproducibilidad.....	40
2.4.3	Resultados para las determinaciones cuantitativas de bases en medio acético glacial.....	43
2.5	Conclusiones.....	45
CAPÍTULO 3.	CARACTERÍSTICAS TERMODINÁMICAS DE LOS ESI E ISFET EN MEDIO ACÉTICO GLACIAL, MÉTODO DE CALIBRACIÓN DEL SISTEMA POTENCIOMÉTRICO USADO.....	47
3.1	Antecedentes.....	48
3.2	Consideraciones del procedimiento de calibración usando patrones de pH.....	49
3.3	Método de calibración de Biedermann y Sillen aplicado a medio acético glacial.....	49
3.4	Calibración de los sistemas potenciométricos usados	51
3.4.1	Parte experimental.....	51
3.4.1.1	Instrumentación.....	51
3.4.1.2	Reactivos y soluciones.....	51
3.4.1.3	Procedimiento.....	51
3.4.2	Resultados para la calibración del ESI.....	52
3.4.2.1	Calibración a un punto considerando muestras del solvente puro.....	54
3.4.2.2	Método simplificado de Biedermann y Sillen. Aproximación y rearrreglo de la ecuación de Nernst.....	55
3.4.2.3	Método de Biedermann y Sillen sin considerar aproximación.....	62
3.4.2.4	Estudio del comportamiento de los sensores ESI en experimentos consecutivos.....	64
3.4.3	Resultados para la calibración de los sensores ISFET: límites de detección y sensibilidad.....	66
3.5	Conclusiones.....	75
CAPÍTULO 4.	CÁLCULO DE CONSTANTES DE DISOCIACIÓN TOTAL DE BASES Y PERCLORATOS DE BASES PROTONADAS USANDO ESI E ISFET.	
4.1	Antecedentes.....	79
4.2	Parte experimental.....	82
4.2.1	Instrumentación.....	82
4.2.2	Reactivos y soluciones.....	82
4.2.3	Procedimiento.....	82
4.3	Resultados obtenidos usando el ESI.....	82
4.3.1	Multímetro o potenciómetro.....	82

4.3.2	Primeras aplicaciones de SUPERQUAD para la determinación de constantes de disociación total de bases en ácido acético glacial.....	84
4.3.3	Cálculo de las constantes de disociación total para piridina y su percorato protonado usando ESI.....	87
4.3.3.1	Método de Kolthoff y Bruckenstein.....	87
4.3.3.2	Aplicación del programa SUPERQUAD.....	89
4.3.4	Cálculo de las constantes de disociación total para dietilamina y su percorato protonado usando ESI.....	92
4.3.4.1	Método de Kolthoff y Bruckenstein.....	93
4.3.4.2	Aplicación del programa SUPERQUAD.....	94
4.3.5	Cálculo de las constantes de disociación total para dietilamina y su percorato protonado usando ESI.....	96
4.3.5.1	Método de Kolthoff y Bruckenstein.....	97
4.3.5.2	Aplicación del programa SUPERQUAD.....	98
4.4	Resultados del uso de los sensores tipo ISFET para la determinación de constantes de disociación total de percloratos de bases protonadas.....	100
4.4.1	Método de Kolthoff y Bruckenstein.....	100
4.4.2	Aplicación del programa SUPERQUAD.....	102
4.5	Conclusiones.....	103

CAPÍTULO 5. APLICACIONES NOVEDOSAS PARA DIVERSOS TIPOS DE SENSORES POTENCIOMÉTRICOS: SEGUIMIENTO *IN SITU* DE LOS CAMBIOS DEL pH EN BAÑOS PARA ELECTRODÉPÓSITO DE METALES USANDO SENSORES ISFET Y DESARROLLO DE ESI DE MATRIZ SÓLIDA PARA LA DETERMINACIÓN Y EL ESTUDIO DE SURFACTANTES IÓNICOS.....

5.1	Aplicación de los ISFET para el seguimiento del cambio del pH en procesos de electrodepósito de metales.....	106
5.1.1	Introducción.....	106
5.1.2	Parte experimental.....	106
5.1.2.1	Sustancias utilizadas y baños electrolíticos utilizados.....	106
5.1.2.2	Instrumentación.....	106
5.1.2.3	Procedimiento.....	107
5.1.3	Resultados. Baño para el electrodepósito de plata.....	107
5.1.4	Resultados. Baño para el electrodepósito de cobre.....	108
5.1.5	Resultados. Baño para el electrodepósito de níquel.....	109
5.2	Desarrollo de ESI de matriz sólida para la determinación y el estudio de surfactantes iónicos.....	111
5.2.1	Antecedentes.....	111
5.2.2	Parte experimental.....	111
5.2.2.1	Instrumentación.....	111
5.2.2.2	Reactivos y soluciones.....	112

5.2.2.3	Procedimiento.....	112
5.2.3	Resultados y discusiones.....	113
5.2.3.1	Resultados para dodecil sulfato de sodio.....	113
5.2.3.2	Resultados para bromuro de cetil trimetil amonio...	117
5.3	Conclusiones.....	121
BIBLIOGRAFÍA UTILIZADA.....		123
ANEXOS.....		126
Anexo 1.	Tablas para los resultados obtenidos en la aplicación de los diferentes criterios de calibración.....	127
1.1	Resultados calibrando a un punto el sistema electródico con el ESI de membrana de vidrio.....	127
1.2	Resultados aplicando el método de calibración simplificada de Biedermann y Sillen sin considerar cambio en la sensibilidad.....	128
1.3	Resultados aplicando el método de calibración simplificada de Biedermann y Sillen considerando cambio en la sensibilidad.....	130
1.4	Resultados aplicando el método de calibración desarrollada de Biedermann y Sillen considerando cambio en la sensibilidad.....	132
Anexo 2.	Tablas de resultados para la calibración del ISFET.....	134
2.1	Respuesta del ISFET al utilizar la calibración simplificada de Biedermann y Sillen	134
2.2	Respuesta del ISFET al utilizar la calibración desarrollada de Biedermann y Sillen	135
Anexo 3.	Potenciometría.....	136
Anexo 4.	Teoría de Debye-Hückel para disoluciones de electrolitos.....	138
Anexo 5.	Prueba estadística t.....	140

INTRODUCCIÓN GENERAL

Hoy en día, el constante desarrollo de la industria y de la investigación científica exige cada vez con mayor fuerza el desarrollo de sistemas de detección que sean accesibles, versátiles y de bajo costo. Aunque en la actualidad son muy comunes los análisis por métodos espectrofotométricos, la detección y cuantificación de gran variedad de especies químicas se lleva a cabo mediante el uso de sensores químicos potenciométricos, que son muy versátiles y de los que se puedan obtener respuestas sensibles, reproducibles, con un costo mucho menor que el de otros sistemas de detección. Los sensores potenciométricos conocidos y utilizados por excelencia son los electrodos selectivos a iones (ESI) de los que destacan los electrodos de concentración, cuyo funcionamiento está basado en la generación de un potencial de membrana debido al gradiente de concentraciones del analito de interés existente entre la solución problema y la interna del electrodo, separados por una membrana permeable al analito. A partir de la década de los setentas, se desarrolla un nuevo tipo de sensor potenciométrico conocido por sus siglas en inglés como ISFET, en español *transistor de efecto campo sensible a iones*. La respuesta de este tipo de sensor se basa en el control de un paso de corriente constante a través del mismo mediante la variación de un potencial llamado *de puerta* que existe entre el sensor y un electrodo de referencia. La cantidad de corriente que pasa a través del sensor está directamente relacionada con la actividad del analito de interés, para mantener la corriente constante ante un cambio en la actividad se varía el potencial umbral y se registra esta variación mediante un transductor; la respuesta que se obtiene tiene comportamiento nernstiano. Dado el pequeño tamaño de la parte activa del sensor (entre 2 mm y hasta 5 micras), su respuesta analítica más rápida que la de los electrodos de concentración y dado el bajo costo que tendrían por estar su construcción basada en la tecnología de la ingeniería microelectrónica, la sustitución de los electrodos de concentración por ISFET en el futuro es muy probable. Para 1994 los ISFET sensores al pH se empiezan a comercializar, sin embargo, subsisten algunos problemas relacionados con el electrodo de referencia y la infraestructura para la construcción de estos sensores. Aun así, la investigación y desarrollo de los mismos continua para poder optimizar su uso para la detección de iones en solución.

Desde hace ya muchos años, diversas clases de ESI se aplican en determinaciones cuantitativas y directas de diversos analitos, o indirectas rastreando los cambios de una especie química que está en relación directa con la especie de interés. La aplicación de sensores potenciométricos para análisis químico ha sido, y sigue siendo, ampliamente aplicada, ya que en vez de disminuir, aumenta año con año. Aún más, la aplicación de la potencimetría va más allá de lo que comúnmente se puede realizar en soluciones acuosas, puede inclusive ser usada para seguir, por ejemplo, titulaciones de diversos analitos en solventes no acuosos, las cuales brindan información que resultaría difícil obtener en medio acuoso. Uno de estos solventes no acuosos es el ácido acético glacial, cuya baja constante dieléctrica y su alta acidez relativa lo clasifican como un solvente protogénico, lo cual indica que tiene una pronunciada tendencia a donar protones; esto hace que la gran aplicación del ácido acético glacial como solvente sea en la determinación y estudio de bases que normalmente son muy débiles en solución acuosa, como lo serían algunas aminas. La química de las soluciones en ácido acético glacial aún tiene mucho campo que investigar, por ejemplo, la determinación de constantes de equilibrio de diferentes especies en solución se hace indispensable para entender los fenómenos de solubilidad

y así poder describir sistemas que únicamente son aplicables a partir de una “receta” de procesos experimentales. En la actualidad existen diversos electrodos comerciales especiales para uso en medio acético glacial, se tienen tanto electrodos calomelanos modificados de referencia, como electrodos selectivos a iones H^+ , muy utilizados en la industria farmacéutica y en la industria de síntesis orgánica.

Uno de los campos donde se han utilizado diferentes tipos de ESI es en el estudio y determinación de surfactantes o anfífilos, los compuestos principales de una gran variedad de productos comerciales como detergentes, jabones, perfumes, cosméticos, pastas dentífricas, etc. Estos compuestos tienen en su molécula una parte hidrofóbica, soluble en algunos hidrocarburos, y una parte hidrofílica soluble en agua. En los últimos años se ha desarrollado gran interés en el estudio de estos compuestos debido a la contaminación que provocan al ser desechados después de su uso, la potenciometría aplicada en compuestos iónicos de este tipo es relativamente nueva pero ya es muy utilizada para la detección, cuantificación y determinación de concentraciones micelares críticas.

En el presente trabajo se pretende explotar la utilidad de la potenciometría a diferentes ámbitos dentro del análisis químico, usar diferentes tipos de sensores químicos comprobando su funcionamiento en condiciones que no se han reportado en otras investigaciones.

En primer lugar, y como antesala para aplicaciones más novedosas, se realizará el estudio de los sensores ISFET en medio acuoso, discutiendo los principios de funcionamiento desde el punto de vista electrónico y químico con base en las teorías existentes para describir el comportamiento de compuestos inorgánicos como el nitruro de silicio en agua. Se pretende demostrar que la respuesta de los sensores ISFET es equivalente a la de los electrodos de membrana de vidrio realizando el análisis de diversos sistemas en medio acuoso.

Posteriormente, se pretende ampliar el uso de los ESI e ISFET para el análisis de sistemas cuyo solvente sea ácido acético glacial. Para esto, se discuten las características del ácido acético como solvente y las implicaciones que tienen en la química de ácidos y bases en este medio. Se utilizará la técnica titrimétrica de bases en este medio usando ácido perclórico como titulante, por esto se discute el análisis cuantitativo para describir teóricamente estas titulaciones. Con esta técnica se pretende comprobar la utilidad de los sensores ISFET para realizar determinaciones cuantitativas de diversas bases en medio acético glacial y comparar los resultados con los obtenidos usando un electrodo de membrana de vidrio especial para este medio.

Se pretende realizar estudios más finos usando los sensores ESI e ISFET en este medio, por lo cual se discuten diferentes metodologías para la calibración de los sistemas potenciométricos utilizados y así obtener resultados termodinámicos confiables en estudios posteriores.

Con los datos de calibración obtenidos, se pretende comprobar la utilidad de los sensores ESI e ISFET para la determinación de constantes de equilibrio para bases en medio acético glacial usando dos metodologías, una clásica desarrollada por I. M. Kolthoff y S. Bruckenstein²⁰ que se viene utilizando desde hace casi cincuenta años y otra novedosa que consiste en el uso de un programa computacional llamado SUPERQUAD⁴⁰ que realiza el ajuste estadístico de los datos experimentales según las condiciones experimentales y los equilibrios involucrados en el sistema, y que ha sido muy utilizado en estudios en medio acuoso.

También se discute la aplicación de los sensores ISFET como parte del sistema de monitoréo para un montaje que permitiría realizar el seguimiento *in situ* del pH de baños para el electrodeposición de metales. En este caso se pretende comparar la respuesta del sensor ISFET con la de un electrodo de membrana de vidrio y demostrar en su caso que la respuesta es equivalente para ambos sensores.

Dentro de este ámbito de aplicaciones novedosas, se pretende construir ESI de matriz sólida cuya configuración permita que sean selectivos a surfactantes iónicos y así poder realizar diversos estudios de interés analítico.

CAPÍTULO 1

**PRINCIPIOS DEL FUNCIONAMIENTO DE LOS
TRANSISTORES DE EFECTO CAMPO SENSITIVOS A IONES
(ISFET) Y SU FUNCIONAMIENTO EN MEDIO ACUOSO.**

1.1 ANTECEDENTES.

Contra lo que se pueda suponer, los *Transistores de Efecto Campo sensitivos a iones (ISFET)* no nacieron como el resultado de investigaciones para el desarrollo de un nuevo sensor químico, sino de los trabajos en bioingeniería desarrollados por Bergveld y Matsuo⁽¹⁻³⁾ en la década de los setentas, orientados a utilizar los *transistores de efecto campo (FET)* para medir los potenciales eléctricos en las fibras nerviosas. En su trabajo, Bergveld observa que sus dispositivos respondían a la actividad de los iones H^+ y Na^+ . Este comportamiento no solo hizo que Bergveld dedicara gran parte de sus investigaciones a entender este fenómeno, sino que llamó la atención de numerosos químicos tales como Lundstrom, Zemel, Moss, Janata y Esashi, los cuales caracterizaron y optimizaron el funcionamiento de este nuevo tipo de sensor.

El interés en desarrollar la tecnología ISFET tiene su fundamento en el sistema potenciométrico de los electrodos selectivos a iones (ESI). Desde hacía tiempo se buscaba el modo de mejorar las respuestas de los electrodos selectivos a iones H^+ (electrodo de vidrio convencional) registradas en los potenciómetros llamados pHmetros. Una opción viable resultó en la integración al potenciómetro de un FET, que funciona como pre-amplificador. Este transistor es conocido como “transformador de impedancia” porque puede amplificar una señal de entrada muy baja sin distorsión; en la actualidad los potenciómetros más modernos (i.e. pHmetros de alta resolución) cuentan con FET dentro de su circuitería. Además, la idea de que el FET podía formar parte integral del sensor en sí mismo estimuló en gran medida la aplicación de la tecnología electrónica para el desarrollo de sensores químicos miniaturizados.

Las primeras investigaciones se centraron en el desarrollo y estudio de ISFET sensibles a la actividad de iones H^+ , descubriéndose que la capa aislante de dióxido de silicio proveía las propiedades de sensibilidad a estos iones, sin embargo, la sensibilidad y el intervalo de detección encontrados distaba mucho de compararse con los del electrodo de membrana de vidrio. Años más tarde, se realizaron estudios donde se recubría la puerta del sensor con diferentes capas o membranas que presentaban sensibilidad al ión H^+ , algunas de las cuales mostraron mejoras apreciables en la sensibilidad y detección del sensor ISFET. En la tabla 1 se muestra un resumen de los resultados obtenidos depositando diferentes membranas sensibles al H^+ en la puerta del transistor sobre la capa del dióxido de silicio.

TABLA 1.1. Intervalo de detección y constantes de selectividad de diferentes capas selectivas a iones para ISFET a 25°C

Ref.	Tipo de membrana	Sensibilidad mV/pH	Intervalo de detección pH	Coefficientes de selectividad $K_{H,Na}$	Coefficientes de selectividad $K_{H,K}$
4	SiO ₂	30	4 - 7	$\approx 10^{-6}$	$\approx 10^{-5}$
5	Ta ₂ O ₃	59	1 - 10	$< 10^{-9}$	$< 10^{-9}$
4	Si ₃ N ₄	56	1 - 13	$\approx 10^{-7}$	$\approx 10^{-7}$
4	Al ₂ O ₃	56	1 - 13	≈ 0	≈ 0
4	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂	56	1 - 6	$\approx 10^{-3}$	$\approx 10^{-4}$
6	Ionóforo OCPH* (37°C)	56	3 - 12	-	-

* p-octadecylozi-m-chloro-phenylhidrazonmesoxalonitril-3-hidroxi-N-dodecylpicolinamide

Dadas las características que presentan los ISFET con capa de Si₃N₄, se han convertido en los más utilizados y estudiados para medir los cambios del pH en soluciones acuosas, desplazando en algunos casos a los típicos electrodos de membrana de vidrio. A comparación de estos últimos, los ISFET no requieren cuidados tan especiales pues muestran una gran robustez, resistencia al manejo brusco, su almacenamiento es más sencillo (pues no es necesario sumergirlos en alguna solución como los ESI) y sus capacidades de miniaturización los hacen ideales para su acoplamiento en sistemas de muestreo con capacidad de automatización, como el *Análisis por Inyección en Flujo (FIA)*.

Sin embargo, aún con todas las ventajas mencionadas, estos microsensors aún no desplazan de manera importante a los ESI con membrana de vidrio debido a las desventajas que presentan, como la posibilidad de la existencia corrientes de fuga en el sensor, el hecho de que en la actualidad no se cuenta aún con electrodos de referencia adecuados para aprovechar de forma adecuada la miniaturización (desarrollo de *REFET, Transistor de Efecto Campo de Referencia*) y que la construcción es complicada, pues es necesario contar con infraestructura avanzada en microelectrónica lo que hace que su costo sea aún elevado. Lo anterior justifica el hecho de que su construcción y estudio esté limitado solo a países con infraestructura moderna y con financiamiento solvente.

Aún con las desventajas expuestas, los trabajos publicados donde se describen avances en la optimización de estos microsensors van en aumento año con año, lo que augura encontrar en poco tiempo las soluciones adecuadas a las desventajas antes mencionadas. Esto impulsaría en gran medida su inclusión formal en los mercados comerciales propiciándose así su construcción en serie (como los transistores convencionales) abaratándose en gran medida el costo del sensor. Si se considera el abaratamiento de costos de los transistores modernos, no es aventurado considerar que consecuentemente se podría llegar a la cristalización de la futurista idea de algunos químicos e ingenieros electrónicos: pensar en el ISFET como un microsensor “deshechable”.

En el presente trabajo se utilizan ISFET sensores al pH con membrana de Si₃N₄. Con el fin de entender su funcionamiento, en las siguientes secciones del presente capítulo se hace un análisis sobre el principio electrónico del funcionamiento de los transistores MOS-FET, comportamiento electroquímico del ISFET con capa de nitruro

de silicio, aspectos generales sobre la construcción del sensor y del instrumento necesario para registrar la respuesta analítica al cambio del pH en solución.

1.2 PRINCIPIOS DEL FUNCIONAMIENTO DE UN TRANSISTOR DE EFECTO CAMPO METAL-ÓXIDO-SILICIO (MOSFET).

Desde su construcción en 1948, los transistores bipolares han llegado a formar parte importante del desarrollo microtecnológico de nuestros días; desplazando a los grandes tubos de vacío que consumían grandes cantidades de energía y que hacían que los aparatos eléctricos ocuparan espacios físicos importantes. Un ejemplo de éstos primeros son los llamados *transistores de efecto campo* (FET por sus siglas en inglés), que representaron un gran avance en la tecnología de transistores. Una clase de FET mejorados corresponden a los *MOS-FET (Transistor de Efecto Campo Metal-Óxido-Semiconductor)* cuyo diseño se muestra en la figura 1.1.

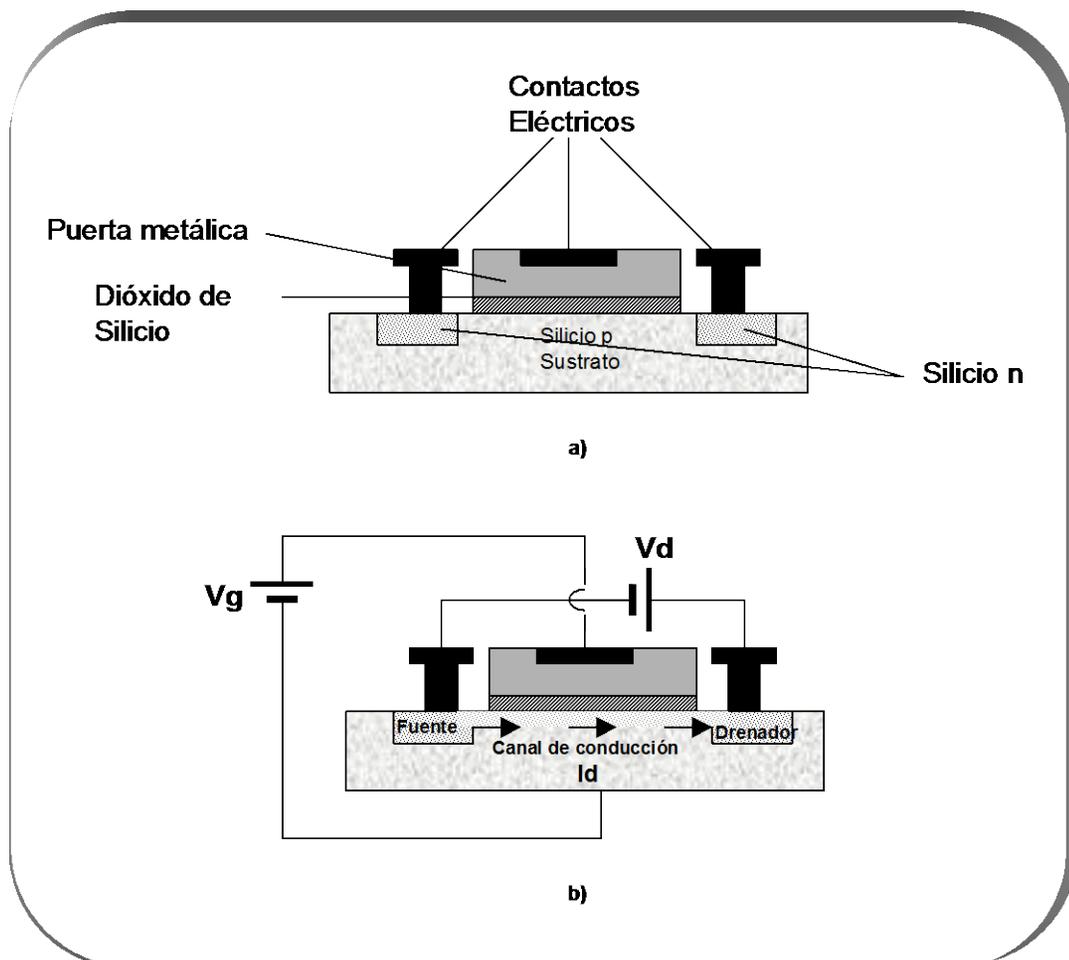


FIGURA 1.1. Esquema de un transistor MOS-FET. a) Componentes del transistor. b) Tensiones o Potenciales aplicados en el transistor, V_d potencial entre fuente y drenador, V_g potencial entre la puerta y el sustrato, I_d corriente generada a través del canal de conducción n causada por la aplicación de los potenciales anteriores.

Cuando la puerta metálica adquiere una carga positiva respecto a la fuente debido a la aplicación de un potencial llamado *potencial de puerta* (V_g), los sitios

positivos de la red del semiconductor p son repelidos y a su vez los electrones son atraídos a la superficie del sustrato, por debajo de la capa de dióxido de silicio que funciona como aislante.

Consecuentemente, al aumentar V_g se crea un canal de conducción en la superficie del sustrato; la densidad de los electrones en este canal es directamente proporcional al V_g aplicado. Si se aplica un potencial V_d entre ambos bloques del silicio n, una corriente eléctrica podrá fluir a través del canal de conducción formado, al bloque donde se origina esta corriente se le llama *fuentes* y al bloque por el que sale la misma *drenador*, por lo que a la corriente producida se le denomina *corriente de drenador* (I_d). Como V_g es directamente proporcional a la densidad de electrones en el canal, se puede decir que V_g también controla la magnitud de la corriente de drenador. De esta forma el transistor no solo controla el paso de corriente en un solo sentido, sino que también puede interrumpir el paso de corriente en un momento dado (switching).

Debido al proceso térmico de oxidación requerido para la formación de la capa de SiO_2 , existen cargas positivas fijas en el óxido por lo que, aún cuando V_g es cero, existen pequeños canales de conducción en el óxido. Esto hace necesario aplicar un potencial negativo a la puerta para “remover” las capas de conducción y cortar todo paso de corriente posible. Este potencial es conocido como *potencial umbral* (V_t).

Refiriéndonos a la Teoría MOST de primer orden, se tiene que a ciertas condiciones el transistor tiene una zona de comportamiento óhmico, por lo que I_d depende de V_d . El V_g controla la *densidad móvil de carga* σ_m . Si se desprecian los efectos de la distribución de potencial a través del canal de conducción, causada por V_d (lo cual es cierto a valores de $V_d < 100\text{mV}$), se tiene que se forma un campo eléctrico perpendicular a la superficie del sustrato:

$$E_g = \frac{V_g - V_t}{d_{ox}} \quad 1.1$$

La capa de SiO_2 actúa como dieléctrico con una constante dieléctrica igual a $\epsilon_0\epsilon_{ox}$ y un espesor d_{ox} , por lo que de acuerdo a la ya mencionada teoría MOST, se puede determinar la capacitancia del óxido C_{ox} por unidad de área:

$$\sigma_m = -\epsilon_0\epsilon_{ox} \cdot E_g = -C_{ox} (V_g - V_t) \quad 1.2$$

Si se designa el grosor del canal de conducción formado como W , y al largo del mismo como L , la conducción total en el canal queda dada por la siguiente ecuación:

$$G = \mu \cdot (W/L) \cdot \sigma_m \quad 1.3$$

donde μ es la movilidad electrónica en el canal.

Con una V_d aplicada, I_d estará dada por la siguiente expresión:

$$I_d = G \cdot V_d = \beta \cdot V_d (V_g - V_t - V_d/2) \quad 1.4$$

donde $\beta = \mu \cdot C_{ox} \cdot (W/L)$ es un factor geométrico.

De esta manera, la ecuación 1.4 describe I_d en función de V_g y V_d en el transistor.

1.3 PRINCIPIO ELECTROQUÍMICO DEL FUNCIONAMIENTO DE LOS TRANSISTORES DE EFECTO CAMPO SENSITIVOS A IONES (ISFET).

Un ISFET tiene el mismo principio de funcionamiento y la misma configuración que un transistor MOS-FET, con la diferencia de que se le ha sustituido la puerta metálica por una membrana selectiva a iones H^+ en contacto con una solución electrolítica y un electrodo de referencia. Como ya se ha mencionado, para este trabajo se usan ISFET con membrana de Si_3N_4 selectiva a iones H^+ , que presenta características superiores comparada con otras membranas.

Los componentes de estos sensores y su funcionamiento eléctrico se muestran con detalle en la figura 1.2.

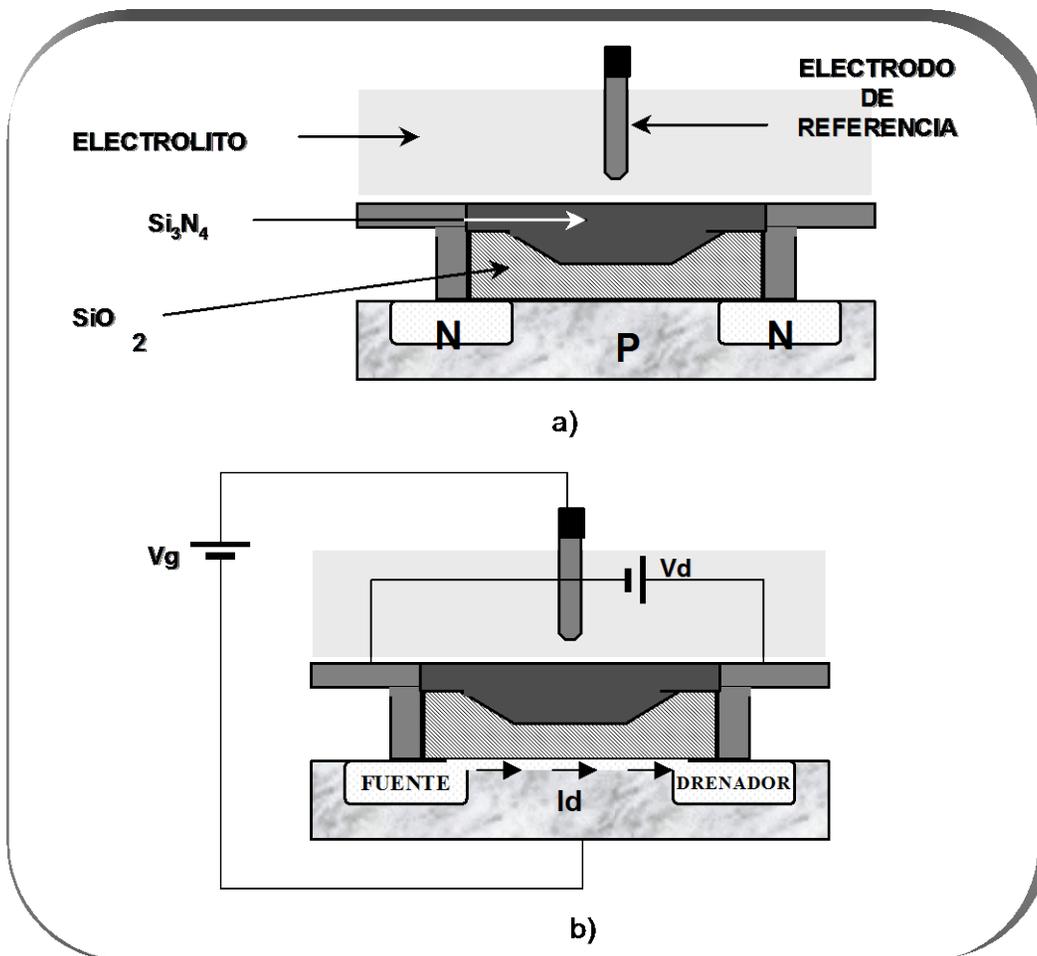


FIGURA 1.2. Esquema de un ISFET. a) Componentes del transistor. b) Potenciales aplicados en el sensor, V_d potencial entre fuente y drenador, V_g potencial entre la puerta y el sustrato, I_d corriente generada a través del canal de conducción n causada por la aplicación de los potenciales anteriores.

Korita⁽⁷⁾ desarrolló el análisis electroquímico de las diferentes fases en contacto en un sistema para la detección de iones K⁺, basado en este trabajo se realiza el siguiente análisis para el sistema de detección de iones H⁺. El sistema es representado en la figura 1.3.

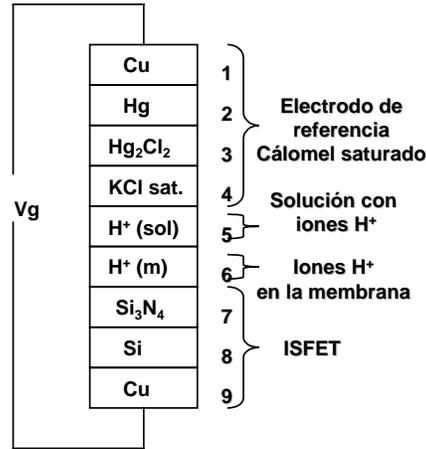


FIGURA 1.3. Arreglo de las fases en contacto en un sistema de detección de H⁺ ISFET con membrana Si₃N₄.

El potencial de puerta Vg viene dado por la diferencia de potenciales internos de los contactos de cobre (los números entre paréntesis corresponden a la fase mostrada en la figura 1.3):

$$V_g = \varphi(9) - \varphi(1) \quad 1.5$$

Se tiene que cuando dos conductores idénticos están en contacto, se cumple:

$$\Delta\varphi_{\alpha\beta} = \frac{\Delta\beta}{\alpha} \frac{\tilde{\mu}_i}{z_i F} \quad 1.6$$

por lo que se puede escribir:

$$V_g = \frac{\tilde{\mu}_e(1) - \tilde{\mu}_e(9)}{F} \quad 1.7$$

Se sabe que dos fases en contacto que han alcanzado el equilibrio tendrán los mismos potenciales electroquímicos, por lo que:

$$\tilde{\mu}_e(1) = \tilde{\mu}_e(9) \quad 1.8$$

En el mercurio líquido, ocurre la siguiente reacción:



entonces se cumple la siguiente relación de potenciales electroquímicos:

$$\tilde{\mu}_{\text{Hg}^{+}}(2) + \tilde{\mu}_{e^{-}}(2) = \mu^{\circ}_{\text{Hg}} \quad 1.10$$

Rearreglando 1.10, de 1.8 se tiene:

$$\tilde{\mu}_{e^{-}}(1) = \tilde{\mu}_{e^{-}}(2) = \mu^{\circ}_{\text{Hg}} - \tilde{\mu}_{\text{Hg}^{+}}(2) \quad 1.11$$

En el contacto de las fases 2 y 3 se tiene que se cumple:

$$\tilde{\mu}_{\text{Hg}^{+}}(2) = \tilde{\mu}_{\text{Hg}^{+}}(3) \quad 1.12$$

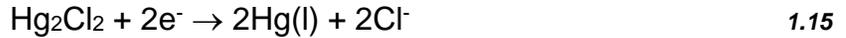
por lo que se puede reescribir 1.11 como sigue:

$$\tilde{\mu}_{e^{-}}(1) = \tilde{\mu}_{e^{-}}(2) = \mu^{\circ}_{\text{Hg}} - \tilde{\mu}_{\text{Hg}^{+}}(2) = \mu^{\circ}_{\text{Hg}} - \tilde{\mu}_{\text{Hg}^{+}}(3) \quad 1.13$$

dado que

$$\tilde{\mu}_{e^{-}}(3) = \tilde{\mu}_{e^{-}}(4) \quad 1.14$$

y que Hg^{+} se tiene como Hg_2Cl_2 según la reacción:



entonces

$$\mu^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} + 2\tilde{\mu}_{e^{-}}(3) = \mu^{\circ}_{\text{Hg}} + 2\tilde{\mu}_{\text{Cl}^{-}} \quad 1.16$$

Rearreglando 1.16 y sustituyendo en 1.13:

$$\tilde{\mu}_{e^{-}}(1) = \tilde{\mu}_{e^{-}}(2) = \mu^{\circ}_{\text{Hg}} - \frac{1}{2}\mu^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \tilde{\mu}_{\text{Cl}^{-}}(3) \quad 1.17$$

Dado que

$$\tilde{\mu}_{\text{Cl}^{-}}(3) = \tilde{\mu}_{\text{Cl}^{-}}(4) \quad 1.18$$

se puede escribir 1.17 como sigue:

$$\tilde{\mu}_{e^{-}}(1) = \tilde{\mu}_{e^{-}}(2) = \mu^{\circ}_{\text{Hg}} - \frac{1}{2}\mu^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \tilde{\mu}_{\text{Cl}^{-}}(4) \quad 1.19$$

Separando $\tilde{\mu}_{\text{Cl}^{-}}$ en sus componentes química y eléctrica se obtiene:

$$\tilde{\mu}_e(1) = \tilde{\mu}_e(2) = \mu^{\circ}_{\text{Hg}} - \frac{1}{2}\mu^{\circ}_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2} - \mu^{\circ}_{\text{Cl}^-}(\text{ac}) + RT \ln a_{\text{Cl}^-} - F\phi(4) \quad 1.20$$

Si se usa un puente salino entre el electrodo de referencia y la solución, prácticamente el potencial de unión líquida se elimina entre las fases (4) y (5), por lo que se puede escribir:

$$\phi(4) = \phi(5) \quad 1.21$$

Para el contacto de las fases (5) y (6) se cumple:

$$\tilde{\mu}_{\text{H}^+}(5) = \tilde{\mu}_{\text{H}^+}(6) \quad 1.22$$

Separando los potenciales electroquímicos en sus componentes químico y eléctrico, y sabiendo que el potencial interno es la suma de los potenciales de superficie (χ) y externo (ψ) se tiene:

$$\mu^{\circ}_{\text{H}^+}(\text{ac}) + RT \ln a_{\text{H}^+}(5) + F\phi(5) = \mu_{\text{H}^+}(\text{mem}) + F\chi(\text{mem}) + F\psi(6) \quad 1.23$$

Ya que el potencial real α_i se define como

$$\alpha_i = \mu_i + F\chi \quad 1.24$$

la parte correspondiente a la fase de la membrana en (19) se puede escribir como:

$$\mu^{\circ}_{\text{H}^+}(\text{ac}) + RT \ln a_{\text{H}^+}(5) + F\phi(5) = \alpha_{\text{H}^+}(\text{mem}) + \psi(6) \quad 1.25$$

De manera similar, para los electrones en la fase del sustrato (8) se tiene:

$$\tilde{\mu}_{e^-}(8) = \alpha_{e^-}(\text{sust}) - \psi(8) = \tilde{\mu}_{e^-}(9) \quad 1.26$$

Si se integran las ecuaciones 1.7, 1.20, 1.21, 1.25 y 1.26

$$Vg = \psi(8) - \psi(6) + (\mu^{\circ}_{\text{Hg}} - \frac{1}{2}\mu^{\circ}_{\text{Cl}^-}(\text{ac}) + RT \ln a_{\text{Cl}^-} - \alpha_{\text{H}^+}(\text{mem}) + \mu^{\circ}_{\text{H}^+} + RT \ln a_{\text{H}^+} - \alpha_{e^-}(\text{sust})) / F \quad 1.27$$

rearreglando esta ecuación, se obtiene finalmente:

$$Vg - \Delta_m^s \psi = \left(\frac{1}{F}\right)(\mu^{\circ}_{\text{Hg}} - \frac{1}{2}\mu^{\circ}_{\text{Cl}^-}(\text{ac}) + RT \ln a_{\text{Cl}^-} - \alpha_{\text{H}^+}(\text{mem}) + \mu^{\circ}_{\text{H}^+} - \alpha_{e^-}(\text{sust})) + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad 1.28$$

De las ecuaciones 1.4 y 1.28 se nota que el Vg y la Id son una función lineal de $\ln a_{\text{H}^+}$ de la solución, lo que explica la sensibilidad del dispositivo a estos iones.

Si cambiara la actividad de los iones H^+ en solución, necesariamente cambiaría la I_d del sensor. Si de alguna forma se mantiene la I_d , las variaciones de la actividad del ion H^+ en solución (linealmente respecto al logaritmo natural de esta actividad) estaría representada por los cambios en el V_g , además de que si se plantea 1.28 en términos de logaritmo base 10, se encuentra que el sensor debe presentar un comportamiento nernstiano con una sensibilidad de 59.14 mV/pH a 25°C.

En lo que se refiere a la sensibilidad química del nitruro de silicio a los iones H^+ , el modelo de enlaces locales nos proporciona una explicación adecuada para este comportamiento.

De acuerdo con este modelo, al contacto con el agua, en el nitruro de silicio se forman enlaces entre los átomos de silicio y los hidróxidos presentes en la interfase, así como enlaces entre los átomos de nitrógeno y los iones H^+ de la misma. Dependiendo de la actividad de los iones H^+ en el medio, y en consecuencia en la interfase, se pueden favorecer ya sea el ceder o el aceptar estos iones en los grupos formados en la superficie de la membrana, las posibles interacciones se muestran en la figura 1.4.

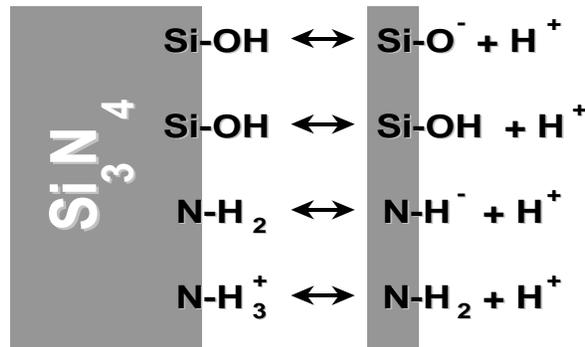


FIGURA 1.4. Interacciones posibles entre los iones H^+ de la interfase y los grupos en la superficie de la membrana de nitruro de silicio.

Se pueden relacionar la actividad de los iones H^+ en solución, la actividad de los mismos en la interfase y el potencial ψ originado entre la interfase y la solución por medio de la ley de distribución de Boltzmann. Relacionando el potencial ψ con la densidad de carga superficial (σ_o), considerando la linearización del modelo de Gouy-Chapman-Stern que nos dice que la capacidad de la doble capa eléctrica puede considerarse constante (esto nos da la relación $\sigma_o = \psi \cdot C_{dc}$, donde C_{dc} es la capacidad eléctrica de la doble capa) e introduciendo el parámetro pH_o (valor de pH al cual se tiene que tanto σ_o y ψ son cero), a ciertas condiciones se puede encontrar que:

$$\psi = 2.30 \left(\frac{kT}{q} \right) (pH_o - pH) \quad 1.29$$

donde se demuestra la linealidad de ψ respecto a los cambios en el pH de la solución.

1.4 CARACTERÍSTICAS DE LA FABRICACIÓN DEL ISFET.

Como se ha mencionado con anterioridad, la construcción de los ISFET requiere de la infraestructura electrónica moderna. Los ISFET utilizados en este trabajo fueron

construidos en las salas blancas del Centro Nacional de Microelectrónica en Barcelona, España. Dicho Centro se ha dedicado al estudio de éstos sensores desde el punto de vista de diseño y construcción, aplicando variaciones innovadoras a la tecnología NMOS con la cual se construyen.

El proceso de construcción es conocido como CNM008 y consta de seis niveles, los cuales se describen a continuación de manera breve:

Nivel 1. El chip de silicio con dimensiones $2950 \times 2050 \mu\text{m}^2$ es dopado uniformemente con boro a una concentración de 1.5×10^{16} átomos/cm³. Se definen las áreas que serán dopadas con fósforo (fuente y drenador) y se “implanta” el mismo. Posteriormente se realiza la oxidación de la superficie del sustrato con métodos térmicos hasta alcanzar un grosor de $0.8\mu\text{m}$.

Nivel 2. Se define la zona que ocupará la puerta y se retira la capa de óxido de esta zona, a continuación se reinicia el proceso de oxidación únicamente en la zona de la puerta de tal modo que el grosor del óxido sobre la misma alcanza los 780 \AA . Con esto se evitan en gran medida las corrientes de fuga entre el sustrato y el electrolito, problema muy frecuente en los métodos de construcción convencionales.

Nivel 3. Se define la zona donde se colocará la capa de nitruro de silicio, procediendo al depósito de la misma hasta alcanzar un grosor de $0.28 \mu\text{m}$.

Nivel 4. Se definen los puntos del chip donde se integrarán los contactos entre el sustrato y los bloques drenador-fuente.

Nivel 5. Se definen las conexiones entre los bloques de fuente y drenador y los pads del circuito

Nivel 6. Se definen las dimensiones de la puerta del sensor, donde el nitruro de silicio estará al descubierto. Una vez terminado esto, se procede a fijar el chip en la tableta de circuitería y por último al encapsulado. Para el encapsulado se usan dos materiales diferentes: resina termocurable y resina fotocurable. El primero método consiste en aplicar resina EPO-TEK H77 en la tableta de manera puramente manual y posteriormente polimerizar térmicamente la resina a 120°C durante 1 hora; el segundo método se realiza de manera semiautomática usando resinas que curan mediante técnicas fotolitográficas. Este segundo método es el más utilizado, pues se pueden definir de manera más precisa las zonas donde debe colocarse el encapsulante.

1.5 CIRCUITOS ELECTRÓNICOS PARA LA MEDIDA DE LAS RESPUESTAS DEL ISFET.

Dado el principio de funcionamiento de los ISFET, si se desea medir V_g en términos de los cambios del pH en solución, se requiere un aparato electrónico que sea capaz de mantener en el transistor la I_d constante y que además registre la señal analítica obtenida. Dadas las dimensiones de los bloques fuente y drenador, sus resistencias pueden tener valores considerables, por lo que se debe tener un dispositivo

que utilice algún tipo de retroalimentación para mantener la I_d constante, y de este modo evitar la influencia de estas resistencias.

El circuito más sencillo y que permite entender el principio de funcionamiento de los más complejos es el que se muestra en la figura 1.5.

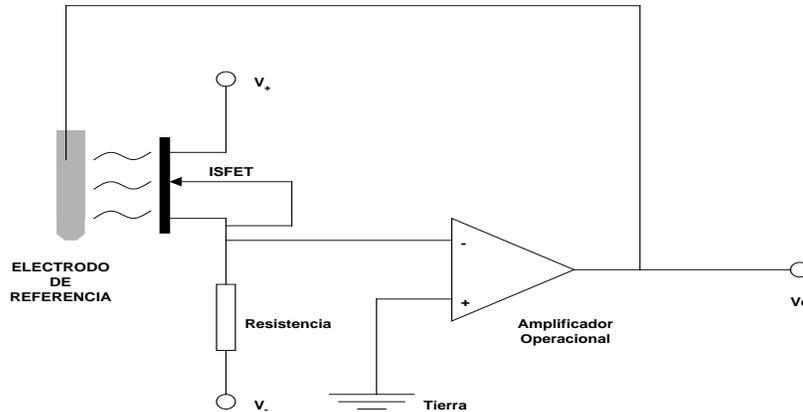


FIGURA 1.5. Circuito con retroalimentación de potencial al electrodo de referencia.

En este circuito, la corriente a través del drenador queda fija por la expresión:

$$I_d = \frac{V_-}{R} \quad 1.30$$

a su vez, la V_d queda fija como

$$V_d = V_+ \quad 1.31$$

Por lo que la ecuación general en la región óhmica viene dada por:

$$V_g = V_t + \frac{1}{2} V_d + \frac{I_d}{V \cdot d \cdot \mu_n \cdot C_{ox} \cdot W / L} \quad 1.32$$

donde $\Delta V_o = \Delta V_g = \Delta V_t$, y además I_d y V_d son constantes.

Aunque este circuito es útil en mediciones sencillas, presenta desventajas: la solución a medir no puede conectarse a tierra y no se pueden utilizar más de un ISFET en las mediciones.

El circuito más usado para mediciones con ISFET es el llamado circuito seguidor de fuente y drenador retroalimentado, el cual permite fijar mediante un potenciómetro V_d e I_d . En la figura 1.6 se muestra este circuito a detalle.

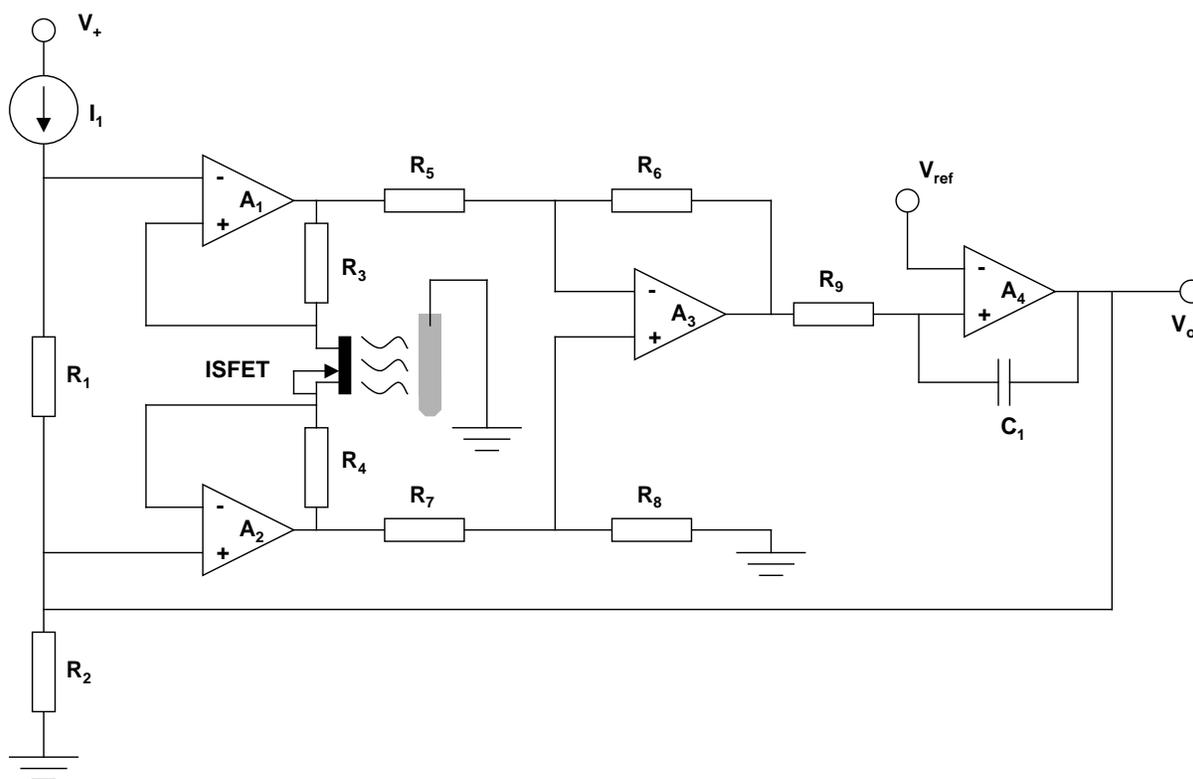


FIGURA 1.6. Circuito seguidor de fuente y drenador realimentado.

El potencial V_d queda fijado por los amplificadores operacionales A_1 y A_2 y se puede variar ajustando R_1 . I_d provoca un potencial entre las resistencias R_3 y R_4 , que es detectado por el amplificador diferencial que forman A_3 , R_5 , R_6 , R_7 , y R_8 . La retroalimentación a través de A_4 hace que la salida de A_3 se mantenga constante, por lo que I_d también se mantendrá constante y controlada por V_{ref} . Dado que $V_o = V_s = -V_g$ y que V_d e I_d son constantes, $\Delta V_o = -\Delta V_g = -\Delta V_t$.

Esta configuración de circuito permite que las conexiones de fuente y drenador sean simétricas y de baja impedancia, y que no existan interferencias causadas por corrientes parásitas.

1.6 SEGUIMIENTO DE TITULACIONES DE BASES DEBILES CON ÁCIDO PERCLÓRICO EN MEDIO ACUOSO.

Para ilustrar las aplicaciones experimentales de los ISFET se describen algunos experimentos realizados donde se caracteriza su funcionamiento y se compara con el funcionamiento de un electrodo de vidrio de los comúnmente utilizados para mediciones de pH. En primer lugar, se hacen titulaciones de soluciones acuosas de piridina, anilina y dietilamina con ácido perclórico y se comparan los resultados con un electrodo de vidrio convencional; posteriormente se describe una novedosa aplicación para los sensores en el seguimiento del cambio de pH durante un baño de electrodepósito.

1.6.1 TITULACIONES DE DIVERSAS AMINAS EN SOLUCIÓN ACUOSA. PARTE EXPERIMENTAL.

1.6.1.1 INSTRUMENTACIÓN.

Para la medición de los potenciales se utilizó una celda compuesta por un electrodo de vidrio combinado Tacussel acoplado a un potenciómetro de la misma marca. Las lecturas de potencial para los sensores tipo ISFET fueron registradas en un multímetro Phillips conectado a un ISFETmetro. Se usa un vaso especial para poder conectar a un baño termostático que mantiene la temperatura de los experimentos en 25°C. Se usa una bureta para medir el volumen de titulante agregado. Para las operaciones, cálculos y construcción de los gráficos se usa el programa de hojas de cálculo Excell de Microsoft.

1.6.1.2 REACTIVOS Y SOLUCIONES.

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico. Se preparan diversas soluciones de piridina, anilina y dietilamina previamente bidestiladas para evitar la presencia de óxidos. Se prepara una solución 0.1 M de ácido perclórico la cual se estandariza con tri-hidroximetilaminometano (TRIS). Todas las soluciones se prepararon en agua desionizada.

1.6.1.3 PROCEDIMIENTO.

Se realizan diferentes titulaciones de soluciones acuosas de las aminas mencionadas usando la solución de ácido perclórico como titulante. Se realiza la calibración del electrodo de vidrio y de los ISFET usando diferentes soluciones buffer estandarizadas. Se registra la respuesta del electrodo de vidrio en forma de los datos correspondientes de pH y potencial reportados por el potenciómetro durante el experimento de titulación; al mismo tiempo se registran los resultados de los ISFET como el potencial medido en el ISFETmetro y el multímetro.

1.6.1.4 RESULTADOS.

1.6.1.4.1 TITULACIÓN DE PIRIDINA.

Se realizan titulaciones de soluciones acuosas de piridina 0.0735 M con ácido perclórico 0.1 M. Con el propósito de demostrar la buena reproducibilidad de los sensores ISFET, en la figura 1.7 y 1.8 se muestran los resultados potenciométricos obtenidos para tres diferentes experimentos con dos sensores ISFET.

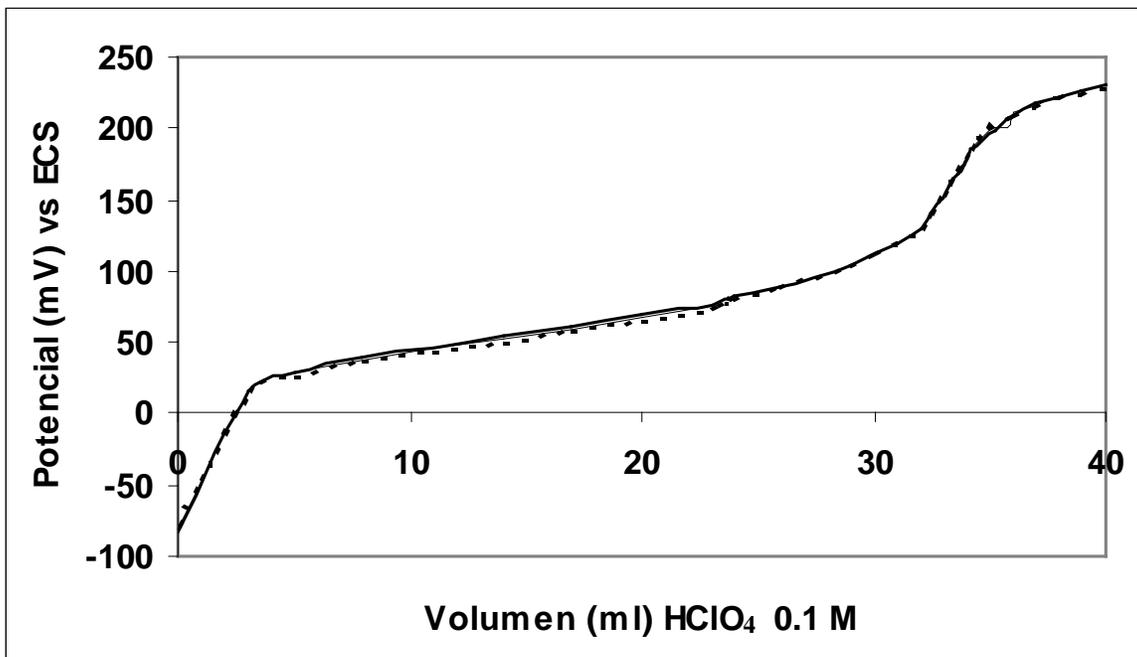


FIGURA 1.7. Resultados potenciométricos obtenidos por el ISFET 47 para tres titulaciones de soluciones acuosas de piridina 0.073 M con ácido perclórico 0.1 M.

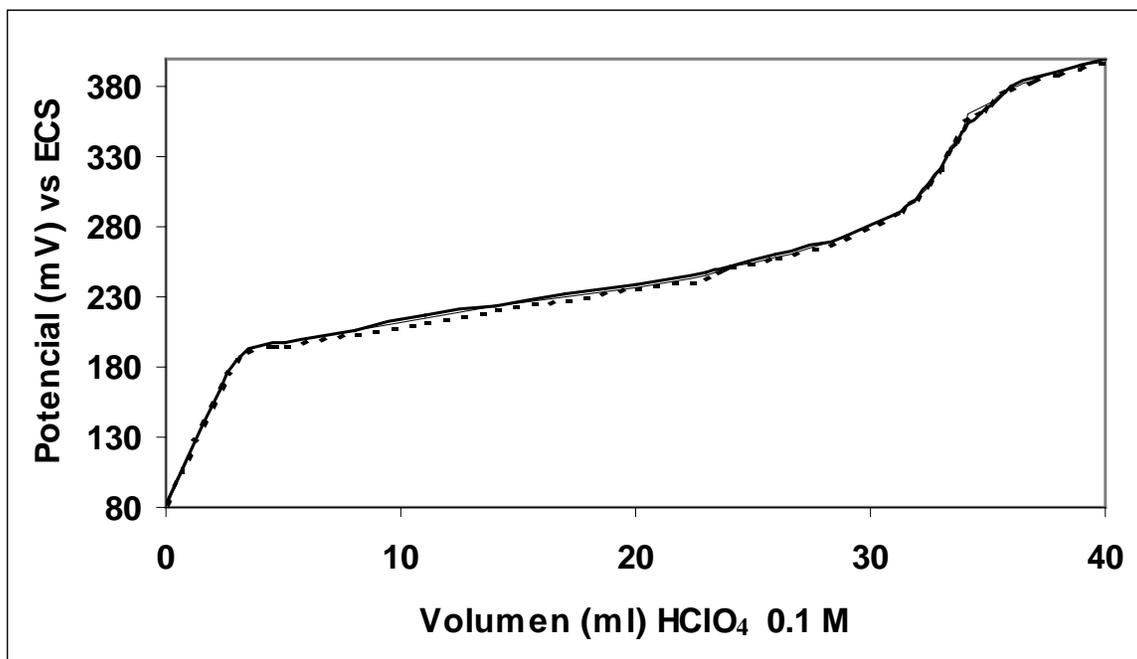


FIGURA 1.8. Resultados potenciométricos obtenidos por el ISFET 50 para tres titulaciones de soluciones acuosas de piridina 0.073 M con ácido perclórico 0.1 M.

En las dos figuras anteriores se puede corroborar la gran reproducibilidad que presentan estos sensores. Realizando el análisis estadístico de los resultados potenciométricos se obtiene la sensibilidad y la correlación entre los datos de potencial y $pactH$, en las tablas 1.2 y 1.3 se muestran los resultados para los tres experimentos mostrados anteriormente.

TABLA 1.2. Resultados estadísticos de los datos potenciométricos del ISFET 47 en las titulaciones de piridina anteriormente descritas.

ISFET 47	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Sensibilidad (mV/pactH ⁺)	45.39 ± 0.98	45.27 ± 1.01	45.14 ± 1.00
Correlación	0.99048	0.99025	0.99023

TABLA 1.3. Resultados estadísticos de los datos potenciométricos del ISFET 50 en las titulaciones de piridina anteriormente descritas.

ISFET 50	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Sensibilidad (mV/pactH ⁺)	48.53 ± 0.94	48.09 ± 0.99	47.89 ± 0.97
Correlación	0.99064	0.99049	0.99051

Aunque no se obtiene una pendiente nernstiana para ambos ISFET, las sensibilidades encontradas pueden considerarse aceptables añadiendo de igual modo que la correlación de los datos de potencial y de pactH⁺ es satisfactoria en ambos sensores. Con estos resultados, en las figura 1.9 y 1.10 se presentan los gráficos de pactH⁺ vs volumen de titulante agregado comparando los datos de pactH⁺ obtenidos con los resultados potenciométricos de los ISFET con aquellos obtenidos con el electrodo de vidrio comercial y los obtenidos mediante la construcción de la curva teórica.

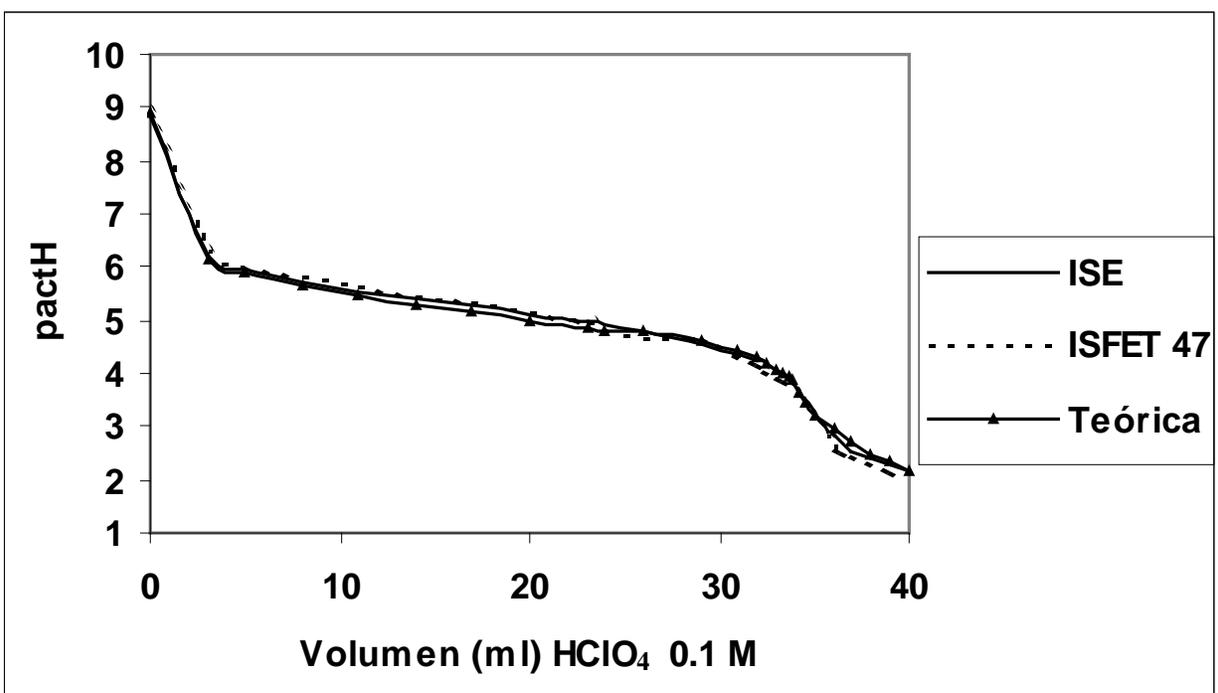


FIGURA 1.9. Curva de titulación pactH⁺ vs volumen de titulante agregado para los resultados del ISFET 47 en una titulación representativa de piridina anteriormente descrita.

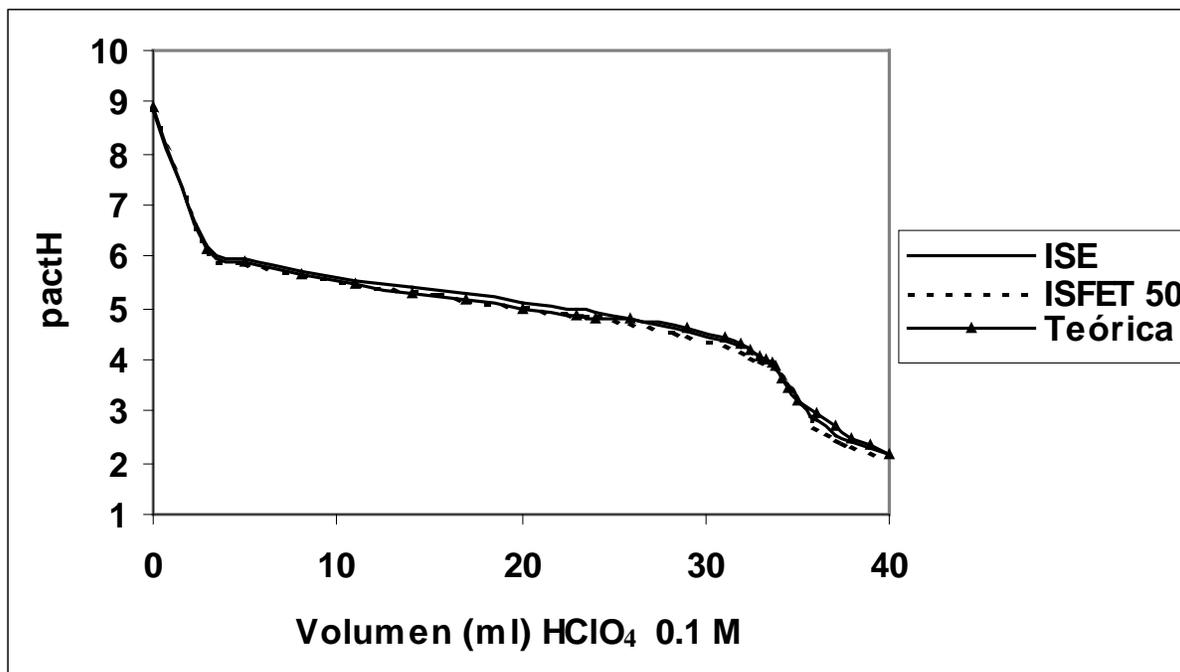


FIGURA 1.10. Curva de titulación pactH^+ vs volumen de titulante agregado para los resultados del ISFET 50 en una titulación representativa de piridina anteriormente descrita.

En las figuras anteriores se encuentra una buena concordancia entre los resultados del electrodo de membrana de vidrio y aquellos encontrados con los resultados de los sensores ISFET.

1.6.1.4.2 TITULACIONES DE ANILINA.

Con el fin de mejorar la respuesta de los sensores ISFET, se “renueva” la membrana de nitruro de silicio de los sensores ISFET colocándolos por pocos segundos en contacto con una solución de ácido fluorhídrico 0.01 M y enjugando con agua desionizada. Después de este tratamiento se realizan diversas titulaciones de soluciones acuosas de anilina 0.065 M con ácido perclórico 0.1 M. En las figuras 1.11 y 1.12 se presentan los resultados potenciométricos para tres de los experimentos realizados con los sensores ISFET con membrana renovada.

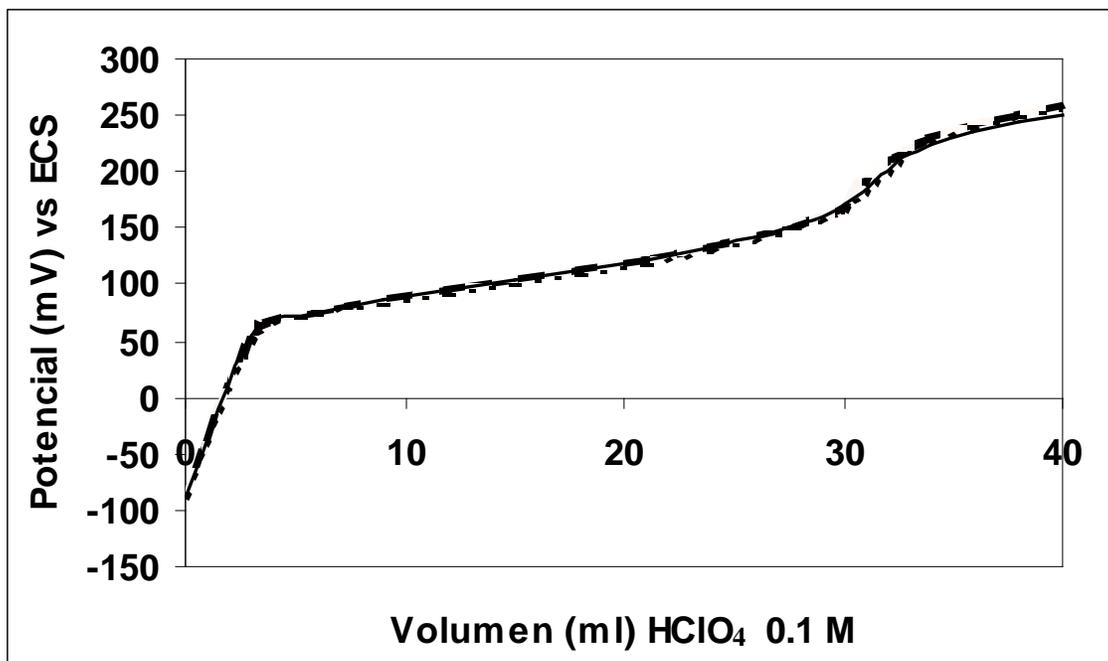


FIGURA 1.11. Resultados potenciométricos obtenidos por el ISFET 47 para tres titulaciones de soluciones acuosas de anilina 0.065 M con ácido perclórico 0.1 M.

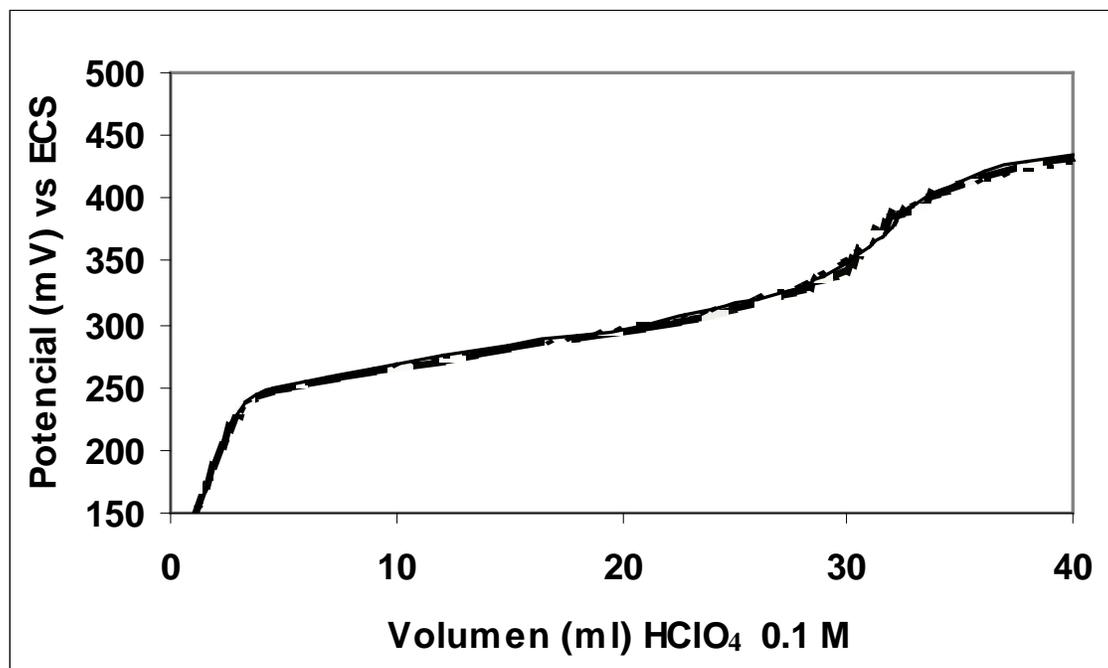


FIGURA 1.12. Resultados potenciométricos obtenidos por el ISFET 50 para tres titulaciones de soluciones acuosas de anilina 0.065 M con ácido perclórico 0.1 M.

En las dos figuras anteriores se encuentra una gran reproducibilidad de los sensores ISFET para los tres experimentos mostrados; del análisis estadístico de los

resultados obtenidos con estos sensores se presentan los resultados de sensibilidad y correlación de datos de potencial experimental y pactH^+ en las tablas 1.4 y 1.5.

TABLA 1.4. Resultados estadísticos de los datos potenciométricos del ISFET 47 en las titulaciones de anilina anteriormente descritas.

ISFET 47	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Sensibilidad (mV/ pactH^+)	55.99 ± 0.64	56.30 ± 0.31	54.18 ± 0.21
Correlación	0.99849	0.99970	0.99985

TABLA 1.5. Resultados estadísticos de los datos potenciométricos del ISFET 50 en las titulaciones de anilina anteriormente descritas.

ISFET 50	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Sensibilidad (mV/ pactH^+)	55.57 ± 0.68	56.15 ± 0.28	54.73 ± 0.28
Correlación	0.99826	0.99976	0.99974

Se encuentra que después de renovada la membrana de nitruro de silicio, la respuesta del sensor mejora de manera significativa. La sensibilidad para ambos sensores se acerca en gran medida al valor nernstiano y la correlación de datos de potencial y pactH^+ mejora bastante en relación a los obtenidos en los experimentos anteriores con piridina. Considerando lo anterior, en las figuras 1.13 y 1.14 se presenta una curva de titulación típica pactH^+ vs volumen de titulante agregado construidas mediante los resultados potenciométricos encontrados con los ISFET, con el electrodo de vidrio y la correspondiente curva de titulación teórica.

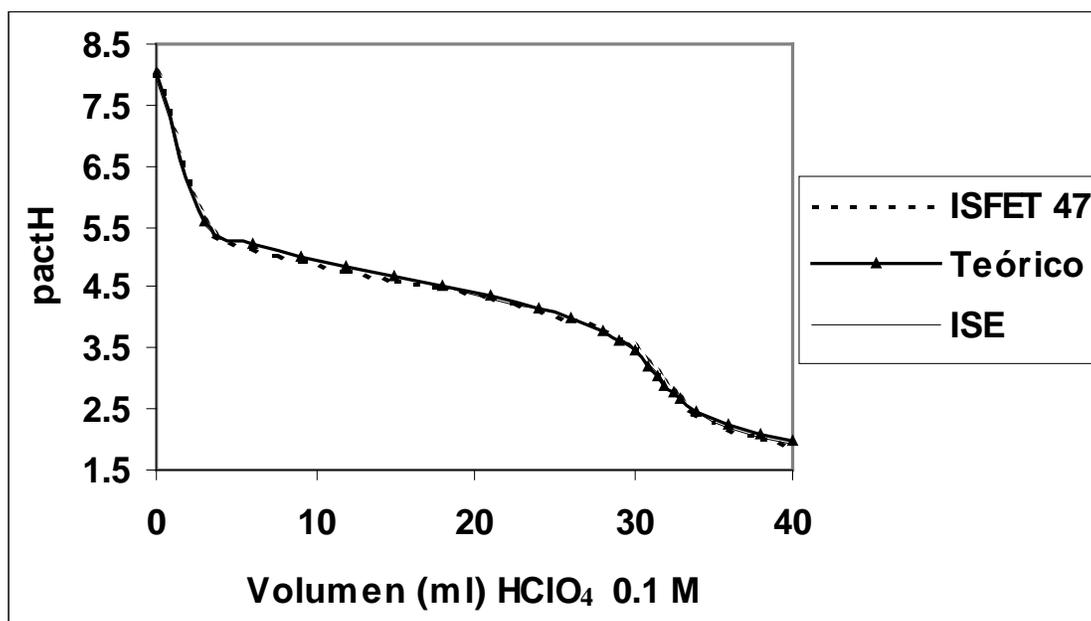


FIGURA 1.13. Curva de titulación pactH^+ vs volumen de titulante agregado para los resultados del ISFET 47 en una titulación representativa de anilina anteriormente descrita.

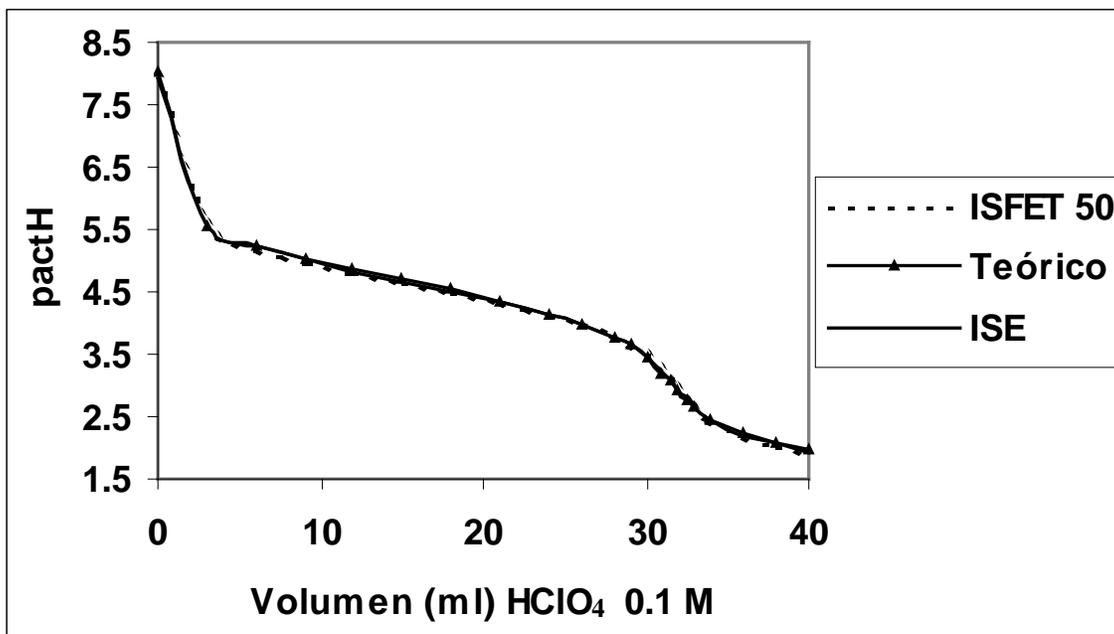


FIGURA 1.14. Curva de titulación pactH^+ vs volumen de titulante agregado para los resultados del ISFET 50 en una titulación representativa de anilina anteriormente descrita.

En las figuras anteriores se observa, como es de esperarse, una buena concordancia entre los resultados del electrodo de membrana de vidrio y aquellos encontrados con los resultados de los sensores ISFET.

1.6.1.4.2 TITULACIONES DE DIETILAMINA.

Se realizan diversas titulaciones de soluciones acuosas de dietilamina 0.0568 M con ácido perclórico 0.1 M. En las figuras 1.15 y 1.16 se presentan los resultados para tres diferentes experimentos con los dos ISFET utilizados hasta ahora.

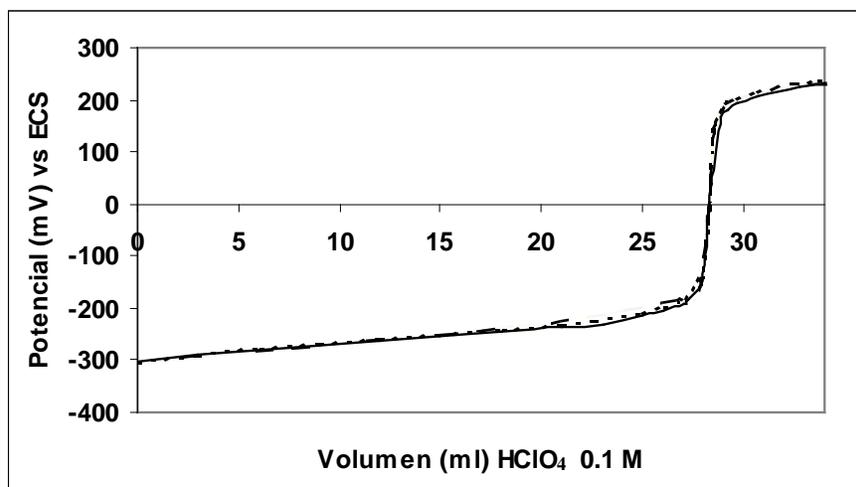


FIGURA 1.15. Resultados potenciométricos obtenidos por el ISFET 47 para tres titulaciones de soluciones acuosas de dietilamina 0.0568 M con ácido perclórico 0.1 M.

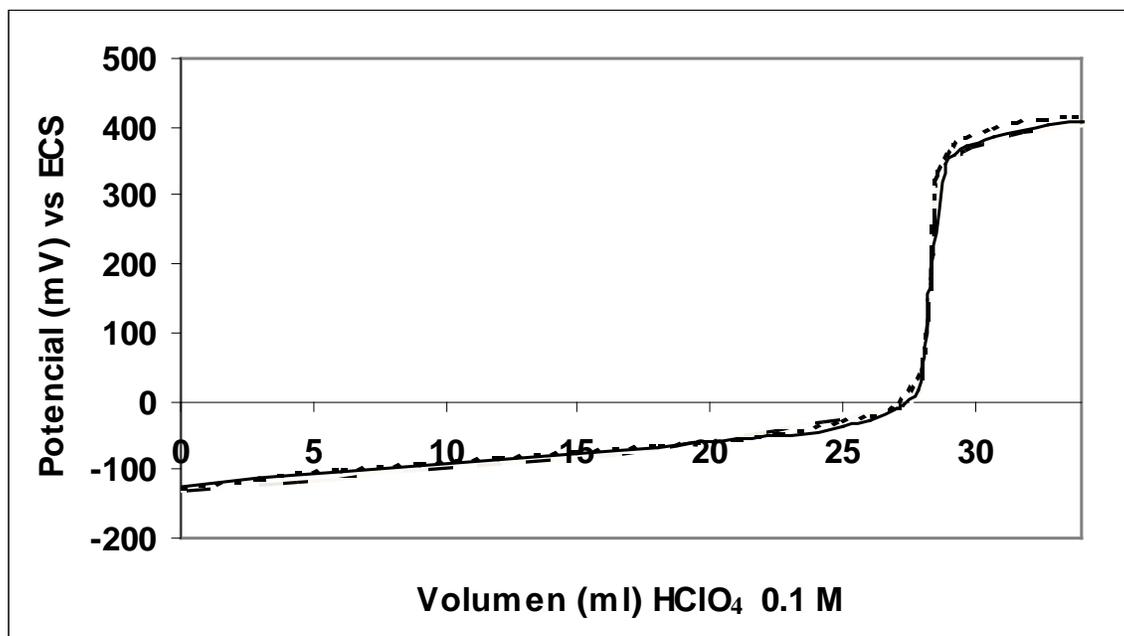


FIGURA 1.16. Resultados potenciométricos obtenidos por el ISFET 50 para tres titulaciones de soluciones acuosas de dietilamina 0.0568 M con ácido perclórico 0.1 M.

Una vez más, se obtienen resultados altamente reproducibles para ambos sensores ISFET, de estos se realiza el análisis estadístico el cual reporta los resultados mostrados en las tablas 1.6 y 1.7.

TABLA 1.6. Resultados estadísticos de los datos potenciométricos del ISFET 47 en las titulaciones de dietilamina anteriormente descritas.

ISFET 47	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Sensibilidad (mV/pactH ⁺)	54.65 ± 0.06	55.20 ± 0.08	54.74 ± 0.11
Correlación	0.99998	0.99997	0.99995

TABLA 1.7. Resultados estadísticos de los datos potenciométricos del ISFET 50 en las titulaciones de dietilamina anteriormente descritas.

ISFET 50	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3
Sensibilidad (mV/pactH ⁺)	54.62 ± 0.06	55.41 ± 0.10	54.81 ± 0.12
Correlación	0.99998	0.99998	0.99995

De igual forma que para los experimentos con anilina, se encuentran sensibilidades cercanas al valor nernstiano y una correlación de datos de potencial medido vs pactH⁺ bastante cercana a la unidad. Con los datos estadísticos presentados, en las figuras 1.17 y 1.18 se muestran curvas típicas de titulación pactH⁺ vs volumen de titulante agregado comparando respuesta de los ISFET con el ESI y la correspondiente curva de titulación teórica.

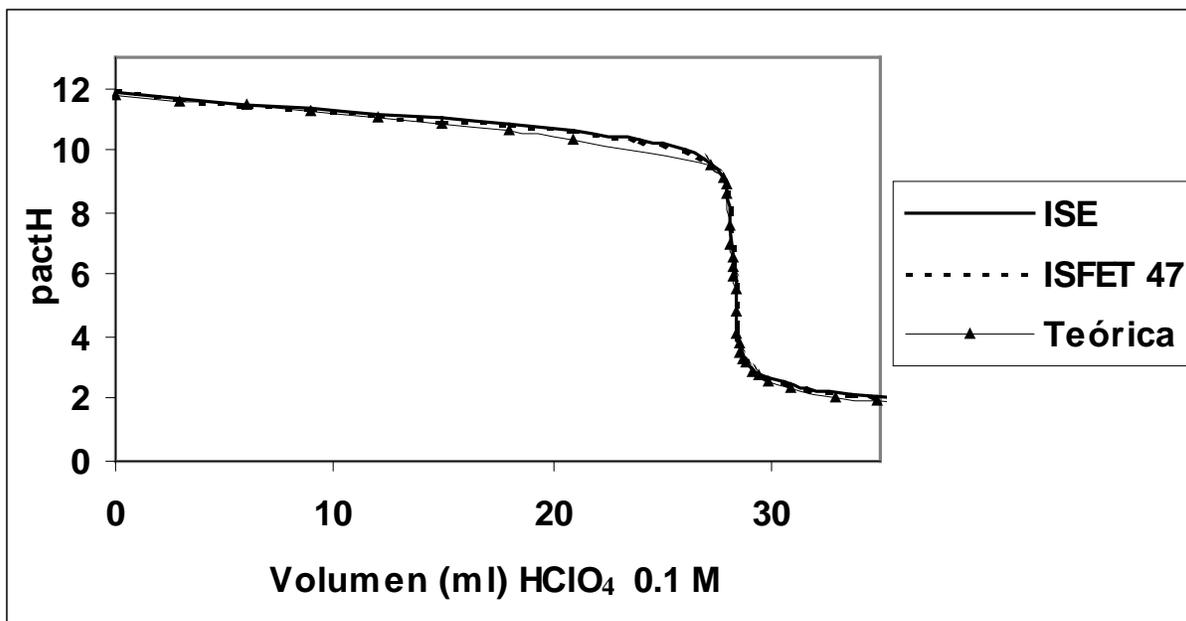


FIGURA 1.17. Curva de titulación pactH^+ vs volumen de titulante agregado para los resultados del ISFET 47 en una titulación representativa de dietilamina anteriormente descrita.

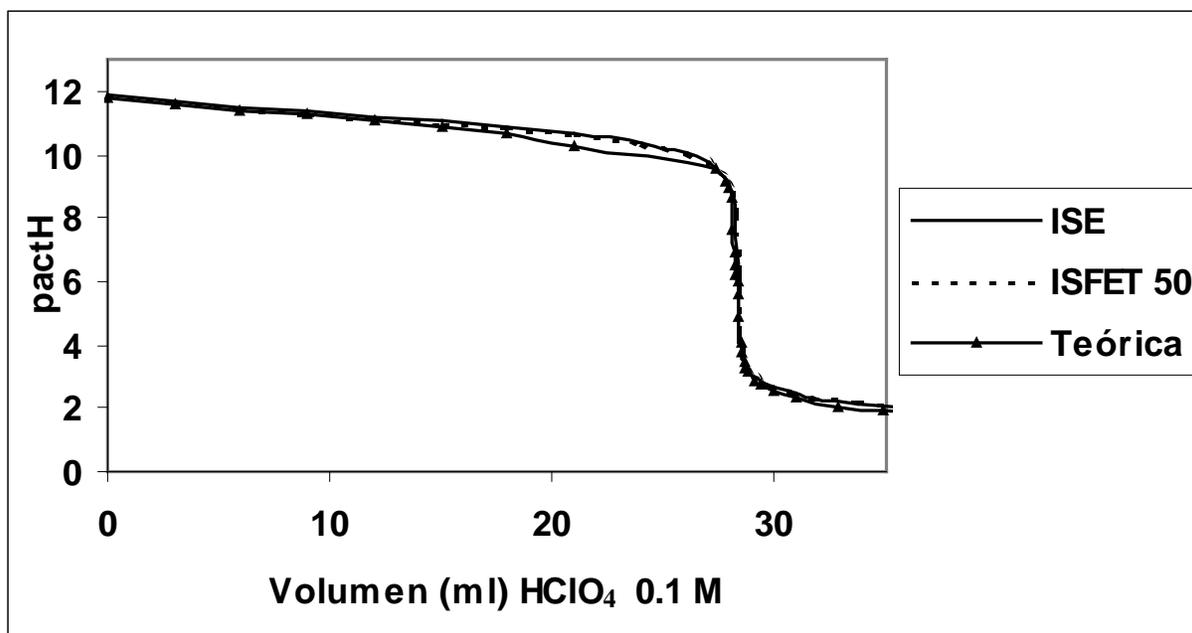


FIGURA 1.18. Curva de titulación pactH^+ vs volumen de titulante agregado para los resultados del ISFET 50 en una titulación representativa de dietilamina anteriormente descrita.

Tal y como se encuentra para los otras dos aminas antes estudiadas, los datos obtenidos con los sensores ISFET tienen una excelente concordancia con los reportados por el electrodo de vidrio.

1.7 CONCLUSIONES.

Es indiscutible que los sensores ISFET han llegado a ocupar parte importante dentro del desarrollo de sensores potenciométricos miniaturizables en el ámbito mundial, a pesar de lo complejo que resulta en ocasiones caracterizar su funcionamiento. En la actualidad, existen ya algunos dispositivos ISFET comerciales, lo que demuestra el prometedor futuro que espera a su desarrollo. Con los experimentos de titulación de las aminas estudiadas en medio acuoso solo se pretende mostrar la utilidad de los ISFET, sensores con alta reproducibilidad y excelente sensibilidad equiparables al electrodo de vidrio para la medición del pH.

Es importante notar también el porqué se prefiere usar en ocasiones el ácido acético glacial como solvente para titular cierto tipo de bases, como la piridina y anilina. En las figuras correspondientes se puede notar que estas aminas son demasiado débiles como para poder ser estudiadas adecuadamente en este medio.

CAPÍTULO 2

**CARACTERÍSTICAS Y APLICACIONES DEL ÁCIDO ACÉTICO
GLACIAL COMO SOLVENTE, USO DE LOS SENSORES ESI E
ISFET PARA LA DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA
CUANTITATIVA DE BASES FUERTES**

2.1 ANTECEDENTES.

El uso del ácido acético glacial como solvente se remonta hasta el año de 1884 cuando Raoult realizaba mediciones crioscópicas en soluciones de compuestos orgánicos, y desde entonces se ha diversificado el estudio del comportamiento de especies en este medio para estudiar características que en otros solventes serían difíciles de apreciar. Según la clasificación para los diferentes tipos de solventes de Bronsted, el ácido acético glacial vendría a pertenecer a la clase protogénica, por su gran tendencia a donar protones a las especies disueltas en él. Dada su alta estabilidad y el bajo grado de hidratación en condiciones normales de trabajo en un laboratorio, se ha convertido en el solvente protogénico más utilizado para el estudio y determinación de bases, en las cuales tiene un efecto nivelador, es decir, todas las bases fuertes en él tenderán a presentar la misma fuerza. Además de esta característica, el ácido acético glacial presenta una constante dieléctrica muy baja (6.17 a 25°C, mientras que la del agua es 78.5 a 25°C), lo cual reduce el poder disociante del medio.

Estas características hacen que la química ácido-base en este solvente sea diferente a la que se está acostumbrado a considerar en agua. Aún como solvente protogénico, el ácido acético glacial tendrá ciertas características protofílicas que lo harían aceptar protones de ácidos fuertes y de la autoprotólisis limitada del medio, cuyo equilibrio viene dado por la expresión:



donde HAc representa a la molécula CH_3COOH , H_2Ac^+ al protón solvatado $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$, y Ac^- al ion acetato CH_3COO^- . El valor para pK_s más aceptado en la actualidad es 14.45, que está muy cercano al del agua pero que no significa que sean solventes equivalentes. Cuando se tiene una base B o un ácido HA disueltos en ácido acético glacial, se presenta un primer proceso llamado *ionización*, donde el soluto interactúa con las moléculas de solvente para formar pares iónicos:



$$K^{\text{B}_i} = \frac{[\text{BH}^+ \cdots \text{Ac}^-]_{\text{eq}}}{[\text{B}]_{\text{eq}}} \quad K^{\text{HA}_i} = \frac{[\text{H}_2\text{Ac}^+ \cdots \text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{HA}]_{\text{eq}}} \quad (2.3)$$

El siguiente proceso que se lleva a cabo se denomina *disociación*, donde el par iónico se separa para formar iones libres en solución:



$$K^{\text{HA}_d} = \frac{[\text{H}_2\text{Ac}^+]_{\text{eq}} [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{H}_2\text{Ac}^+ \cdots \text{A}^-]_{\text{eq}}} \quad K^{\text{B}_d} = \frac{[\text{BH}^+]_{\text{eq}} [\text{Ac}^-]_{\text{eq}}}{[\text{BH}^+ \cdots \text{Ac}^-]_{\text{eq}}} \quad (2.5)$$

Ya se ha mencionado que dada la baja constante dieléctrica de este solvente, su poder disociante es pobre, por lo que el proceso de ionización está más favorecido que

el de disociación. Los valores de las constantes de equilibrio para los respectivos procesos no son fáciles de determinar experimentalmente, las técnicas de análisis nos generan resultados en términos de una combinación de los dos procesos descritos, llamada *disociación total*:

$$\begin{aligned}
 & \text{B} + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{Ac}^- & \text{HA} + \text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Ac}^+ + \text{A}^- & \quad (2.6) \\
 K_B = \frac{[\text{BH}^+]_{\text{eq}}[\text{Ac}^-]}{([\text{B}]_{\text{eq}} + [\text{BH}^+ \cdots \text{Ac}^-]_{\text{eq}})} = \frac{K_i^{\text{B}} K_d^{\text{B}}}{1 + K_i^{\text{B}}} & \quad K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}_2\text{Ac}^+]_{\text{eq}}[\text{A}^-]}{([\text{HA}]_{\text{eq}} + [\text{H}_2\text{Ac}^+ \cdots \text{A}^-]_{\text{eq}})} = \frac{K_i^{\text{HA}} K_d^{\text{HA}}}{1 + K_i^{\text{HA}}} & \quad (2.7)
 \end{aligned}$$

La fuerza de un ácido o una base vendría dada entonces por el análisis del proceso de disociación total y en consecuencia, de los valores para las constantes de disociación total.

La principal metodología para el análisis de bases en ácido acético glacial es la titulación potenciométrica usando ácido perclórico como titulante, dado que es el ácido más fuerte en este medio ($\text{p}K_{\text{HA}} = 4.87$). Dado que esta es la metodología que se usará para realizar los estudios de interés para este trabajo, a continuación se describe el análisis teórico cuantitativo para describir la evolución de un sistema de este tipo.

2.2 ANÁLISIS TEÓRICO CUANTITATIVO DE LA VALORACIÓN DE UNA BASE CON ÁCIDO PERCLÓRICO USANDO ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL COMO SOLVENTE.

A pesar de que desde 1927 Conant, Hall y Werner⁸⁻¹⁰ realizan titulaciones potenciométricas de bases y acetatos metálicos usando ácido acético glacial como solvente, no fue sino hasta 1957 cuando, después de realizar el cálculo espectrofotométrico de constantes de equilibrio de diferentes ácidos y bases en ácido acético glacial, Kolthoff y Bruckenstein¹¹ desarrollan el tratamiento teórico cuantitativo de la neutralización de bases con ácido perclórico en el solvente ya mencionado. Con los datos de las constantes de equilibrio obtenidos, demostraron la validez de sus cálculos teóricos comparados con los datos experimentales; este análisis marca la partida al cálculo de constantes de equilibrio a partir de mediciones potenciométricas. A pesar de que en los años subsecuentes, algunos investigadores como Shkodin, Karkuzaki y Sadovnichaya¹²⁻¹⁴ cuestionaron el trabajo de Kolthoff y Bruckenstein, poco a poco se fue consolidando éste gracias al seguimiento de numerosos investigadores como Schwarzenbach y Stensby¹⁵, Tanaka y Nagakura¹⁶, Wegmann y Simon¹⁷, y más recientemente Barbosa, Cortina y Rosés^{18,19}.

A continuación se presenta el desarrollo de las ecuaciones encontradas por Kolthoff y Bruckenstein¹¹ de forma detallada, las cuales se aplicarán para la construcción de las curvas de titulación teóricas de este trabajo. Cabe aclarar que, considerando la baja constante dieléctrica del ácido acético glacial, se usan concentraciones en lugar de actividades, esto se discute más adelante.

2.2.1 [H₂Ac⁺] de una solución de base B. Sistema B/HAc

En la sección 2.1 se discutió y se planteó la expresión para la constante de disociación total de una base en ácido acético glacial:

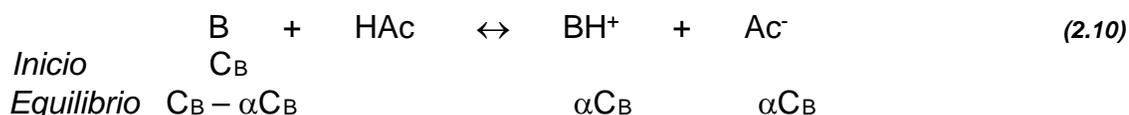
$$K_B = \frac{[BH^+][Ac^-]}{[B]'} = \frac{K_B^i K_B^d}{1 + K_B^i} \quad (2.8)$$

donde

$$[B]' = [B] + [BH^+Ac] \quad (2.9)$$

Dada la baja capacidad disociante del medio, la cantidad [B]' es prácticamente igual que la concentración analítica de la base, C_B.

Realizando el análisis de concentraciones al equilibrio y utilizando la reacción de disociación total se tiene:



donde

$$\alpha C_B = [Ac^-] \quad (2.11)$$

de manera que la expresión de la constante de disociación total queda como:

$$K_B = \frac{[Ac^-]^2}{C_B - [Ac^-]} \quad (2.12)$$

como la base es débil en ácido acético, C_B >> [Ac⁻]:

$$K_B = \frac{[Ac^-]^2}{C_B} \quad (2.13)$$

despejando [Ac⁻]:

$$[Ac^-] = \sqrt{C_B K_B} \quad (2.14)$$

De la autoprotólisis del ácido acético se tiene:



cuya constante de equilibrio (*constante de autoprotólisis* K_s) viene dada por:

$$K_s = [H_2Ac^+] [Ac^-] \quad (2.16)$$

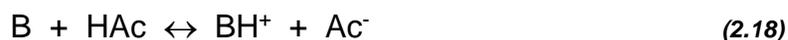
Despejando $[Ac^-]$ de 2.16, sustituyendo en 2.14 y reorganizando se obtiene:

$$[H_2Ac^+] = \frac{K_s}{\sqrt{C_B K_B}} \quad (2.17)$$

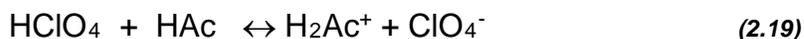
donde finalmente de (14) se obtiene el pH (sabiendo que $pH = -\log[H_2Ac^+]$) de una solución de B en ácido acético.

2.2.2 $[H_2Ac^+]$ en soluciones de base y su perclorato. Sistema B/HClO₄/HAc

Antes del punto de equivalencia, los equilibrios de disociación total a considerar y sus respectivas expresiones para la constante de equilibrio son los siguientes:



cuya expresión para la constante esta dada por 2.8,



$$K_{HClO_4} = \frac{[H_2Ac^+][ClO_4^-]}{C_{HClO_4}} \quad (2.20)$$

donde

$$C_{HClO_4} = [HClO_4] + [H_2Ac^+ \dots ClO_4^-] \quad (2.21)$$



$$K_{BHClO_4} = \frac{[BH^+][ClO_4^-]}{C_{BHClO_4}} \quad (2.23)$$

donde

$$C_{BHClO_4} = [BHClO_4] + [BH^+ \dots ClO_4^-] \quad (2.24)$$

Sin embargo, el equilibrio importante en la presencia de BHClO₄ es la siguiente reacción de formación:



$$K_f^{BHClO_4} = \frac{C_{BHClO_4}}{C_B C_{HClO_4}} \quad (2.26)$$

Utilizando la ley de Hess para obtener $K_f^{\text{HClO}_4}$ a partir de 2.8, 2.16, 2.20 y 2.23 se obtiene la siguiente expresión:

$$K_f^{\text{BHClO}_4} = \frac{K_B K_{\text{HClO}_4}}{K_{\text{BHClO}_4} K_s} \quad (2.27)$$

Ahora, del principio de electroneutralidad se tiene:



Despejando $[\text{Ac}^-]$ de 2.16 y sustituyendo en 2.8:

$$[\text{BH}^+] = \frac{K_B C_B [\text{H}_2\text{Ac}^+]}{K_s} \quad (2.29)$$

sustituyendo 2.29 en 2.23:

$$K_{\text{BHClO}_4} = \frac{[\text{H}_2\text{Ac}^+] K_B C_B [\text{ClO}_4^-]}{C_{\text{BHClO}_4} K_s} \quad (2.30)$$

Despejando de 2.30 $[\text{ClO}_4^-]$, $[\text{Ac}^-]$ de 2.16, sustituyendo estas expresiones junto con 2.29 en 2.28 y reorganizando se obtiene:

$$[\text{H}_2\text{Ac}^+] = \left(\frac{K_s \left(1 + \frac{C_{\text{BHClO}_4} K_{\text{BHClO}_4}}{K_B C_B} \right)^{\frac{1}{2}}}{\left(\frac{K_B C_B}{K_s} + 1 \right)} \right) \quad (2.31)$$

A menos que la base a titular sea tan débil que no pudiera ser titulada en ácido acético glacial, se cumple que:

$$\frac{K_B C_B}{K_s} \ll 1 \quad (2.32)$$

Considerando esto para 2.31 y reorganizando una vez más, se obtiene:

$$\boxed{[\text{H}_2\text{Ac}^+] = \frac{K_s [K_B C_B + K_{\text{BHClO}_4} C_{\text{BHClO}_4}]}{K_B C_B}} \quad (2.33)$$

la cual es la expresión que describe los cambios de pH antes de alcanzar el punto de equivalencia.

En general, es suficiente despreciar la disociación de la base, la de la sal, y la solvólisis de la sal respecto a las concentraciones totales, y asumir que C_B y C_{BHClO_4} representan las cantidades estequiométricas, es decir, asumir que la reacción 2.25 es bastante cuantitativa.

2.2.3 $[\text{H}_2\text{Ac}^+]$ en soluciones de la sal pura (punto de equivalencia). Sistema $\text{BHClO}_4/\text{HAc}$

Dado que en este punto para la mayoría de las bases se cumple que $K_B C_B \ll K_{\text{BHClO}_4} C_{\text{BHClO}_4}$, considerando esto en la ecuación 2.31 se tiene:

$$[\text{H}_2\text{Ac}^+] = \left(\frac{K_s^2 K_{\text{BHClO}_4} C_{\text{BHClO}_4}}{K_B^2 C_B^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.34)$$

Despreciando la disociación de las especies en solución $C_B = C_{\text{HClO}_4}$, sustituyendo esto en 2.27, despejando C_B^2 y sustituyendo en 2.34:

$$\boxed{[\text{H}_2\text{Ac}^+] = \left(\frac{K_s K_{\text{HClO}_4}}{K_B} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.35)$$

que nos describe el pH en el punto de equivalencia. Es importante observar que según 2.35 el pH en el punto de equivalencia es independiente de las concentraciones de base y ácido.

2.2.4 $[\text{H}_2\text{Ac}^+]$ en mezclas de sal y ácido perclórico en exceso. Sistema $\text{HClO}_4/\text{BHClO}_4/\text{HAc}$.

Después de alcanzado el punto de equivalencia, es conveniente expresar $[\text{H}_2\text{Ac}^+]$ en términos de C_{HClO_4} y C_{BHClO_4} .

Despejando C_B de 2.26 y sustituyendo en la expresión resultante la ecuación 2.27, se obtiene:

$$C_B = \frac{K_s K_{\text{BHClO}_4} C_{\text{BHClO}_4}}{K_{\text{HClO}_4} K_B C_{\text{HClO}_4}} \quad (2.36)$$

Sustituyendo 2.36 en 2.31 y reduciendo:

$$[H_2Ac^+] = \left(\frac{K_s + K_{HClO_4} C_{HClO_4}}{1 + \left(\frac{K_{BHClO_4} C_{BHClO_4}}{K_{HClO_4} C_{HClO_4}} \right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.37)$$

Cuando se tiene suficiente ácido en exceso en el sistema $K_{HClO_4} C_{HClO_4} \gg K_s$, por lo que 2.37 se puede simplificar a:

$$[H_2Ac^+] = \frac{K_{HClO_4} C_{HClO_4}}{\left(K_{HClO_4} C_{HClO_4} + K_{BHClO_4} C_{BHClO_4} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.38)$$

En la vecindad del punto de equivalencia, si $K_{BHClO_4} \gg K_{HClO_4}$ la ecuación 2.38 queda como:

$$[H_2Ac^+] = \frac{K_{HClO_4} C_{HClO_4}}{\left(K_{BHClO_4} C_{BHClO_4} \right)^{\frac{1}{2}}} \quad (2.39)$$

2.3 CONSIDERACIONES SOBRE LA ACTIVIDAD Y LA CONCENTRACIÓN.

En sus primeras investigaciones, Kolthoff y Bruckenstein consideran la aproximación de usar las concentraciones de las especies en ácido acético glacial ya que tendrían prácticamente la misma magnitud que las actividades de estas mismas; basando su justificación en el hecho de que el ácido acético tiene baja constante dieléctrica (6.13) y de que los electrolitos más fuertes en este solvente tiene constantes de disociación global de entre 10^{-5} y $10^{-4.5}$. Reportan que su trabajo se realiza a fuerzas iónicas por debajo de $1 E^{-5}$; consideran entonces la ley limite de Debye-Hückel para este medio que reportan como:

$$-\log \gamma = 22.8 |z^2| (I_M)^{1/2} \quad (2.40)$$

donde γ corresponde al coeficiente de actividad en la escala de concentraciones molares, I_M a la fuerza iónica (escala molar) y z la carga del ion; estiman que el coeficiente de actividad debe ser superior a 0.83.

Resulta interesante notar que a partir de estos resultados en muchas publicaciones se tome por hecho el sustituir la actividad por la concentración. En los artículos consultados muy pocos hacen una anotación o aclaración de porqué realizan esta aproximación (de hecho solo Barbosa y colaboradores además de Popovich); aunque son muy cuidadosos de usar concentraciones de analitos muy semejantes a las que usaron Kolthoff y Bruckenstein en sus experimentos.

Para corroborar qué tan factible es usar directamente concentraciones en nuestro trabajo, se calculan los coeficientes de actividad en el intervalo de fuerza iónica trabajado; para ello se usan las leyes límite y ampliada de Debye-Hückel así como de las titulaciones de calibración con acetato de sodio, cuya construcción e interpretación se describirán más adelante. Considerando la constante dieléctrica del ácido acético glacial (6.17 a 25°C) y la temperatura de trabajo (25°C) se replantean las ecuaciones de Debye-Hückel, obteniéndose para la ley límite:

$$\log y_{\pm} = -23.63 z_+ |z_-| (I_M)^{1/2} \quad (2.41)$$

y para la ley ampliada:

$$\log y_{\pm} = -23.63 z_+ |z_-| \frac{I_M^{1/2}}{1 + (1.2\alpha)(I_M^{1/2})} \quad (2.42)$$

donde α corresponde al diámetro iónico dado en Armstrongs.

Realizando los cálculos pertinentes, se tiene que para una valoración típica de acetato de sodio 0.0279 M con ácido perclórico 0.1 M, la fuerza iónica durante una titulación varía de 8.56 E-5 hasta 4.69 E-4; en la figura 2.1 se puede observar la desviación que implica considerar concentración en vez de actividad calculada con ambas leyes límite y ampliada.

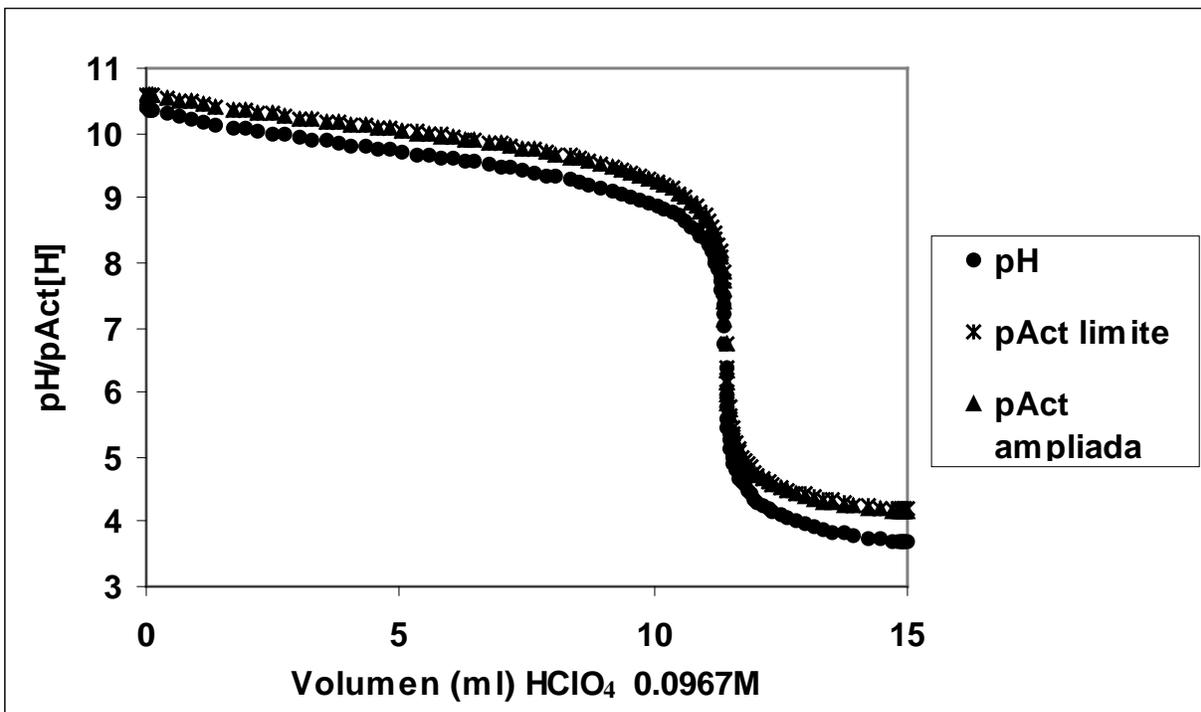


FIGURA 2.1. Comparación entre pH y pActH en una curva de valoración considerando las leyes límite y ampliada de Debye-Hückel.

Se observa que la variación en la actividad calculada usando ambas leyes es muy pequeña, por lo que sería suficiente para estas condiciones considerar la ley límite. Se observan desviaciones pH-pAct[H] de entre 0.219 y 0.512, como es de esperarse al incrementarse la fuerza iónica conforme avanza la valoración, el error pH-pact[H] también aumenta. Estos resultados nos sugieren la necesidad de considerar actividades en lugar de concentraciones para nuestros cálculos.

El mejor modo de corroborar que esta corrección a actividades es correcta consistiría en el cálculo de alguna variable termodinámica y comparar el valor obtenido con alguno reportado con anterioridad. Para esto, se usa el cálculo potenciométrico de la constante de disociación total del acetato de sodio. Por ahora no se entrará en detalles de cómo se realiza este cálculo, pues se discute ampliamente en posteriores capítulos, solo se mencionará que el valor calculado depende del potencial de celda medido respecto a la actividad (en su caso, concentración) de base considerada. En la tabla 2.1 se comparan los cálculos de la constante de basicidad para cuatro experimentos con soluciones de acetato de sodio 0.028 M, lo que corresponde a una fuerza iónica de 8.56×10^{-5} y un coeficiente de actividad según la ley ampliada de Debye-Hückel igual a 0.614; se comparan los valores experimentales obtenidos con el valor reportado por Kolthoff en sus determinaciones espectrofotométricas a una concentraciones de base cuya fuerza iónica era inferior a 1×10^{-5} , lo que correspondería a un coeficiente de actividad de 0.844.

TABLA 2.1 Comparación de las constantes de acetato de sodio calculadas considerando concentraciones y actividades.

	Experimento 1 pKb	Experimento 2 pKb	Experimento 3 pKb	Experimento 4 pKb
Kolthoff	6.58 ± 0.02			
Considerando concentraciones	6.59 ± 0.05	6.58 ± 0.04	6.59 ± 0.07	6.58 ± 0.05
Considerando actividades	6.11 ± 0.21	6.08 ± 0.03	6.11 ± 0.05	6.16 ± 0.07

Se encuentra que los valores de las constantes obtenidos considerando la concentración son más cercanos al reportado por Kolthoff que cuando se consideran actividades. Estos resultados nos sugieren que la consideración de actividades no es del todo adecuada, el porqué no está muy claro y no se encontraron antecedentes de la relación de concentraciones altas de analitos y el cálculo de sus coeficientes de actividad respectivos en ácido acético glacial. Puede pensarse, entonces, que las leyes de Debye-Hückel tal y como se consideran no describen adecuadamente lo que sucede en el sistema. Es interesante notar, además, que en las ecuaciones para medios acuosos el aumento en la fuerza iónica del medio causa un decrecimiento del coeficiente de actividad mucho menos pronunciado que si se considera un medio acético glacial, este comportamiento se muestra en la figura 2.2.

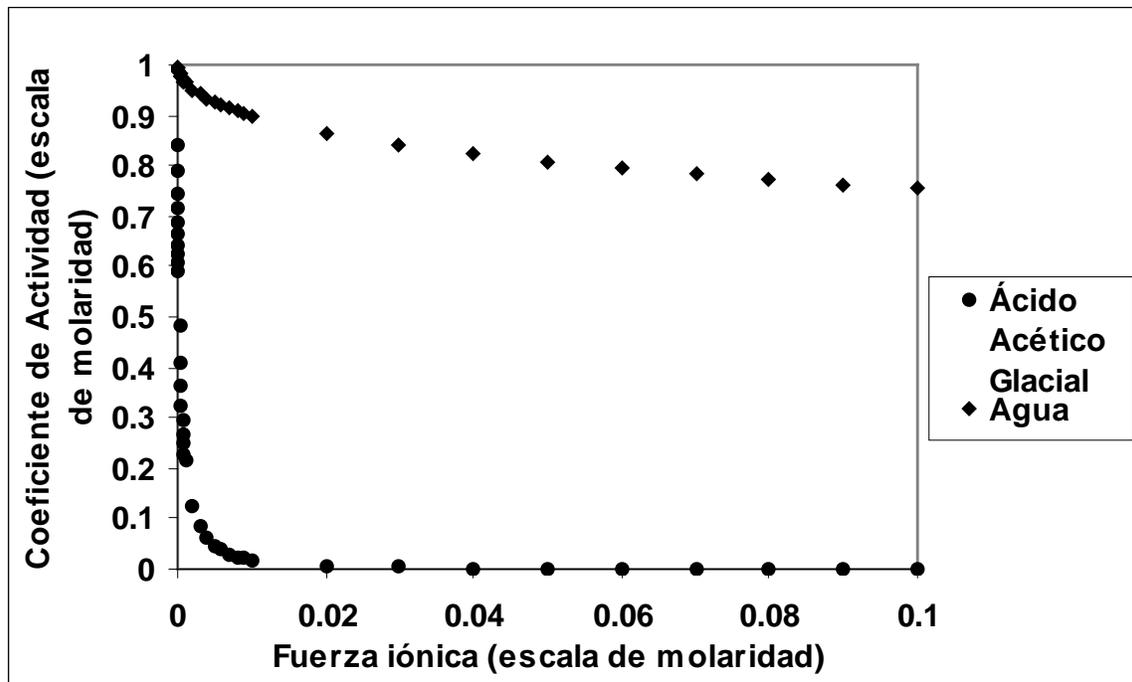


FIGURA 2.2. Gráfico coeficiente de actividad vs fuerza iónica considerando la ley ampliada de Debye-Hückel, se comparan resultados para medio acuoso y medio acético glacial.

El gráfico de la figura 2.2 muestra un comportamiento diferente al que se podría esperar entre un solvente con alta constante dieléctrica como el agua, y uno de baja constante como el ácido acético glacial. Los resultados mostrados en el gráfico para el ácido acético nos indicarían un cambio marcado en el valor de la constante de equilibrio conforme se aumenta la concentración, lo cual es cuestionable si se observan los datos encontrados por Kolthoff y Bruckenstein²⁴ para el cálculo potenciométrico del valor de la constante para el acetato de sodio a diferentes concentraciones, como se muestra en la tabla 2.2.

TABLA 2.2. Determinación de la constante de disociación total para el acetato de sodio a diferentes concentraciones de base realizado por Kolthoff y Bruckenstein.

Concentración NaAc	pK _{NaAc} ²⁴
0.0177	6.56
0.0496	6.59
0.0914	6.58
0.0974	6.55
0.192	6.56
0.394	6.62

Se debe recordar también, que las ecuaciones de Debye-Hückel solo consideran la presencia de iones en solución, y en el caso del ácido acético glacial como solvente la formación de pares iónicos está mucho más favorecida que la de iones libres; una corrección considerando la formación de estos pares iónicos en la ecuación de Debye-Hückel podría mejorar el modelo.

De esta manera considerando la discusión y los resultados anteriores, en adelante se decide utilizar para los cálculos de este trabajo las concentraciones en lugar de las actividades calculadas usando las leyes de Debye-Hückel.

2.4 PARTE EXPERIMENTAL.

2.4.1 INSTRUMENTACIÓN.

Para la medición de los potenciales se utilizó una celda compuesta por un sensor ISFET y un electrodo de referencia comercial de calomelanos saturado especial para funcionar en medio acético. Los sensores ISFET usados fueron proporcionados por el Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona, España. Las lecturas de potencial fueron registradas en un multímetro Phillips conectado a un ISFETmetro construido en el Centro de Investigaciones Avanzadas del Instituto Politécnico Nacional en México. Para las operaciones, cálculos y construcción de los gráficos se usa el programa de hojas de cálculo Excell de Microsoft.

2.4.2 REACTIVOS Y SOLUCIONES.

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico. Se destila el ácido acético glacial encontrando una cantidad de agua menor al 0.005% por el método de Karl-Fisher. Se usa ácido perclórico al 72% para preparar una solución 0.1M en ácido acético glacial según recomienda Fritz²², se añade la cantidad suficiente de ácido perclórico para preparar 500 ml de solución a 150 ml de ácido acético, se mezcla para después agregar 10 ml de anhídrido acético y se afora la solución, se deja reposar por 24 horas. El anhídrido acético reacciona con el agua para formar ácido acético. Posteriormente se usa tri-hidroximetilaminometano (TRIS) para estandarizar la solución. Se usa esta misma base además de piridina para las determinaciones cuantitativas; para el estudio de los tiempos de respuesta se usa acetato de sodio 0.0279 M. Las titulaciones se realizan en un vaso adecuado para termostatación.

2.4.3 PROCEDIMIENTO

Para realizar el estudio de los tiempos de respuesta, deriva y reproducibilidad, se realizan titulaciones de acetato de sodio 0.0279 M con ácido perclórico previamente estandarizado. Se hace el seguimiento del cambio de potencial antes y durante el experimento respecto al tiempo y así determinar los tiempos óptimos de respuesta del sensor. La reproducibilidad se determina comparando el potencial de varias muestras de esta base a la concentración ya planteada. Para las determinaciones cuantitativas se realizan titulaciones potenciométricas de muestras de TRIS y piridina, posteriormente se determina el punto de equivalencia mediante el método de Gran y se realiza la estadística correspondiente.

2.5 ESTUDIOS DE TIEMPOS DE ESTABILIZACIÓN, TIEMPOS DE RESPUESTA, DERIVA Y REPRODUCIBILIDAD.

Se estudia la respuesta de dos diferentes ISFET (47 y 50), se usan los resultados para las titulaciones potenciométricas de acetato de sodio 0.0279 M con ácido perclórico 0.0976 M en ácido acético glacial. Antes de realizar los experimentos, es necesario encontrar el tiempo de respuesta y deriva del sensor para así asegurarse de obtener resultados analíticos confiables y verdaderos. Para encontrar el tiempo de estabilización de la lectura de los ISFET en ácido acético glacial, se realizan estudios donde se registra el potencial medido en ácido acético glacial puro contra el tiempo. En la figura 2.3 se presenta una de las curvas representativas para estos experimentos.

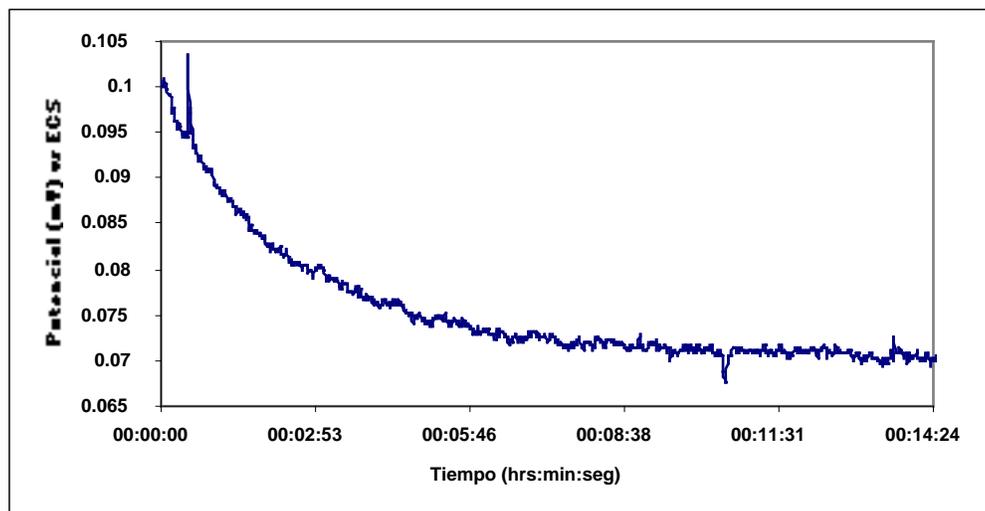


FIGURA 2.3. Gráfico de tiempo vs potencial medido para encontrar el tiempo necesario para la estabilización del ISFET en ácido acético glacial.

De los experimentos realizados, se encuentra que el tiempo de estabilización fluctúa entre 5 minutos y 7 minutos para los ISFET estudiados, por lo que para asegurar respuestas fidedignas del sensor al inicio de los experimentos se elige utilizar un tiempo de estabilización de 10 minutos.

Para encontrar el tiempo de estabilización después de realizar las adiciones de titulante durante los experimentos de titulación, se realiza el seguimiento de algunos experimentos de titulación monitoreando el cambio del potencial con el tiempo. En la figura 2.4 se presenta un gráfico representativo de los experimentos realizados.

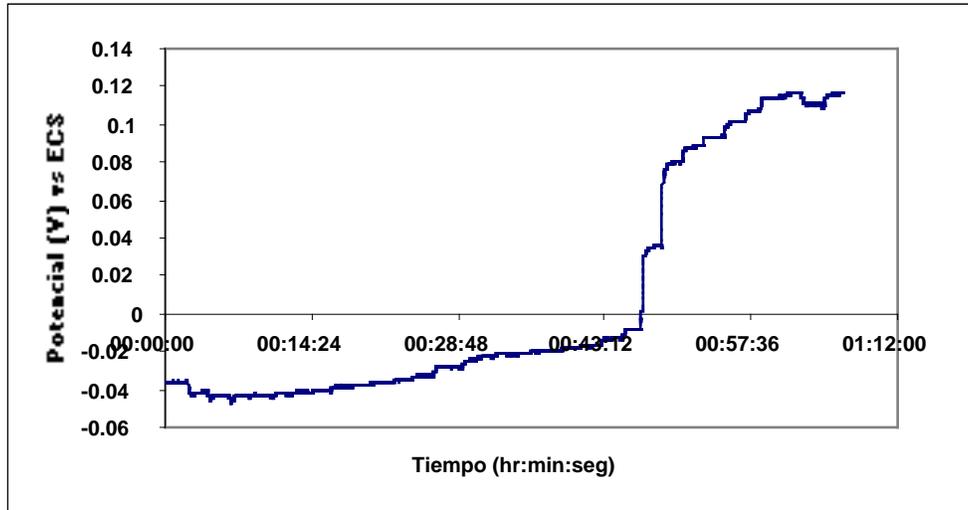


FIGURA 2.4. Seguimiento de un experimento de titulación monitoreando potencial registrado vs tiempo.

Para poder apreciar con claridad los tiempos de respuesta, se analiza una parte de la curva total, esta se presenta en la figura 2.5.

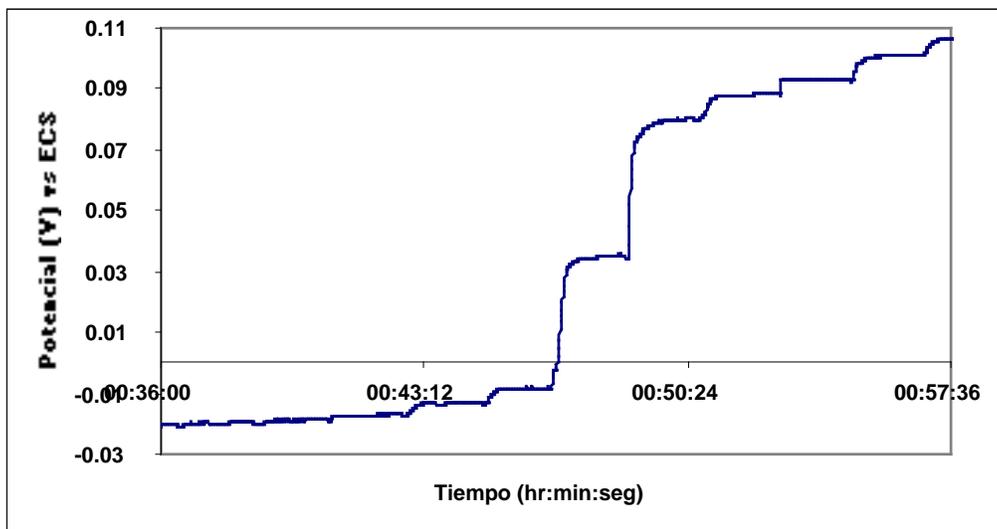


FIGURA 2.5. Vista de una porción ampliada del gráfico de la figura 2.4.

Los resultados del análisis estadístico de los experimentos realizados nos reportan tiempos de respuesta que fluctúan entre los 50 y los 70 segundos, para los experimentos que se realizan se decide esperar un tiempo de un minuto y medio antes de registrar el potencial medido después de la adición de titulante. De este mismo análisis se puede encontrar la deriva que presenta el sensor, después de cada adición se analiza como cambia el potencial con el tiempo al haberse estabilizado la respuesta. Generalmente el cambio de potencial con el tiempo es constante y obedece una tendencia lineal, realizando entonces el cálculo de la pendiente de los datos recabados se encuentran derivas que varían entre 0.18 a 1.4 mV/minuto. Estos resultados nos indican que en los experimentos que requieren de tiempos largos para finalizar se requiere tomar en cuenta la deriva de los sensores ISFET, en el caso particular de

nuestros experimentos el tiempo de duración promedio de cada valoración es de 5 horas, por lo que antes de cada experimento se mide la deriva del sensor ISFET y se corrigen los resultados potenciométricos obtenidos respecto al tiempo transcurrido.

La reproducibilidad de los sensores ISFET se puede determinar realizando diferentes mediciones de una solución cuya concentración es conocida y se mantiene constante. Según la estadística, la reproducibilidad está representada por el grado de dispersión, es decir, por la desviación estándar. En la tabla 2.3 se presentan la reproducibilidad encontrada en diferentes ISFET como la desviación estándar relativa de las mediciones realizadas y en la figura 2.6 tres diferentes experimentos de titulación a las mismas condiciones para un ISFET.

TABLA 2.3. Reproducibilidad de diferentes experimentos para los ISFET 47 y 50.

	Reproducibilidad ISFET 47	Reproducibilidad ISFET 50
Experimento 1	3.61%	3.21%
Experimento 2	5.29 %	8.58 %
Experimento 3	10.96 %	12.32 %

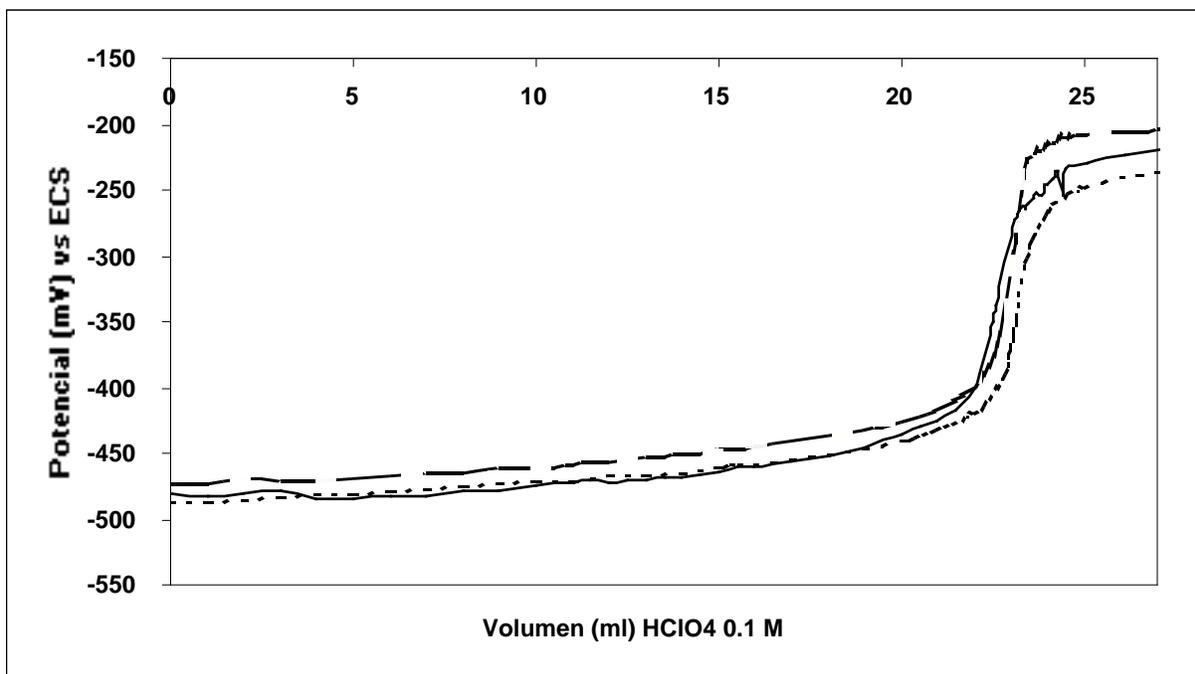


FIGURA 2.6. Tres experimentos de titulación en ácido acético glacial seguidos por un sensor ISFET.

En la tabla 2.3 se encuentran que conforme se utilizan los sensores ISFET, se pierde reproducibilidad, esto puede deberse a que el medio acético glacial afecta paulatinamente la superficie de la membrana de nitruro de silicio. Ya que estos experimentos constaron de cinco mediciones diferentes en soluciones de ácido acético glacial, los resultados sugerirían la necesidad de renovar la membrana sensora después de diez experimentos consecutivos. La membrana de nitruro de silicio se renueva fácilmente sumergiendo la misma por unos cuantos segundos en una solución

de ácido flurohídrico 0.01 M. Al renovar la superficie del ISFET 47 y realizar una serie más de experimentos con 5 mediciones, la reproducibilidad encontrada fue de 3.78% por lo que se confirma que se obtienen respuestas más reproducibles con un ISFET con membrana recién renovada.

2.6 DETERMINACIONES CUANTITATIVAS DE BASES EN MEDIO ACÉTICO GLACIAL USANDO SENSORES ESI E ISFET.

Con el fin de determinar la utilidad de los sensores ISFET para realizar cálculos cuantitativos de analitos en solución de ácido acético glacial (necesario, por ejemplo, para la estandarización de un titulante), se realiza el análisis cuantitativo de una serie de soluciones de diferentes bases titulándolas con ácido perclórico y aplicando el análisis de Gran para determinar el punto de equivalencia, donde el número de moles de ácido agregado han neutralizado en su totalidad los moles presentes la inicio de base. En las siguientes tablas se reportan los resultados del análisis cuantitativo y estadístico para diferentes experimentos con diversas bases, se compara la respuesta de un electrodo convencional de membrana de vidrio con la de los ISFET utilizados. En primer lugar se presentan los resultados cuantitativos para la titulación de 5 diferentes soluciones de TRIS aproximadamente 0.1 M en ácido acético glacial con ácido perclórico 0.0996 M; los resultados se presentan en la tabla 8.

TABLA 2.4. Resultados cuantitativos para las titulaciones de diferentes soluciones de TRIS aprox. 0.1 M con ácido perclórico 0.0996 M.

Electrodo de vidrio	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
Volumen (ml) en el punto de equiv. (Gran)	20.175	19.887	19.883	19.713	19.859
Concentración molar de la base determinada	0.1005	0.0990	0.0990	0.0982	0.0989
Masa (g) de la base determinada	0.2434	0.2399	0.2398	0.2378	0.2396
ISFET 47					
Volumen (ml) en el punto de equiv. (Gran)	20.171	19.883	19.882	19.701	19.869
Concentración molar de la base determinada	0.1004	0.0990	0.0990	0.0981	0.0989
Masa (g) de la base determinada	0.2433	0.2399	0.2399	0.2377	0.2397

Se aplica el análisis estadístico de distribución t por parejas y de dos colas a un nivel de significación del 5% para comprobar si los resultados cuantitativos encontrados en forma de la masa de base determinada con el electrodo de vidrio difieren significativamente respecto a los obtenidos con el sensor ISFET. La media encontrada para ambos sensores resulta ser la misma: 0.2401 ± 0.0009 , el coeficiente t calculado

es de 2.48×10^{-13} , muy por debajo del valor crítico para un sistema con cuatro grados de libertad que es 2.776, por lo que no existen diferencias significativas entre los resultados encontrados con ambos sensores.

Del mismo modo que para la solución de TRIS, se realiza el análisis cuantitativo para piridina. Se realizan diferentes titulaciones de piridina aproximadamente 0.04 M con ácido perclórico 0.0996 M, los resultados encontrados con el electrodo de vidrio y con dos diferentes ISFET se muestran en la tabla 2.5.

TABLA 2.5. Resultados cuantitativos para las titulaciones de diferentes soluciones de piridina aprox. 0.04 M con ácido perclórico 0.0996 M.

Electrodo de vidrio	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
Volumen (ml) en el punto de equiv. (Gran)	17.800	17.520	17.866	17.465	17.540
Concentración molar de la base determinada	0.0445	0.0438	0.0447	0.0437	0.0439
Masa (g) de la base determinada	0.1408	0.1385	0.1413	0.1381	0.1387
ISFET 47					
Volumen (ml) en el punto de equiv. (Gran)	17.802	17.500	No usado	17.469	17.526
Concentración molar de la base determinada	0.0445	0.0437	No usado	0.0437	0.0438
Masa (g) de la base determinada	0.1408	0.1384	No usado	0.1382	0.1386
ISFET 50					
Volumen (ml) en el punto de equiv. (Gran)	17.742	No usado	17.904	17.457	17.535
Concentración molar de la base determinada	0.0443	No usado	0.0447	0.0436	0.0438
Masa (g) de la base determinada	0.1403	No usado	0.1416	0.1380	0.1387

Con estos resultados se realiza el análisis estadístico para determinar si existe una diferencia significativa en la precisión entre los resultados obtenidos con los tres tipos de sensores; para esto es útil en análisis de varianzas (ANOVA) de un factor que nos ayuda a determinar diferencias significativas para más de dos medias a comparar. En la tabla 2.6 se presentan los resultados del ANOVA para los datos de masa de base determinada reportados en la tabla 2.5.

TABLA 2.6. Resultados del ANOVA de un factor para los resultados cuantitativos encontrados por el electrodo de vidrio, el ISFET 47 y el ISFET 50.

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Media de la masa calculada	Valor crítico para F
Entre grupos	1.085 E-06	2	5.425E-07	0.293		4.256
Dentro de los grupos	1.664 E-05	9	1.849E-06			
Electrodo de vidrio					0.1390 ± 0.0012	
ISFET 47					0.1390 ± 0.0012	
ISFET 50					0.1397 ± 0.0008	

Los resultados obtenidos por el ANOVA nos demuestran que no existe una diferencia significativa de los resultados obtenidos con los tres sensores para la determinación cuantitativa de la amina estudiada, por lo que queda de manifiesto el funcionamiento de los sensores ISFET en análisis cuantitativos en medio acético glacial.

2.7 CONCLUSIONES.

Se han planteado las principales características del ácido acético glacial como solvente y las diferencias con el agua que hacen que la química ácido-base sea distinta de un medio a otro. Se determina que experimentalmente se tiene acceso sólo al cálculo de las constantes de disociación total de las especies disueltas en ácido acético glacial. Se plantea la metodología potenciométrica para la titulación de bases con ácido perclórico en medio acético glacial, por lo que se realiza el análisis teórico cuantitativo de estas titulaciones en sus diversas etapas desarrollando las ecuaciones propuestas por Kolthoff y Bruckenstein.

Usando esta técnica analítica se determinan algunas características del ISFET en cuanto a su funcionamiento en el medio acético glacial, se determinó que el tiempo que tarda en estabilizarse el sensor ISFET en el solvente puro fluctúa entre los 5 y 7 minutos, por lo que se decide considerar para los experimentos 10 minutos de estabilización. Durante el seguimiento del cambio de potencial respecto al tiempo durante los experimentos de titulación, se determina un tiempo de respuesta de entre 50 y 70 segundos al cambiar las condiciones del sistema, mientras que la deriva encontrada depende del sensor que se utilice y puede ir de 0.18 a 1.4 mV/minuto. Estos resultados nos sugieren que el sensor ISFET tiene un comportamiento satisfactorio en cuanto al tiempo de experimentación. Aún con esto, la reproducibilidad del ISFET parece disminuir conforme se utiliza en el medio acético glacial.

Se demuestra la utilidad de los sensores ISFET para la determinación cuantitativa de TRIS y piridina en el medio acético glacial, ya que el análisis estadístico de las curvas potenciométricas experimentales y de los resultados de la aplicación del método de Gran para la determinación del punto de equivalencia, nos indica que no existen diferencias significativas entre los resultados cuantitativos obtenidos con el ESI de membrana de vidrio y los diversos ISFET utilizados.

CAPÍTULO 3

**CARACTERÍSTICAS TERMODINÁMICAS DE LOS ESI E ISFET
EN MEDIO ACÉTICO GLACIAL, MÉTODO DE CALIBRACIÓN
DEL SISTEMA POTENCIOMÉTRICO USADO.**

3.1 ANTECEDENTES.

Siendo el ácido acético glacial un solvente de baja constante dieléctrica y por tanto de una alta resistencia, la capacidad amortiguadora en este medio es pobre y la calibración de los sensores potenciométricos por el método normal para solventes de alta constante dieléctrica, como el agua o el metanol, resulta en datos poco precisos.

En los trabajos realizados por Kolthoff y Bruckenstein^{11,20} para el estudio potenciométrico de constantes de estabilidad y titulaciones en ácido acético glacial se usa un electrodo selectivo a base de cloroanil y tetraclorohidroquinona y un electrodo de calomel modificado; los valores reportados para las constantes de basicidad fueron comparados con los obtenidos por estos mismos investigadores en estudios espectrofotométricos²⁴. Para calibrar el sensor, Kolthoff y Bruckenstein¹¹ se basan en el dato espectrofotométrico encontrado de la constante de acidez del ácido clorhídrico y en la consideración de que el potencial de unión líquida se mantiene constante. Determinan la relación:

$$E_{\text{HX}} = E_{\text{HX}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln K_{\text{HX}} + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{HX}} \quad (3.1)$$

donde E_{HX} es el potencial medido del ácido clorhídrico, E_{HX}° es el potencial estándar del sistema potenciométrico, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura, F es la constante de Faraday, K_{HX} es la constante de disociación global del ácido clorhídrico y C_{HX} es la concentración del mismo; es fácil obtener E_{HX}° conociendo los datos faltantes.

En algunos primeros intentos se considera calibrar el sistema electroquímico en medio acético glacial de manera similar a como se realiza en medio acuoso usando patrones de pH conocido. Sin embargo, los intentos por preparar patrones en medio acético glacial resultaron en datos poco precisos y confiables debido al bajo poder disociante del medio. Considerando este problema, algunos sugirieron realizar varias mediciones de ácido acético glacial puro, y sobre la base de los datos obtenidos se obtiene un potencial medio que se relaciona mediante la ecuación de Nernst con el pH neutro del solvente puro, que corresponde a 7.23, de este modo se calcula el potencial estándar del sistema.

Años después se comienzan a considerar otros métodos de calibración alternativos. En 1953, Biedermann²⁵ desarrolla otro método para la calibración de sistemas potenciométricos alternativo al uso de patrones. En 1976 Kolling²⁶ utiliza por primera vez este método de calibración para sistemas cuyo solvente es ácido acético glacial.

3.2 CONSIDERACIONES DEL MÉTODO DE CALIBRACIÓN USANDO PATRONES DE pH.

Se sabe que el potencial registrado en una celda electroquímica integrada por el ESI de membrana de vidrio y el electrodo de referencia, viene dado por la contribución de otros potenciales generados en el sistema:

$$E_{\text{obs}} = E_{\text{ref}} - E_{\text{ESI}} + E_j \quad (3.2)$$

donde E_{obs} corresponde al potencial registrado por la celda, E_{ref} es el potencial del electrodo de referencia, E_{ESI} es el potencial registrado por el electrodo de vidrio y E_j corresponde al potencial de unión líquida. El potencial del electrodo de vidrio viene descrito por la ecuación de nernst:

$$E_{\text{ESI}} = A - 0.0591 \text{ pH} \quad (3.3)$$

donde A corresponde a la contribución de otros potenciales generados en el seno del electrodo de membrana de vidrio que se mantienen constantes. Combinando las ecuaciones 3.2 y 3.3 y despejando el pH se obtiene la expresión:

$$\text{pH} = \frac{E_{\text{obs}} - (E_{\text{ref}} + E_j - A)}{0.0591} \quad (3.4)$$

Si se dispone de patrones de pH altamente precisos, se puede conocer el término constante ($E_{\text{ref}} + E_j - A$) registrando el potencial observado al pH del patrón utilizado, con esto queda calibrado nuestro sistema potenciométrico.

Es claro que el uso de este método de calibración involucra ciertas consideraciones, como el hecho de considerar que la parte constante de la ecuación 3.4 no presenta cambios en su magnitud al reemplazar el patrón por la solución problema a estudiar. Esto último viene muy relacionado al hecho de considerar que el potencial de unión líquida se mantiene invariante en las diferentes soluciones estudiadas.

3.3 MÉTODO DE CALIBRACIÓN DE BIEDERMANN Y SILLEN APLICADO A MEDIO ACÉTICO GLACIAL

Según la ecuación de Nernst, la relación entre el potencial de celda E y la actividad del ion H_2Ac^+ está dada por:

$$E = E^\circ_a + j_a [\text{H}_2\text{Ac}^+] - j_b [\text{Ac}^-] - g\text{pH}_{\text{H}_2\text{Ac}^+} \quad (3.5)$$

donde E°_a corresponde al potencial estándar en medio ácido, g a la constante de Nernst cuyo valor a 25°C es 59.16, y E_j es el potencial de unión líquida que estará dado por:

$$E_j = j_a [\text{H}_2\text{Ac}^+] - j_b [\text{Ac}^-] \quad (3.6)$$

donde j_a y j_b son constantes de proporcionalidad respecto a $[H_2Ac^+]$ y a $[Ac^-]$.

Por otro lado, la relación entre el potencial de celda E y la actividad del ion Ac^- viene dada por:

$$E = E^{\circ}_b + E_j - gpAc^- \quad (3.7)$$

donde E°_b es el potencial estándar en medio básico.

Si se está en un medio lo suficientemente básico, como lo sería la primera parte de una valoración de una base fuerte con un ácido fuerte, de la ecuación 3.6 podemos desprejear $j_a [H_2Ac^+]$, por lo que la ecuación 3.7 toma la forma:

$$E = E^{\circ}_b - j_b [Ac^-] - gpAc^- \quad (3.8)$$

reordenando se obtiene:

$$E - gpAc^- = E^{\circ}_b - j_b [Ac^-] \quad (3.9)$$

La representación gráfica de $E - gpAc^-$ contra $[Ac^-]$ en 3.9 nos proporcionaría los valores de E°_b y de j_b en términos de la ordenada al origen y la pendiente de la recta respectivamente.

De forma análoga, en medio ácido se puede desprejear $j_b [Ac^-]$ de 3.6 y reorganizando 3.5 se obtiene:

$$E + gpH_2Ac^+ = E^{\circ}_a + j_a [H_2Ac^+] \quad (3.10)$$

de donde se puede obtener los valores de E°_a y j_a . En una titulación ácido base las concentraciones de los iones H_2Ac^+ y Ac^- se pueden calcular mediante las ecuaciones 2.17, 2.33, 2.35 Y 2.39.

Considerando que de la ecuación 2.16 se tiene que

$$pK_s = pH_2Ac^+ + pAc^- \quad (3.11)$$

y considerando 3.5 y 3.7 se puede demostrar que:

$$pK_s = (E^{\circ}_a - E^{\circ}_b)/g \quad (3.12)$$

la cual relaciona los potenciales estándar en medio ácido y básico con la constante de autoprotólisis del solvente.

Como ya se ha mencionado, el método de calibración anterior es el más utilizado para valoraciones en medio no acuoso, sin embargo, presenta limitaciones desde el punto de vista estadístico que en ninguno de los artículos consultados se discuten. Para realizar el ajuste de los datos a la mejor línea recta se usa el método de mínimos

cuadrados, el cual establece que si y es una función lineal de una variable independiente x , la posición más probable de una recta $y = a + bx$ es tal que la suma de los cuadrados de las desviaciones de todos los puntos (x_i, y_i) respecto de la línea es un mínimo; las desviaciones se miden en la dirección del eje y . Esto hace que se consideren los datos x libres de error (o errores insignificantes) y que el error en y debe ser independiente del valor de x . Con suficiente razón, en las ecuaciones 3.9 y 3.10 donde la variable dependiente correspondería a $E - \text{gpAc}^-$ y a $E + \text{gpH}_2\text{Ac}^+$ y la variable independiente a $[\text{Ac}^-]$ y a $[\text{H}_2\text{Ac}^+]$, se puede dudar de la independencia de esta última variable además de que el error en y depende en cierto modo del valor de x . Lo anterior hace sospechar sobre qué tan representativos son los datos obtenidos mediante el ajuste a las ecuaciones 3.9 y 3.10.

En las siguientes secciones se describen y comparan la calibración del sistema a un punto usando el potencial medido en ácido acético glacial puro, el método de Biedermann y Sillen usando el ajuste lineal a las ecuaciones 3.9 y 3.10 y el mismo método pero ajustando directamente los datos a la ecuación de Nernst. Esto último para verificar las consecuencias del cambio de variable en el método simplificado de Biedermann y Sillen.

3.4 PARTE EXPERIMENTAL.

3.4.1 INSTRUMENTACIÓN.

Para la medición de los potenciales se utilizó una celda compuesta por un electrodo de vidrio comercial para mediciones de pH en medio de ácido acético o en su caso un sensor tipo ISFET y un electrodo de referencia comercial de calomelanos saturado especial para funcionar en medio acético. Las lecturas de potencial fueron registradas en un multímetro Phillips y en un pHímetro Tacussel, en el caso del ISFET se registra la respuesta mediante el multímetro conectado a un ISFETmetro. Algunos de los experimentos se llevaron a cabo en un titulador automático Tacussel conectado a una bureta automática también Tacussel. Para las operaciones, cálculos y construcción de los gráficos se usan el programa de hojas de cálculo Excell de Microsoft y Mathematica de Wolfram Research. Los sensores ISFET usados fueron proporcionados por el Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona, España y el ISFETmetro por el Centro de Investigaciones Avanzadas del Instituto Politécnico Nacional en México D.F.

3.4.2 REACTIVOS Y SOLUCIONES.

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico. Se destila el ácido acético glacial encontrando una cantidad de agua menor al 0.005% por el método de Karl-Fisher. Se usa ácido perclórico al 72% para preparar una solución 0.1M en ácido acético glacial según recomienda Fritz¹⁵, se añade la cantidad suficiente de ácido perclórico para preparar 500 ml de solución a 150 ml de ácido acético, se mezcla para después agregar 10 ml de anhídrido acético y se afora la solución, se deja reposar por 24 horas. El anhídrido acético reacciona con el agua para formar ácido acético. Posteriormente se usa tri-hidroximetilaminometano (TRIS) para estandarizar la solución.

Se usa acetato de sodio previamente secado a 180°C por 24 horas para preparar la solución a valorar. La titulación se realiza en un vaso adecuado para termostatación. Para la calibración se usa acetato de sodio previamente secado en una estufa a 200°C por 24 hrs.

3.4.3 PROCEDIMIENTO.

Se realiza la titulación potenciométrica de 40 ml de una solución de acetato de sodio 2.79 E -2 M (patrón comunmente utilizado para calibrar celdas electroquímicas en ácido acético glacial) en ácido acético glacial con la solución de ácido perclórico manteniendo una temperatura de 25 ± 0.1 °C.

Con los puntos obtenidos experimentalmente se prueban las técnicas de calibración antes mencionadas: 1. Calibrar a un punto considerando el potencial medido por la celda electroquímica del ácido acético glacial puro; 2. Usando la simplificación de la ley de Nernst según el método de Biedermann y Sillen, se comprueba la sensibilidad del sensor al cambio del pH con respecto a los datos de la curva teórica de titulación, posteriormente para cada punto de la zona ácida o la zona básica se calculan $E + gpH_2Ac^+$ y $E - gpAc^-$ respectivamente y en base a las ecuaciones (35) y (36) se calculan los potenciales estándar tanto en la zona ácida como la básica (E°_a y E°_b) y las constantes de proporcionalidad del potencial de unión líquida (j_a y j_b). Con estos datos obtenidos, usando (31) y (33) se puede construir la curva experimental de titulación; 3. Considerar el mismo método pero sin simplificación ni rearrreglo, ajustando los datos experimentales a la ecuación de Nernst correspondiente.

3.5 RESULTADOS PARA LA CALIBRACIÓN DEL ESI.

Para cada caso, se muestra una de las curvas de titulación representativas para la calibración.

La curva de titulación potenciométrica obtenida con el electrodo comercial se muestra en la figura 3.1.

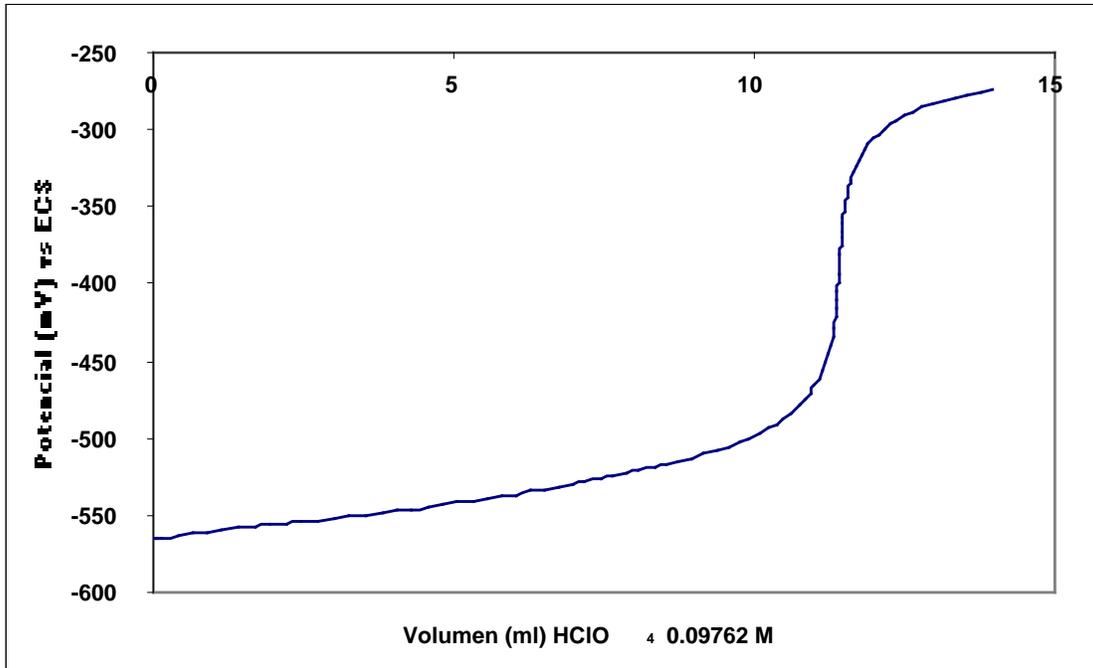


FIGURA 3.1. Curva potenciométrica de la titulación de acetato de sodio $2.79E^{-2}$ M con HClO_4 0.09762 M en medio acético glacial.

Con las condiciones experimentales y utilizando las ecuaciones 2.17, 2.33, 2.35 Y 2.39 se construye la curva de titulación teórica volumen de titulante vs pH. Sabiendo por la literatura que $\text{pK}_{\text{NaAc}}=6.58$ y que $\text{pK}_{\text{BHClO}_4}=5.48$, la curva obtenida se muestra en la figura 3.2.

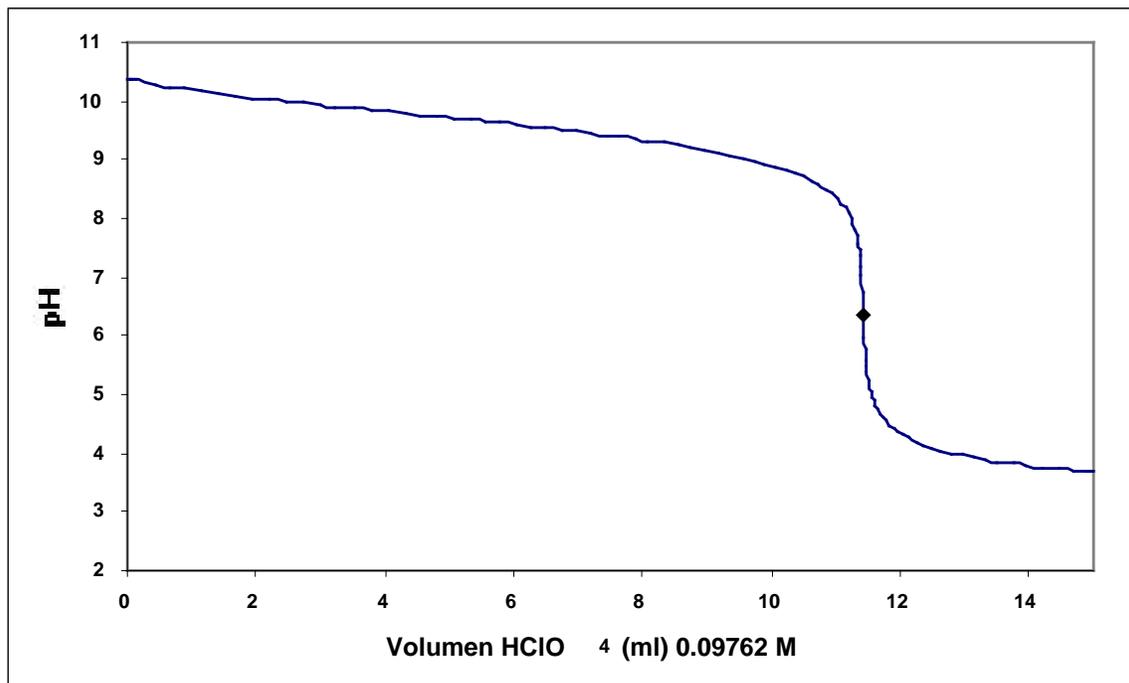


FIGURA 3.2. Curva teórica de la titulación de NaAc $2.79E^{-2}$ M con HClO_4 0.09762 M. Se puede apreciar la posición del punto de equivalencia.

3.5.1 CALIBRACIÓN A UN PUNTO CONSIDERANDO MUESTRAS DEL SOLVENTE PURO.

Se prueba ahora la primera técnica de calibración. Aquí se tiene que plantear algunos supuestos: la sensibilidad del sensor comercial es la ideal, es decir, 59.159 mV pues se trabaja a 25°C; el potencial de unión líquida es constante; nuestras mediciones son precisas y exactas. La forma más simple entonces de calibrar nuestro sistema electroquímico es usar la ecuación de Nernst rearrreglada:

$$E^0 = E + 0.059159 \text{volts } \text{pH}_2\text{Ac}^+ \quad (3.13)$$

En el caso del experimento discutido, el potencial medido en ácido acético puro (pH= 7.225) es -463.0 mV. Sustituyendo en la ecuación 3.13 se obtiene el potencial estándar del sistema: $E^0 = -34.29$ mV, Usando estos datos en la ecuación de Nernst se puede obtener el pH experimental de nuestro sistema, en la tabla que se muestra en el anexo 1.1 se presentan los resultados obtenidos para algunos puntos experimentales.

En la última columna de la tabla del anexo 1.1 se presenta la estimación de la desviación del valor de pH calculado comparado con el pH teórico, donde se observa que los resultados usando la calibración a un punto son poco exactos, presentándose diferencias del orden de 7×10^{-3} hasta 1.422, véase figura 3.3. En otros sistemas similares donde se probó esta técnica de calibración se encontraron, en algunos casos, variaciones de orden semejante, véase tabla 3.1:

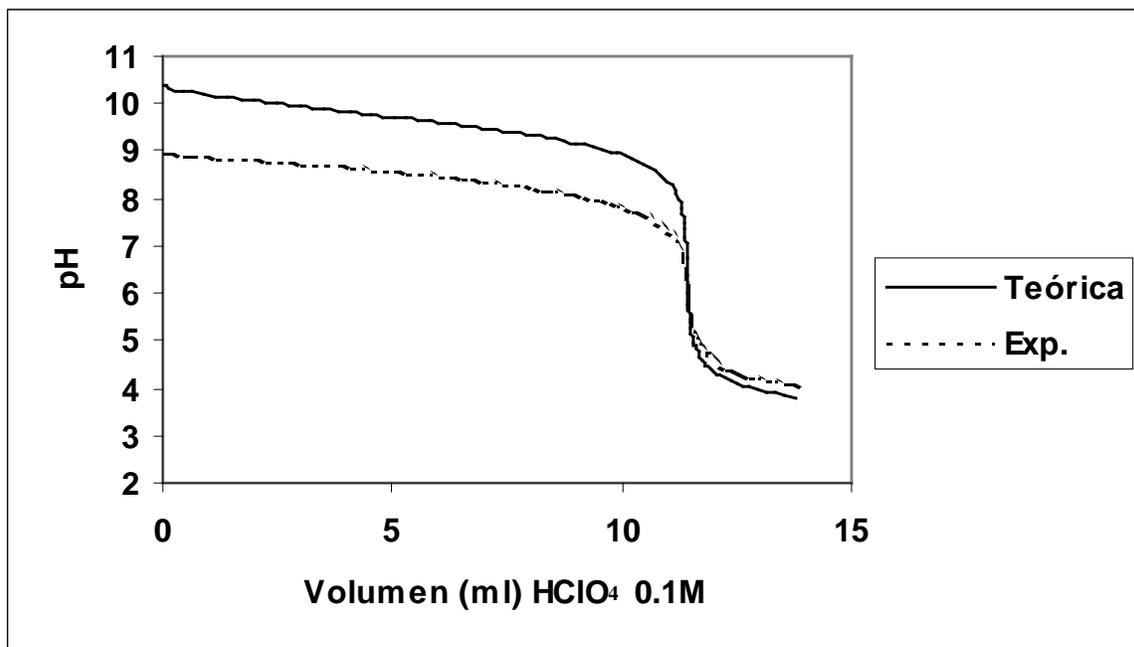


FIGURA 3.3. Comparación de las curvas pH vs volumen de titulante tanto teórico como experimental considerando calibración a un punto.

Tabla 3.1. Diferencias pH teórico vs pH experimental calibrando el sistema electroquímico con un punto.

Calibración	Diferencia máxima pH teórico vs pH experimental	Diferencia mínima pH teórico vs pH experimental
1	1.414	0.007
2	1.543	0.762
3	1.377	0.331
4	1.483	0.793

También se nota que los mayores errores se tienen en las zonas muy básicas y los menores en las ácidas. Los anteriores resultados nos muestran la poca exactitud y precisión de este método de calibración, comprobando así que varias (si no es que todas) las consideraciones planteadas al inicio no son del todo válidas. Dada la poca viabilidad encontrada para utilizar esta técnica queda totalmente descartada su utilización en este trabajo.

3.5.2 MÉTODO SIMPLIFICADO DE BIEDERMANN Y SILLEN. APROXIMACIÓN Y REARREGLO DE LA ECUACIÓN DE NERNST.

A comparación con el método discutido anteriormente, se usa la curva teórica construida para estimar la sensibilidad del dispositivo. En la figura 3.4, se muestra el gráfico de potencial contra pH teórico.

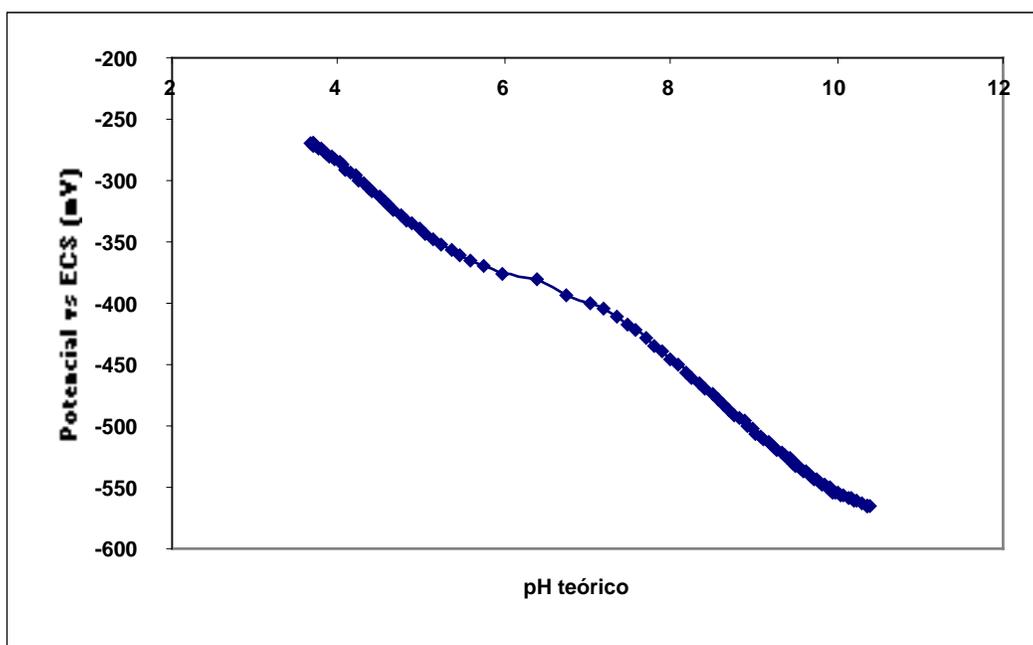


FIGURA 3.4. Gráfico Potencial experimental vs pH teórico. Con este se calcula la sensibilidad del sensor.

Realizando la regresión lineal a partir de los datos del potencial experimental y el pH teórico, se obtiene una sensibilidad (pendiente) para el sensor de 43.75 ± 0.31 mV por década con una correlación de 0.9972. Los figuras 3.5 y 3.6 muestran los gráficos $E - gpAc^-$ vs $[Ac^-]$ y $E + gp[H_2Ac^+]$ vs $[H_2Ac^+]$ que serán necesarios para calcular los potenciales estándar y de unión líquida. En ambos gráficos se puede observar un cambio progresivo en la tendencia lineal esperada.

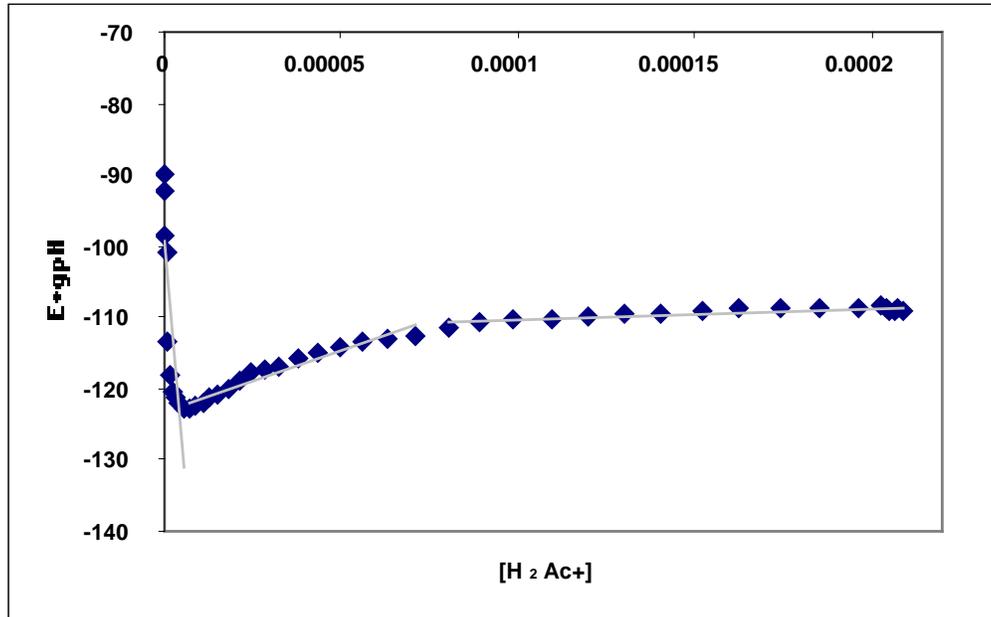


FIGURA 3.5. $E+gp[H_2Ac^+]$ vs $[H_2Ac^+]$

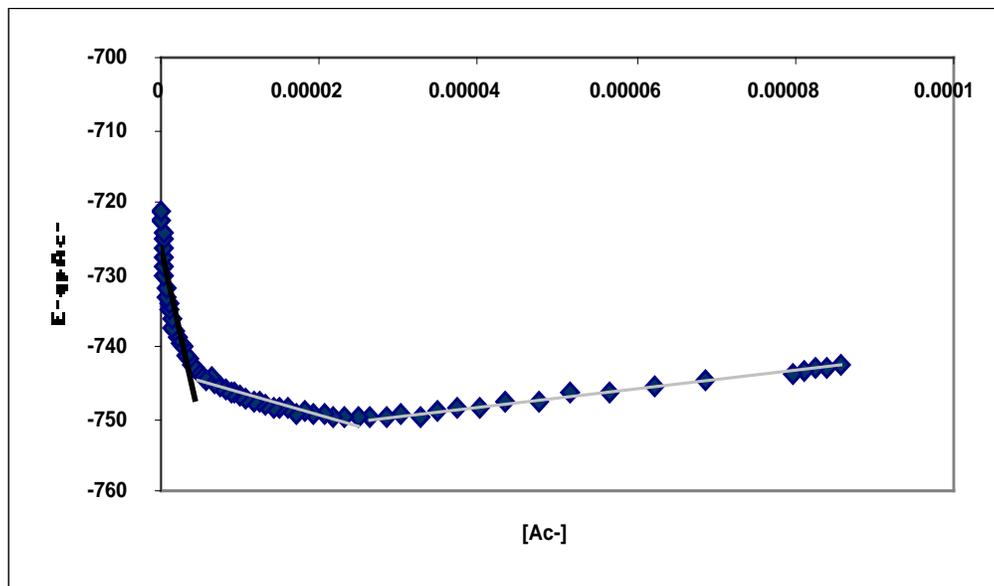


FIGURA 3.6. $E-gpAc^-$ vs $[Ac^-]$.

Resulta lógico pensar que conforme se acerca la zona de pH neutro, la simplificación que resulta en las ecuaciones 3.9 y 3.10 ya no es adecuada y la relación se desvía drásticamente de la linealidad. En las figuras 3.5 y 3.6 a las concentraciones más altas de $[H_2Ac^+]$ y $[Ac^-]$ se muestra la mejor línea a la que se ajustaron los datos para calcular los potenciales estándar. Sin embargo, si se quisiera construir la curva de pH experimental vs volumen de titulante los puntos fuera del ajuste lineal no podrían ser considerados. Aunque de una forma muy burda, se prueba seccionar la forma de los gráficos en las figuras 3.5 y 3.6 agrupando punto que se ajusten lo más posible a una

línea recta y ajustando de nuevo a las ecuaciones 3.9 y 3.10. En las figuras 3.5 y 3.6 se muestran las mejores líneas a las que se ajustaron los grupos de puntos.

Realizando los ajustes descritos y los cálculos pertinentes se obtienen los siguientes resultados para los parámetro de calibración:

Tabla 3.2. Valores encontrados para los parámetros buscados.

E° zona ácida (E°a) mV	-111.93 ± 0.36
E° zona básica (E°b) mV	-753.27 ± 0.16
ja	$15935.79 \pm 2.2E3$
jb	$123744.63 \pm 2.7E3$

Con estos resultados se construye la curva de titulación experimental que se muestra en la figura 3.7. En la figura 3.8 se construye una curva pH teórico vs pH experimental para apreciar mejor la relación y el error.

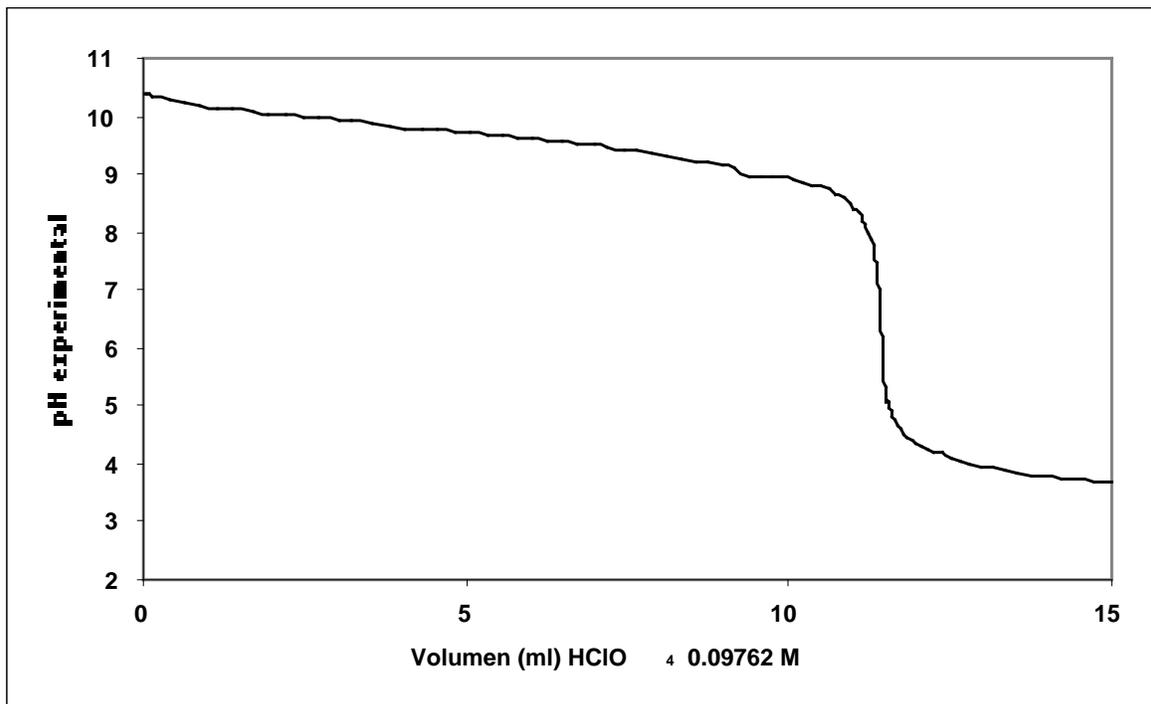


FIGURA 3.7. Curva de titulación pH experimental vs Volumen titulante

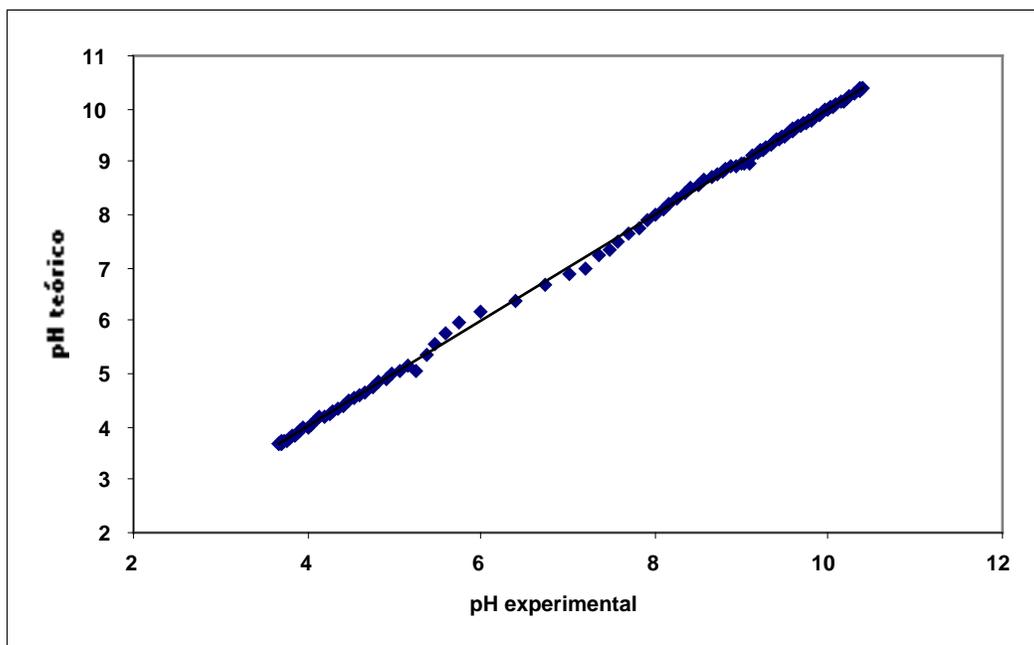


FIGURA 3.8. Gráfico pH teórico vs pH experimental.

Como se puede observar en la tabla den anexo 1.2, la diferencia registrada entre el pH teórico y el pH experimental fluctúa entre el 0.001 y 0.210, el análisis estadístico de los datos en la figura 7 nos resulta en una correlación de 0.99974. Se observa que las aproximaciones hechas, aunque no tienen un fundamento riguroso, funcionan en buena medida para obtener una buena calibración.

A pesar de lo satisfactorio que pudiera parecer el tratamiento anterior, se puede intentar depurar el mismo mediante un análisis más detallado. Si se observa mejor el gráfico de la figura 3, se observa que cerca de la neutralidad las características de la tendencia lineal cambia, lo que nos indica un cambio tanto en la pendiente como en la ordenada. Esto nos indica que la sensibilidad podría cambiar al pasar de la zona ácida a la zona básica. Tomando en cuenta esta hipótesis, se realiza el análisis estadístico de los datos correspondientes a cada zona, en la figura 3.9 se presentan las dos líneas a las que se ajustan los datos y en la tabla 3.3 los resultados obtenidos.

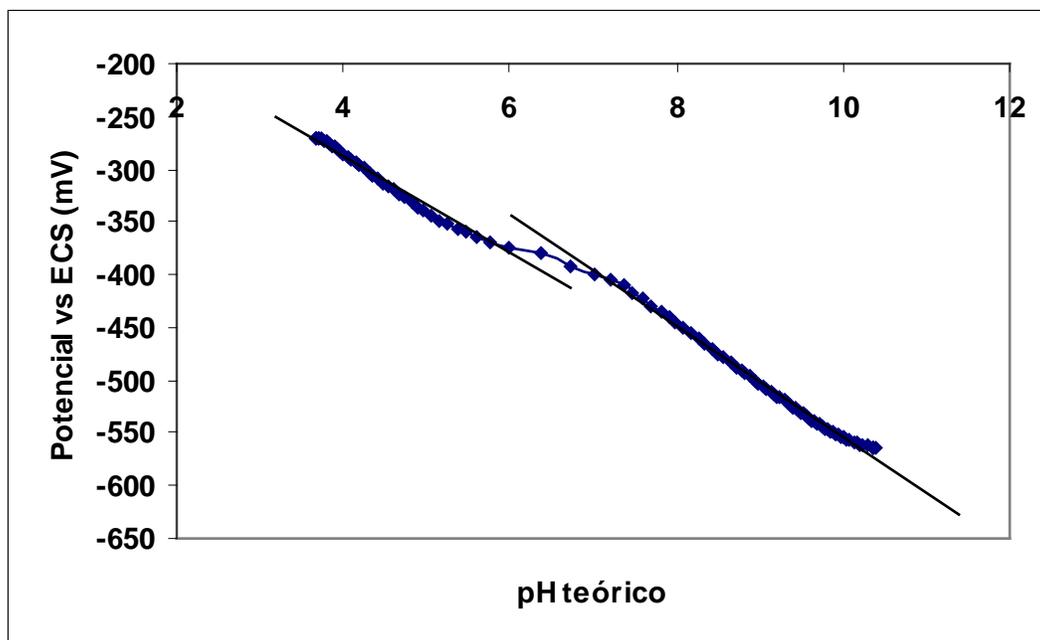


FIGURA 3.9. Curva de potencial experimental vs pH teórico. Las dos líneas ajustadas muestran el cambio de sensibilidad al pasar de la zona básica a la zona ácida.

Tabla 3.3. Resultados del análisis en zona ácida y zona básica.

Sensibilidad zona ácida	$50.40 \pm 0.67 \text{ mV}$
Correlación	0.99662
Sensibilidad zona básica	$51.48 \pm 0.52 \text{ mV}$
Correlación	0.99656

Se observa que al considerar por separado ambas zonas, se obtienen sensibilidades que varían casi en 10 mV a la registrada en el primer tratamiento. Aunque en el caso de esta calibración en particular las sensibilidades en ambas zonas tienen un valor muy parecido, en otras se hace más evidente la diferencia, lo que refuerza nuestra idea del cambio de sensibilidad de zona a zona; en la tabla 3.4 se muestran algunos ejemplos.

Tabla 3.4. Sensibilidades en zona ácida y zona básica de diferentes experimentos para calibración obtenidas mediante análisis estadístico.

Calibración	Sensibilidad zona ácida (mV)	Correlación	Sensibilidad zona básica (mV)	Correlación
1	55.27 ± 0.60	0.99843	54.47 ± 0.33	0.99968
2	57.44 ± 1.28	0.99342	52.94 ± 0.48	0.99916
3	59.113 ± 0.29	0.99968	52.50 ± 0.82	0.99560
4	46.93 ± 0.86	0.99594	53.29 ± 0.95	0.99364

Analizando las consecuencias que tiene para nuestros cálculos se hace el estudio de calibración considerando este comportamiento del sensor electroquímico. Aplicando las correcciones a la sensibilidad se recalculan los potenciales y las constantes de proporcionalidad para el cálculo del potencial de unión líquida. Los gráficos E-gpAc⁻ vs [Ac⁻] y E+gp[H₂Ac⁺] vs [H₂Ac⁺] que se obtienen son semejantes a los presentados en las figuras 3.5 y 3.6, por lo que no se muestran. A este momento de

la discusión, resulta conveniente discutir si los intervalos donde se consideran las diferentes series de puntos para ajustar rectas que se empiezan a desviar de la linealidad correspondiente a las zonas muy ácidas o muy básicas son reproducibles de experimento a experimento. En la tabla 3.5 se presentan los intervalos considerados para tres diferentes estudios.

Tabla 3.5. Diferentes intervalos de linealidad para diferentes experimentos de calibración.

	1er intervalo pH	2º intervalo pH	3er intervalo pH
Cal. 1 Zona ácida	- a 4.38	4.42 a 5.16	5.23 a -
Cal. 1 Zona básica	- a 10.54	10.519 a 9.57	9.5 a -
Cal. 2 Zona ácida	- a 4.41	4.5 a 5.086	5.196 a -
Cal. 2 Zona básica	- a 10.29	10.26 a 9.1	8.92 a -
Cal. 3 Zona ácida	- a 4.17	4.26 a 5.51	5.76 a -
Cal. 3 Zona básica	- a 10.26	10.22 a 9.19	9.08 a -

Se puede dar cuenta que los intervalos de los diferentes experimentos de calibración no difieren mucho entre si, aunque si tienden a cambiar de prueba a prueba. Esto es suficiente para poder considerar con cierta seguridad estos intervalos para diferentes experimentos.

Con los nuevos datos se obtienen los parámetros buscados, en la tabla 3.6 se muestran los resultados.

Tabla 3.6. Valores encontrados para los parámetros buscados.

Eº zona ácida (Eºa) mV	-79.77 ± 1.08
Eº zona básica (Eºb) mV	-789.53 ± 0.23
ja	-22312.90 ± 5.5E2
jb	180980 ± 3.8E2

Se observa una considerable diferencia entre los parámetros calculados considerando cambio de sensibilidad con aquellos en los que no se consideró. Con estos nuevos parámetros y ajustando linealmente en los diferentes intervalos de datos se obtienen los resultados para la calibración de los puntos experimentales. En el anexo 1.3 se muestra la tabla para la aplicación de esta consideración en la calibración de Biedermann y Sillen.

Con estos resultados se construye la curva de titulación experimental que se muestra en la figura 3.10. En la figura 3.11 se construye una curva pH teórico vs pH experimental para apreciar mejor la relación y el error entre ambos.

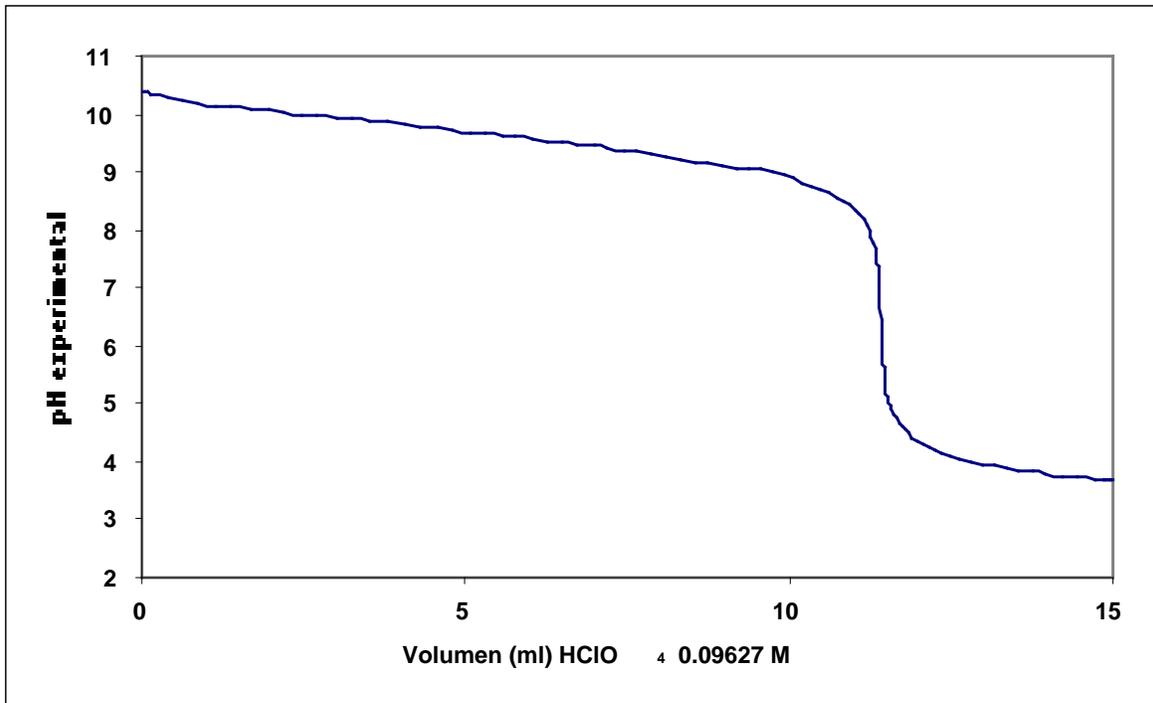


FIGURA 3.10. Curva de titulación pH experimental vs Volumen de titulante.

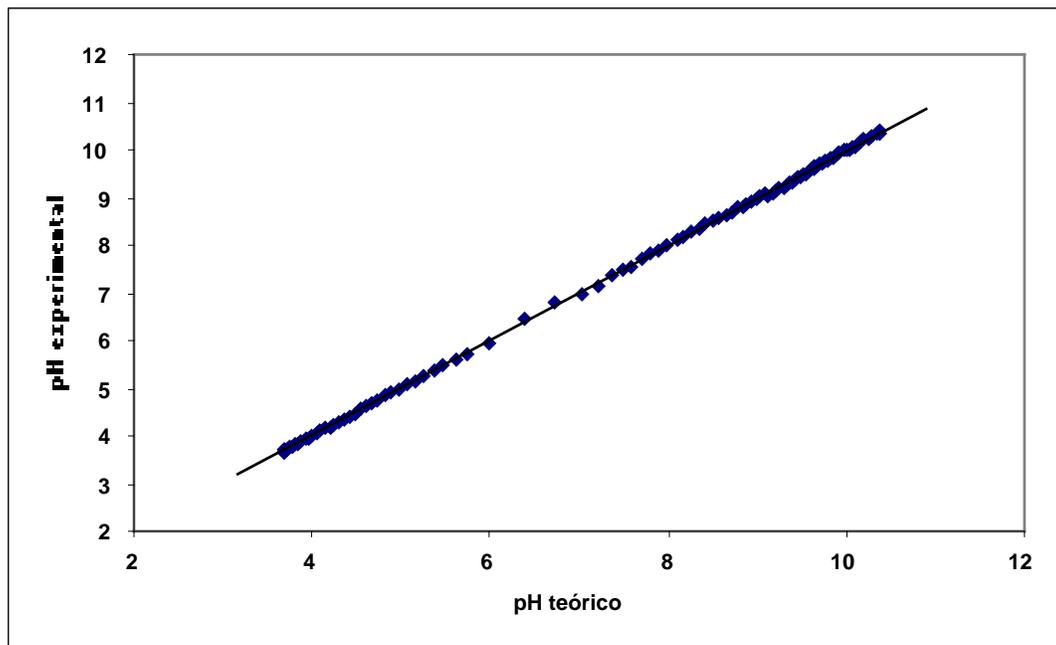


FIGURA 3.11. Gráfico pH teórico vs pH experimental.

En la tabla del anexo 1.3 se encuentra que la diferencia registrada entre el pH teórico y el pH experimental fluctúa entre el 0.000 y 0.085, el análisis estadístico de los datos en la figura 3.11 nos resulta en una correlación de 0.99996. Comparando estos resultados con los obtenidos sin considerar diferente sensibilidad se observa que la diferencia máxima disminuye drásticamente y que la correlación mejora, por lo que queda comprobada la hipótesis del cambio de sensibilidades. Las causas por las que se tiene

este cambio de sensibilidad no están del todo claras, aunque es claro que ocurre en las proximidades a la zona de neutralidad. Pudiera pensarse que el proceso de difusión en la membrana de vidrio cambia conforme empiezan a predominar alguna de las especies H_2Ac^+ o Ac^- , indicando que en zona suficientemente ácida se tiene sensibilidad a los iones H_2Ac^+ y en la suficientemente básica a los iones Ac^- . Se observa que la sensibilidad es, por lo general, más alta en zona ácida que en zona básica (véase tabla 3.4), resultado lógico considerando que se trata en principio de un electrodo selectivo a iones H_2Ac^+ .

Se debe recordar que para construir las curvas de las figuras 3.10 y 3.11 se utilizó la aproximación de ajustar diferentes intervalos de datos en las figuras 3.5 y 3.6 (corregidos a los nuevos valores de sensibilidad), lo cual, aunque no es del todo justificable (al menos para los datos fuera de los extremos ácido y básico), funciona obteniéndose valores de pH experimental muy semejantes a pH teórico.

3.5.3 MÉTODO DE BIDERMANN Y SILLEN SIN CONSIDERAR APROXIMACIÓN.

Se usa ahora el ajuste directo de las ecuaciones 3.5 y 3.7, para ello se usa el programa Mathematica, capaz de realizar el ajuste de datos a funciones no lineales. Alimentando todos los datos necesarios para el ajuste a ambas ecuaciones y tomando en consideración el cambio de sensibilidades en zona ácida y básica, se obtienen los resultados que se aprecian en las tablas 3.7 y anexo 1.4.

Tabla 3.7. Resultados de los parámetros obtenidos mediante el método de Biedermann y Sillen.

	E^0	ja	jb	Sensibilidad
Zona ácida	-127.59 ± 4.82	70234.6 ± 1406.0	$5.454E8 \pm 9.09E6$	42.022 ± 1.53
Zona básica	-826.39 ± 0.82	$-7.572E7 \pm 1.03E6$	252838 ± 355.79	59.109 ± 0.15

Se encuentran varias situaciones interesantes al aplicar este método de calibración que, estadísticamente hablando, resultaría ser el más apropiado. En primer lugar, se observa que los valores obtenidos del ajuste para las sensibilidades varían en gran medida con aquellos encontrados realizando la regresión de los puntos E_{exp} vs pH teórico (véase figura 3.9 y tabla 3.3), la diferencia entre los pH experimentales y los pH teóricos nos demuestran que los parámetros calculados son adecuados para el ajuste lineal, por lo que estos parámetros pueden indicar una relación con la sensibilidad del sensor pero no representarla como tal. El hecho de que se obtenga este resultado y no el esperado es desconocido, demostrándose además que alimentar los valores correctos para la sensibilidad al modelo matemático usado para ajustar los datos recabados resulta en errores demasiado considerables de los parámetros de interés. También se observa que las diferencias de pH más grandes se tienen concentradas en una zona específica que concuerda con la región cercana al pH neutro. Se intenta entonces refinar nuestros resultados aislando la zona donde existen las mayores diferencias y tratando esa región por separado. Se realiza el ajuste estadístico a esa zona en particular, y se corrigen los valores para las zonas ácida y básica. Los resultados se reportan en las tablas 3.8 y anexo 1.5.

TABLA 3.8. Resultados de los parámetros obtenidos mediante el método de Biedermann y Sillen considerando ajuste de los datos cerca del pH neutro.

	E^0	ja	jb	Sensibilidad
Zona ácida	-41.10 ± 2.77	-25653.27 ± 3259.9	$1.03E10 \pm 4.73E9$	60.57 ± 0.60
Zona neutra	-825.44 ± 0.94	$-5.0E7 \pm 1.77E6$	$2.50E5 \pm 3744.67$	58.92 ± 0.18
Zona básica	-259.11 ± 11.18	$1.475E6 \pm 1.82E5$	$1.101E8 \pm 5.71E7$	19.41 ± 1.8

Como se observa, el refinamiento ayuda a disminuir en general la diferencia entre el pH teórico y el pH experimental, sin embargo, aún con esto, se llegan a tener diferencias de hasta 0.156. Esto nos puede indicar que los modelos matemáticos que se utilizan para el ajuste de datos no funciona en las vecindades de la neutralidad, argumento que resulta claro si se considera que se trata justo de la zona donde se presenta el cambio de sensibilidad en el sensor, por lo que este parámetro, antes constante, se convierte en variable.

Con los resultados obtenidos se construye la curva de titulación pH experimental vs volumen de titulante, la cual se presenta en la figura 3.12.

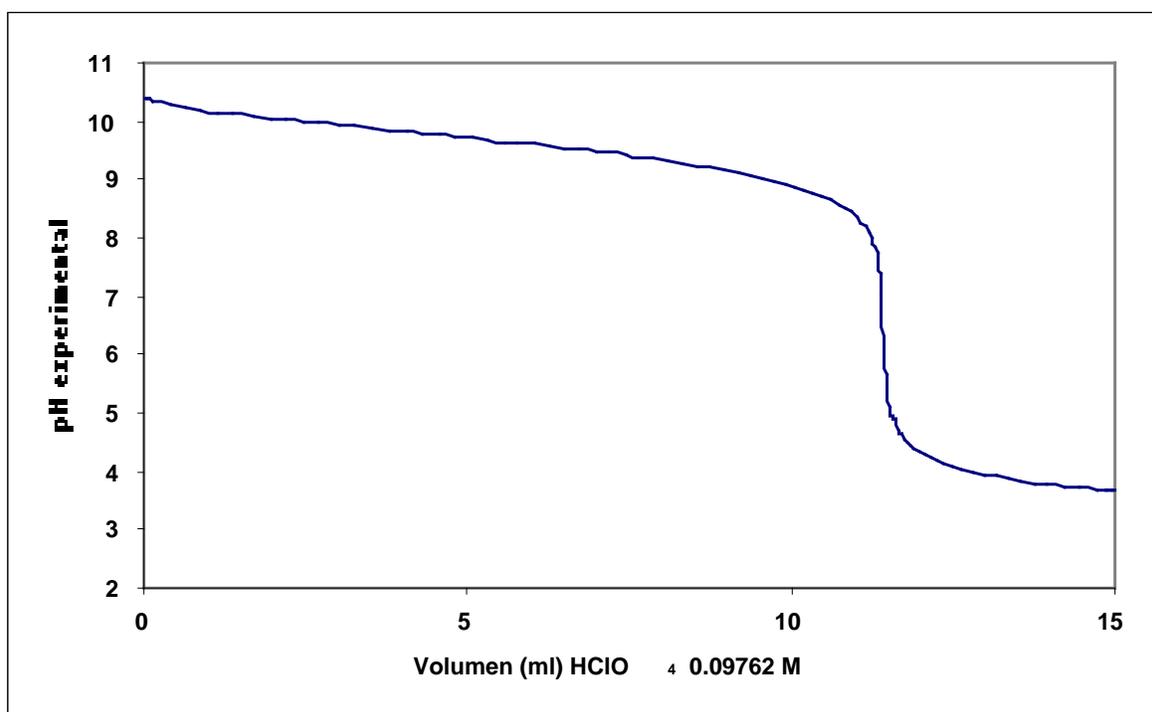


FIGURA 3.12. Curva de titulación pH experimental vs Volumen de titulante.

Una vez mas, para comparar mejor las diferencias entre pH experimental y pH teórico se usa el análisis estadístico de los puntos presentados en el gráfico 3.13.

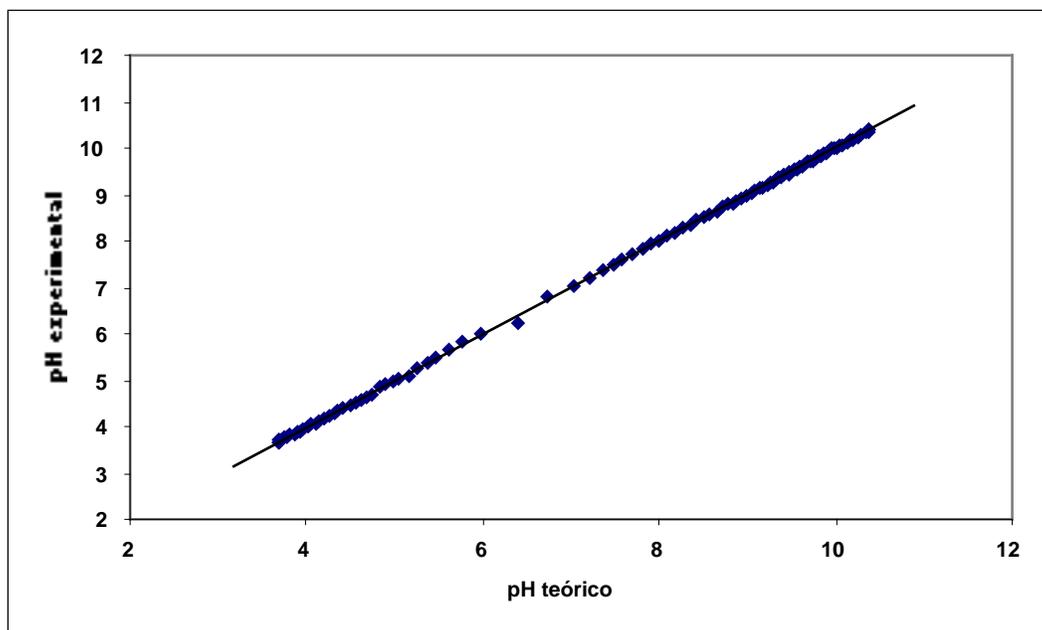


FIGURA 3.13. Gráfico pH teórico vs pH experimental.

La correlación obtenida es de 0.99995, lo que demuestra que no existe una gran dispersión de los datos ajustados.

3.6 ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LOS SENSORES ESI EN EXPERIMENTOS CONSECUTIVOS.

Para corroborar que tanta variación en los datos encontrados mediante la calibración existe entre experimentos sucesivos, en la tabla 3.9 y 3.10 se muestran los resultados obtenidos para el potencial estándar en zona ácida ($E^{\circ a}$), en zona básica ($E^{\circ b}$) y la constante de autoprotólisis K_s (como pK_s) en tres experimentos de calibración consecutivos, usando tanto el método de Biedermann y Sillen simplificado como el desarrollado.

TABLA 3.9. Resultados para cuatro experimentos consecutivos de calibración usando el método de Biedermann y Sillen simplificado.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
$E^{\circ a}$ (mV)	-26.71 ± 0.43	-29.85 ± 0.30	-33.71 ± 0.60	-41.76 ± 0.35
$E^{\circ b}$ (mV)	-803.05 ± 0.39	-808.45 ± 1.04	-815.89 ± 0.46	-830.13 ± 0.45
pK_s	14.78	14.71	14.36	14.69

TABLA 3.10. Resultados para cuatro experimentos consecutivos de calibración usando el método de Biedermann y Sillen desarrollado.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
$E^{\circ a}$ (mV)	-23.70 ± 0.56	-29.71 ± 1.84	-35.45 ± 0.91	-40.35 ± 1.11
$E^{\circ b}$ (mV)	-810.54 ± 0.42	-814.31 ± 2.48	-820.78 ± 3.45	-823.31 ± 2.73
pK_s	14.34	14.52	14.49	14.46

Como se puede apreciar, los datos termodinámicos se modifican poco en experimentos consecutivos, aunque el cambio tiende a aumentar en los experimentos subsecuentes. Además de este comportamiento, es importante notar que los resultados obtenidos considerando ambos tipos de calibración en algunos casos difieren de manera apreciable. Se aplica la prueba estadística de distribución t para medias con varianzas heterogéneas de dos colas para estimar a partir de cual experimento se puede hablar de una diferencia significativa respecto a la hipótesis de que la respuesta del sistema eléctrico es reproducible, es decir, que tiene los mismos valores de potenciales estándar en los diversos experimentos realizados. La prueba t se aplica generalmente para comparar la media obtenida con dos métodos diferentes, en este caso se usa la prueba de dos colas pues se va a considerar si existen diferencias significativas entre los dos métodos, si se quisiera encontrar cuál de los dos métodos es más preciso respecto al valor verdadero se usaría la prueba t de una cola. En las tablas 3.11 y 3.12 se muestran los resultados obtenidos al aplicar la prueba t a un nivel de significación del 5% a los resultados presentados en las tablas 3.9 y 3.10, para la hipótesis se considera que deben permanecer constantes los valores obtenidos en el experimento 1.

TABLA 3.11. Resultados para la prueba de distribución t ($P=0.05$) aplicada a los datos obtenidos mediante la calibración simplificada.

	t considerando Exp. 1 y Exp.2 (1 grado de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico ($P=0.05$) = 12.71	t considerando Exp. 1, Exp.2 y Exp. 3 (2 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico ($P=0.05$) = 4.30	t considerando Exp. 1, Exp.2, Exp. 3 y Exp 4 (3 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico ($P=0.05$) = 3.18
Cons. E⁰a	2.78	no	7.34	si	14.47	si
Cons. E⁰b	3.16	no	8.73	si	18.80	si

TABLA 3.12. Resultados para la prueba de distribución t ($P=0.05$) aplicada a los datos obtenidos mediante la calibración desarrollada.

	t considerando Exp. 1 y Exp.2 (1 grado de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico ($P=0.05$) = 12.71	t considerando Exp. 1, Exp.2 y Exp. 3 (2 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico ($P=0.05$) = 4.30	t considerando Exp. 1, Exp.2, Exp. 3 y Exp 4 (3 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico ($P=0.05$) = 3.18
Cons. E⁰a	1.77	no	4.28	no	7.18	si
Cons. E⁰b	0.53	no	1.61	no	2.68	no

Se puede observar que las pruebas estadísticas aseguran una concordancia significativa entre dos experimentos consecutivos (en nuestro caso se puede considerar el experimento de calibración y a continuación el experimento de interés analítico), sin embargo, en el caso del uso de la calibración simplificada, los datos correspondientes al tercer experimento ya difieren significativamente de aquellos registrados en el primero mientras que en la calibración desarrollada se tienen diferencias hasta el cuarto. Es interesante observar que en un mismo experimento, los datos experimentales obtenidos difieren dependiendo del método de calibración utilizado, en algunos casos de manera apreciable.

Con estos resultados se puede asegurar que, después de un experimento de calibración, los valores para los parámetros termodinámicos serán adecuados para su aplicación en el siguiente experimento, si se requiere realizar otro experimento se debe forzosamente realizar un experimento adicional de calibración.

3.7 CALIBRACIÓN DE LOS SENSORES ISFET, LÍMITES DE DETECCIÓN Y SENSIBILIDAD.

La calibración de los ISFET se lleva a cabo usando la misma metodología que para el ISE de membrana de vidrio comercial. Se describe a continuación una calibración típica para un sensor ISFET, la cual es semejante en comportamiento para los demás ISFET utilizados en esta investigación.

En la figura 3.14 se muestra la curva de titulación obtenida mediante el sensor ISFET 47.

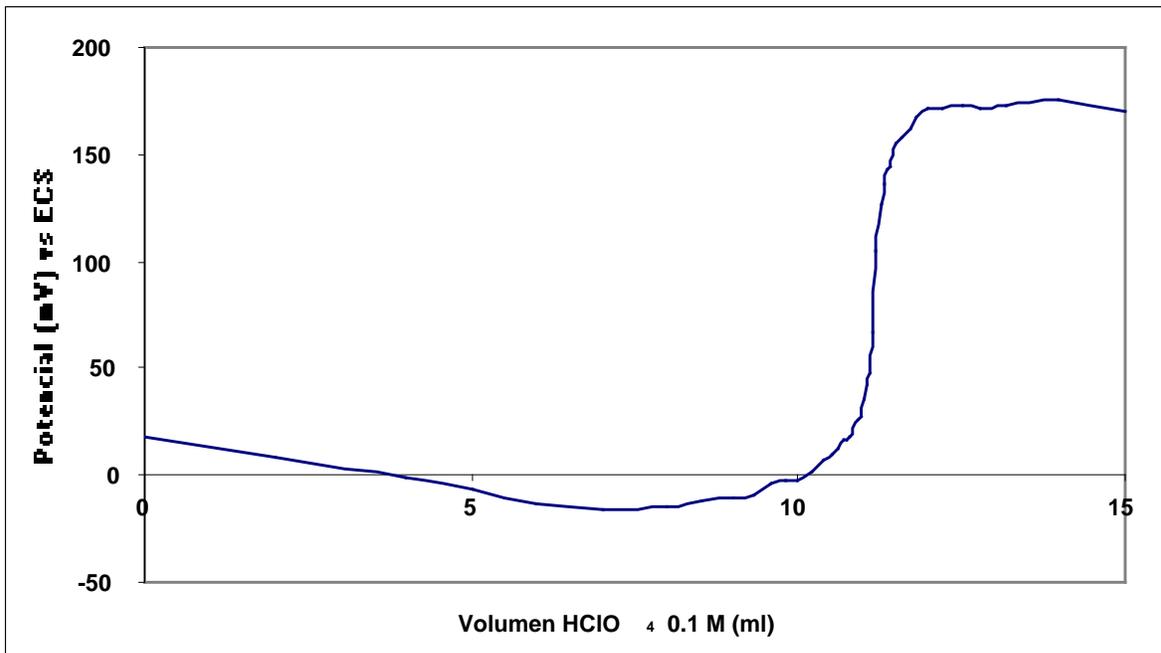


FIGURA 3.14. Curva potenciométrica de la titulación de acetato de sodio $2.79E-2$ M con HClO_4 0.1 M en medio de ácido acético glacial, registrada por el sensor ISFET 47

Con las condiciones experimentales usadas se construye la curva teórica de titulación, la cual se muestra en la figura 3.15.

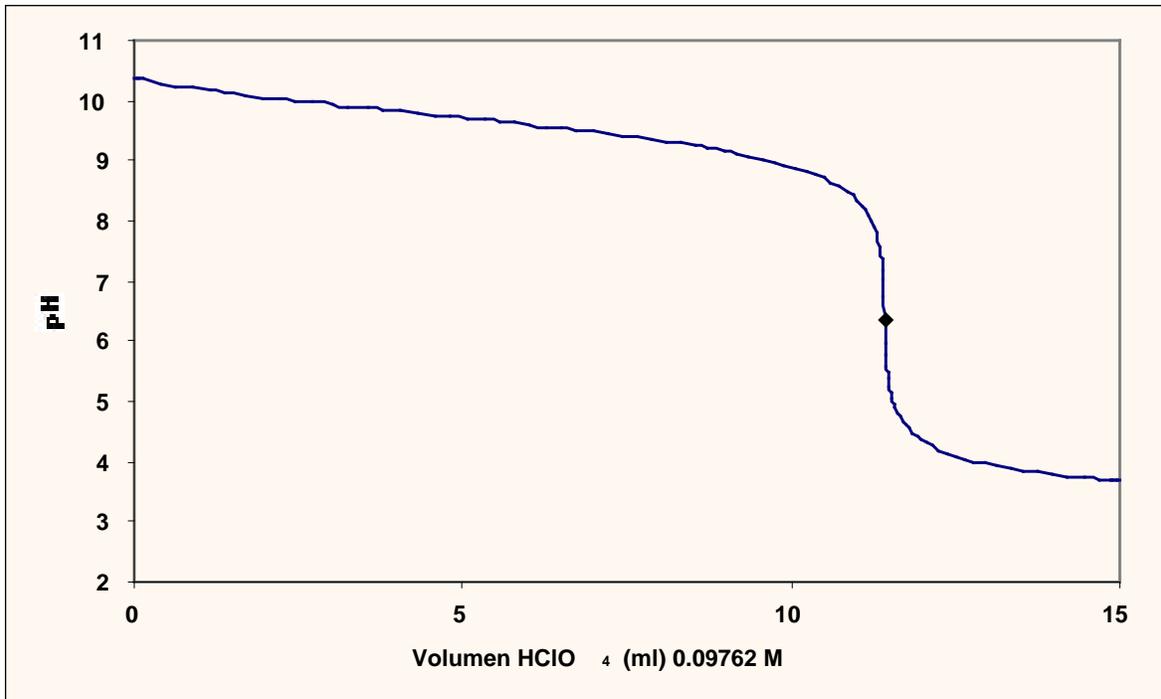


FIGURA 3.15. Curva teórica de la titulación de NaAc 2.79E -2M con HClO₄ 0.09762 M. Se puede apreciar la posición del punto de equivalencia.

Como se puede notar en la figura 3.14, el potencial en cierta parte de la zona básica no tiene una relación lineal con el pH, para el análisis se toma en cuenta solo la zona donde existe esta relación. Si se construye el gráfico potencial experimental vs pH teórico, se puede encontrar el intervalo de detección del sensor, y se puede notar el cambio de sensibilidad de la zona básica a la zona ácida.

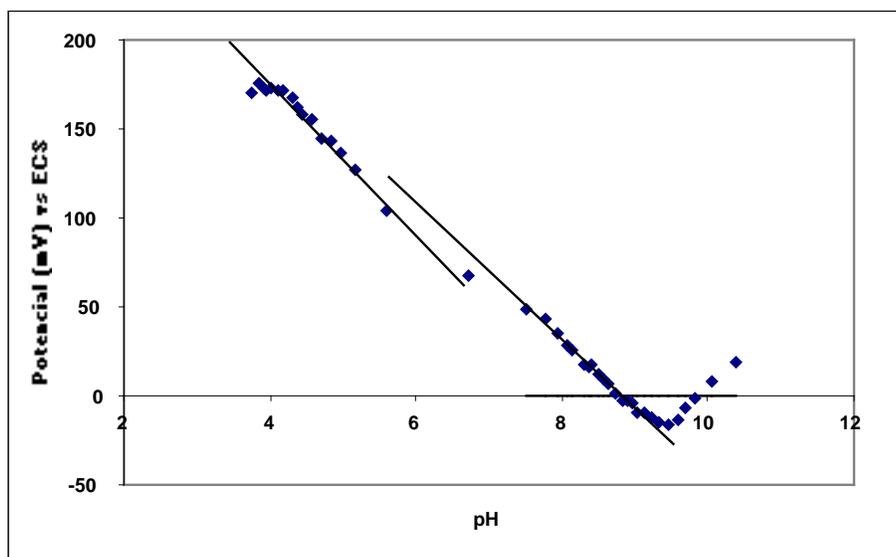


FIGURA 3.16. Gráfico Potencial experimental registrado por el sensor ISFET 47 vs pH teórico. Con este se calcula la sensibilidad del sensor.

La sensibilidad en zona básica es de 38.88 ± 0.80 mV por década con una correlación de 0.9967, y en zona ácida es de 41.12 ± 0.15 mV por década con una correlación de 0.9958. Considerando estos datos se usan las ecuaciones 3.9 y 3.10 para realizar la calibración por el método simplificado de Biedermann y Sillen. A diferencia del electrodo de vidrio, el ISFET muestra un comportamiento claramente lineal al comparar las cantidades $E_{+gp}Ac^-$ vs $[Ac^-]$ y $E_{+gp}H_2Ac^+$ vs $[H_2Ac^+]$, esto se muestra en las figuras 3.17 y 3.18.

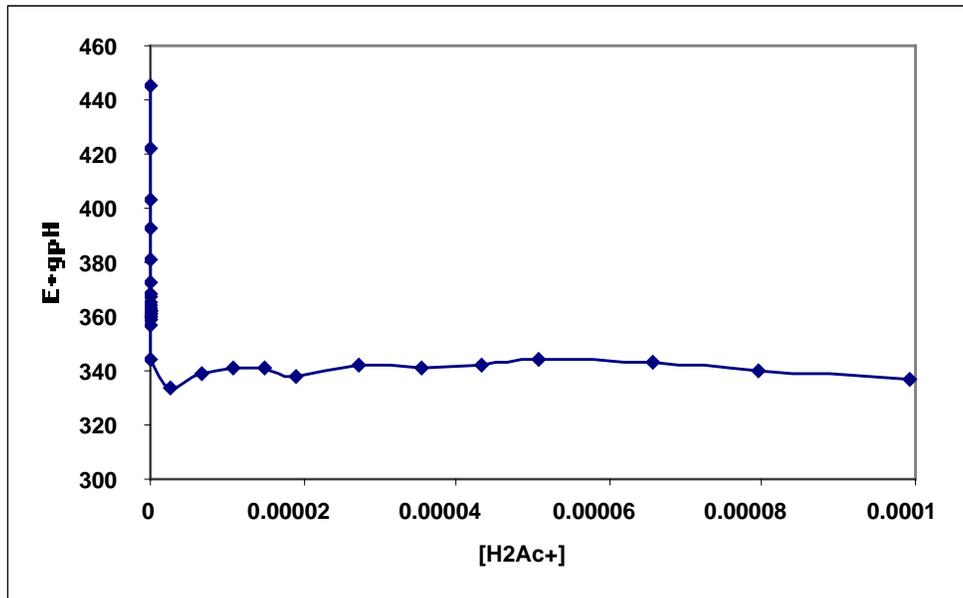


FIGURA 3.17. $E_{+gp}[H_2Ac^+]$ vs $[H_2Ac^+]$

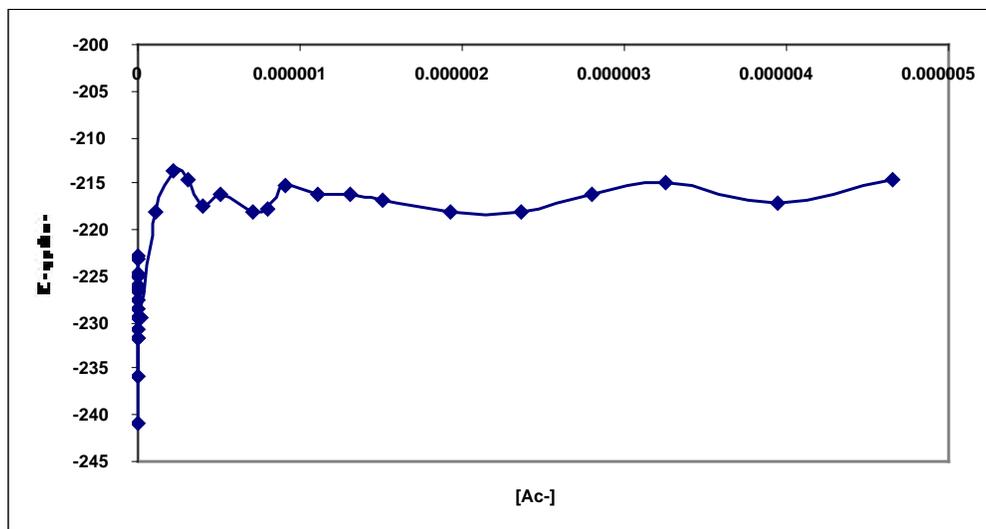


FIGURA 3.18. $E_{+gp}Ac^-$ vs $[Ac^-]$.

Considerando esto, se realizan los cálculos pertinentes para la calibración, los resultados se muestran a continuación en las tablas 3.13 y anexo 2.1.

TABLA 3.13. Valores encontrados para los parámetros buscados.

E° zona ácida (E°a) mV	344.68 ± 1.8
E° zona básica (E°b) mV	-217.5 ± 0.98
ja	-60207.66 ± 2.9E3
jb	398845.52 ± 3.5E4

Con estos resultados se construye la curva de titulación experimental del ISFET 47 que se muestra en la figura 3.19, y en la figura 3.20 se presenta el gráfico de pH teórico vs pH experimental para apreciar mejor el error.

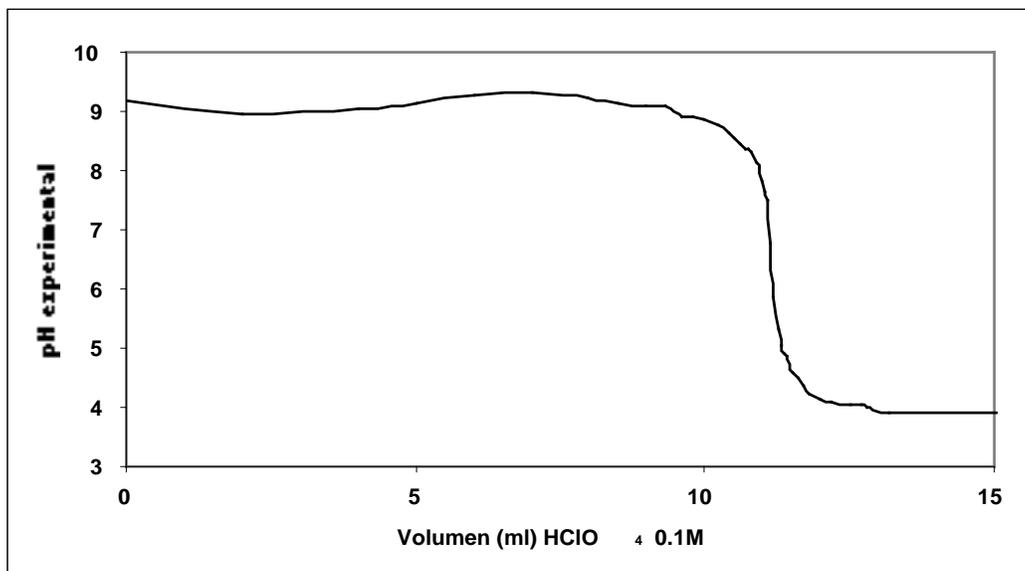


FIGURA 3.19. Curva de titulación pH experimental vs Volumen de titulante.

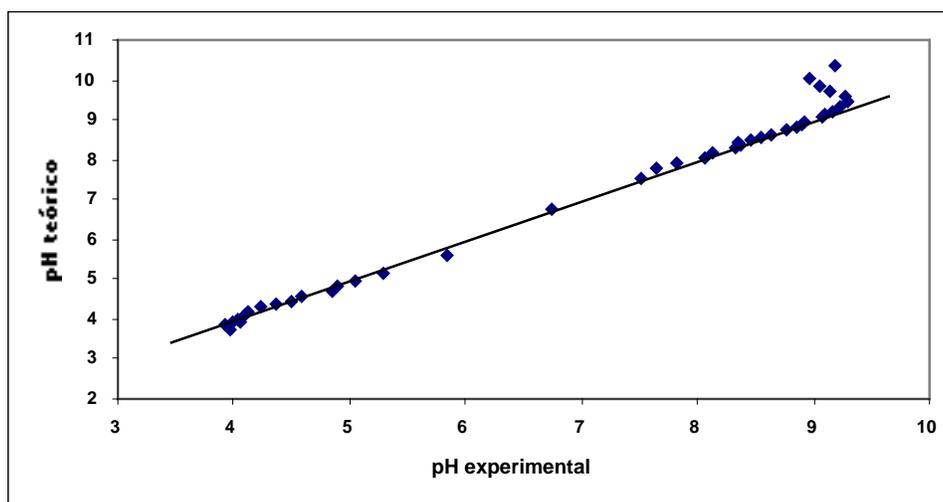


FIGURA 3.20. Gráfico pH teórico vs pH experimental

En la tabla del anexo 2.1 se encuentra que el error registrado entre el pH experimental y el pH teórico fluctúa entre 0.001 y 1.187 aunque este último valor corresponde a la zona donde no se presenta un comportamiento lineal en la relación potencial medido-pH, para los datos que tienen este comportamiento se obtiene un coeficiente de correlación de 0.99946.

De la misma manera que para el electrodo de membrana de vidrio, se realiza también el análisis de calibración usando el método desarrollado de Biedermann y Sillen usando las ecuaciones sin simplificar. En la tabla 3.14 se presentan los resultados para los parámetros buscados y en la tabla del anexo 2.2 los resultados al aplicar los mismos en la calibración.

TABLA 3.14. Resultados de los parámetros obtenidos mediante el método desarrollado de Biedermann y Sillen

	E^0	ja	jb	Sensibilidad
Zona ácida	392.33 ± 1.780	$-103910 \pm 5.3E3$	$-1.151 E9 \pm 2.9E7$	51.607 ± 3.1
Zona básica	-236.11 ± 9.91	$-869899 \pm 2.7E3$	$-1.210E6 \pm 3.8E3$	41.363 ± 1.5

Se observa una diferencia entre los valores de pH experimental y teórico de 0.007 a 1.66, aunque este último valor queda fuera de la zona donde se cumple la relación lineal entre potencial y pH. Con estos resultados se construye la curva de titulación pH experimental vs volumen de titulante, la cual se muestra en la figura 3.21. Del mismo modo, se construye un gráfico de pH teórico vs pH experimental para apreciar de manera más clara el error existente.

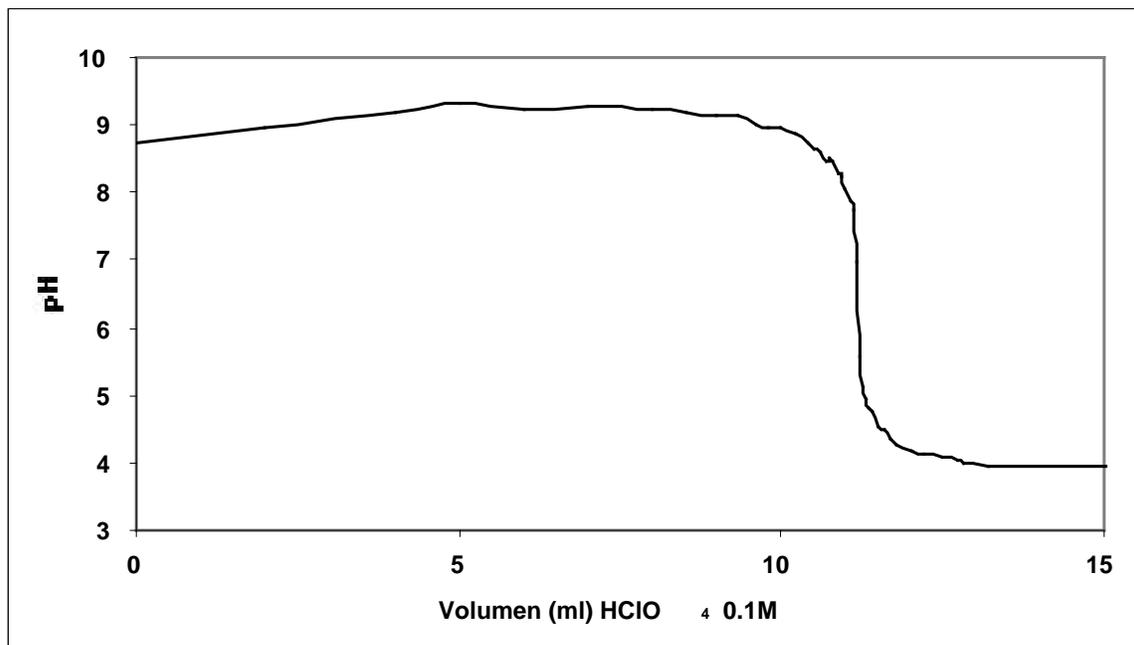


FIGURA 3.21. Curva de titulación pH experimental vs Volumen de titulante.

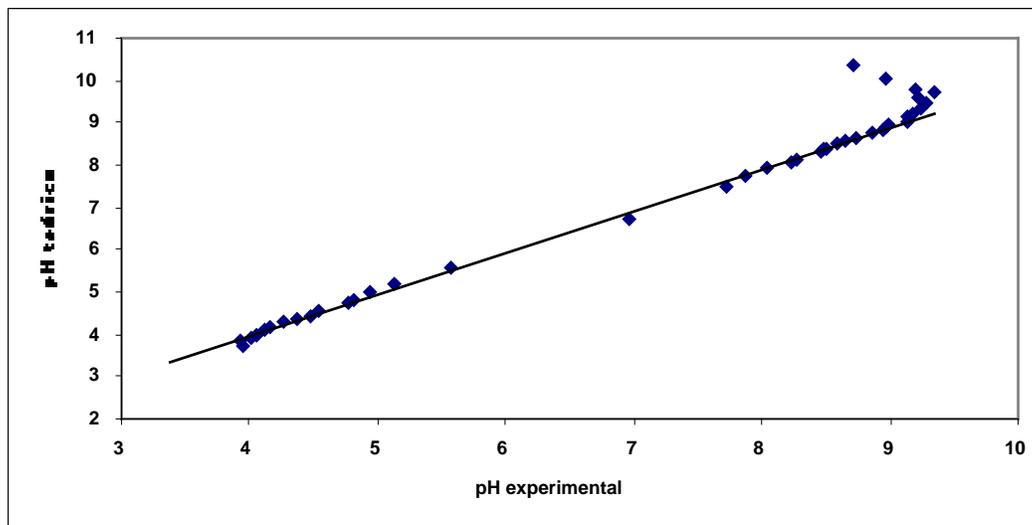


FIGURA 3.22. Gráfico pH teórico vs pH experimental

Realizando en análisis por regresión lineal de los datos que están contenidos en la zona de comportamiento lineal pH experimental vs pH teórico se obtiene una correlación 0.99948, lo cual indica una buena concordancia entre ambos valores.

La misma discusión que para los ESI se podría aplicar en el caso de los ISFET para la calibración por la vía simplificada y desarrollada, los parámetros obtenidos difieren en valor para ambos tipos de calibración en algunos casos de manera apreciable.

Como se discutió en el caso del ESI, resulta necesario que los datos de calibración de los sensores sea lo más preciso y exacto posible para la determinación de parámetro termodinámicos; para corroborar esto y tal y como se realizó en el caso del electrodo de vidrio, se verifica que tanta variación existe entre experimentos de calibración sucesivos para dos diferentes sensores ISFET. En las tablas 3.15 y 3.16 se muestran los resultados obtenidos con el sensor ISFET 47 al igual que en las tablas 3.17 y 3.18 los resultados con el sensor ISFET 50, para el potencial estándar en zona ácida ($E^{\circ a}$), en zona básica ($E^{\circ b}$) y la constante de autoprotólisis K_s (como pK_s) en cuatro experimentos de calibración consecutivos, usando tanto el método de calibración simplificado como el desarrollado.

TABLA 3.15. Resultados para cuatro experimentos consecutivos de calibración del ISFET 47 usando el método de calibración simplificado.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
$E^{\circ a}$ (mV)	385.34 ± 3.07	379.70 ± 5.13	367.20 ± 1.55	347.75 ± 3.07
$E^{\circ b}$ (mV)	-303.96 ± 0.83	-316.75 ± 1.03	-323.66 ± 9.19	-334.68 ± 0.94
pK_s	10.33	11.01	11.03	9.91

TABLA 3.16. Resultados para cuatro experimentos consecutivos de calibración del ISFET 47 usando el método de calibración desarrollado.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
$E^{\circ a}$ (mV)	381.46 ± 3.87	379.76 ± 9.46	362.83 ± 7.44	348.07 ± 10.76
$E^{\circ b}$ (mV)	-307.39 ± 3.14	-311.25 ± 9.15	-326.24 ± 0.24	-342.37 ± 9.41
pK_s	8.03	10.91	12.24	9.59

TABLA 3.17. Resultados para cuatro experimentos consecutivos de calibración del ISFET 50 usando el método de calibración simplificado.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
E⁰a (mV)	445.86 ± 10.07	442.64 ± 0.20	429.32 ± 2.15	407.99 ± 4.72
E⁰b (mV)	-188.94 ± 0.33	-206.00 ± 1.43	-217.20 ± 7.99	-222.99 ± 1.46
pKs	10.42	9.21	9.11	9.73

TABLA 3.18. Resultados para cuatro experimentos consecutivos de calibración del ISFET 50 usando el método de calibración desarrollado.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
E⁰a (mV)	454.95 ± 6.64	444.35 ± 10.45	419.41 ± 11.91	400.50 ± 16.20
E⁰b (mV)	-184.21 ± 7.42	-195.48 ± 8.47	-203.42 ± 12.78	-211.24 ± 5.45
pKs	9.16	9.68	9.24	9.59

Se observa que en los resultados de ambos tipos de calibración, el potencial estándar en zona ácida cambia de forma apreciable de experimento a experimento, aumentando la diferencia al aumentar el número de experimentos; el potencial estándar en zona básica no sufre estos cambios tan pronunciados. Es interesante notar que para los ISFET se obtienen valores de pK_s por debajo del valor esperado de 14.45, esto puede deberse sobre todo a la existencia de un límite de detección en el comportamiento del sensor ISFET en medio acético, el cual reduce la escala de pH que se puede manejar en este tipo de sensores, el cálculo preciso de los límites de detección se discutirá más adelante. Si se aplica la prueba estadística de distribución t de dos colas para estimar a partir de qué experimento consecutivo se puede hablar de una diferencia significativa de los parámetros termodinámicos obtenidos, respecto a la hipótesis de que la respuesta del sistema electrodo es reproducible, es decir, que tiene los mismos valores de potenciales estándar en los diversos experimentos realizados. En las tablas 3.19 a 3.22 se muestran los resultados obtenidos al aplicar la prueba t a un nivel de significación del 5% a los resultados presentados en las tablas 3.15 a 3.18, para la hipótesis nula se considera que deben permanecer constantes los valores obtenidos en el experimento 1.

TABLA 3.19. Resultados para la prueba de distribución t (P=0.05) aplicada a los datos obtenidos mediante la calibración simplificada del ISFET 47.

	t considerando Exp. 1 y Exp.2 (1 grado de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 12.71	t considerando Exp. 1, Exp.2 y Exp. 3 (2 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 4.30	t considerando Exp. 1, Exp.2, Exp. 3 y Exp 4 (3 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 3.18
Cons. E⁰a	0.67	no	2.22	no	4.45	si
Cons. E⁰b	1.5	no	2.02	no	3.39	si

TABLA 3.20. Resultados para la prueba de distribución t (P=0.05) aplicada a los datos obtenidos mediante la calibración desarrollada del ISFET 47.

	t considerando Exp. 1 y Exp.2 (1 grado de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 12.71	t considerando Exp. 1, Exp.2 y Exp. 3 (2 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 4.30	t considerando Exp. 1, Exp.2, Exp. 3 y Exp 4 (3 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 3.18
Cons. E⁰a	0.13	no	0.98	no	3.04	si
Cons. E⁰b	0.02	no	0.15	no	0.35	si

TABLA 3.21. Resultados para la prueba de distribución t (P=0.05) aplicada a los datos obtenidos mediante la calibración simplificada del ISFET 50.

	t considerando Exp. 1 y Exp.2 (1 grado de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 12.71	t considerando Exp. 1, Exp.2 y Exp. 3 (2 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 4.30	t considerando Exp. 1, Exp.2, Exp. 3 y Exp 4 (3 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 3.18
Cons. E⁰a	0.23	no	1.10	no	2.54	si
Cons. E⁰b	1.38	no	3.25	si	4.86	si

TABLA 3.22. Resultados para la prueba de distribución t (P=0.05) aplicada a los datos obtenidos mediante la calibración desarrollada del ISFET 50.

	t considerando Exp. 1 y Exp.2 (1 grado de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 12.71	t considerando Exp. 1, Exp.2 y Exp. 3 (2 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 4.30	t considerando Exp. 1, Exp.2, Exp. 3 y Exp 4 (3 grados de libertad)	Diferencia significativa a valor crítico (P=0.05) = 3.18
Cons. E⁰a	0.36	no	1.30	no	2.45	si
Cons. E⁰b	1.00	no	1.82	no	2.49	si

En general y para los dos sensores ISFET estudiados, el análisis estadístico nos muestra que a partir del cuarto experimento consecutivo se presentan diferencias significativas en los parámetros termodinámicos calculados. Si se revisan los datos estadísticos obtenidos para el electrodo de vidrio discutidos en el capítulo anterior se encontrará que los datos encontrados tras un experimento de calibración eran adecuados solo para el siguiente experimento, en el caso de los ISFET pareciera que se tiene soporte hasta el tercer experimento consecutivo.

De los resultados de las diferentes calibraciones se puede obtener datos importantes como el límite de detección del sensor así como su sensibilidad. En la tabla 3.23 se presentan algunos de los valores obtenidos mediante el método gráfico para los límites de detección de dos diferentes sensores ISFET.

TABLA 3.23. Límites de detección encontrados en diferentes experimentos para sensores ISFET.

ISFET 47	Límite zona básica (pH)	Límite zona ácida (pH)
----------	-------------------------	------------------------

Experimento 1	10.22	4.27
Experimento 2	10.52	4.24
Experimento 3	10.52	4.27
Experimento 4	10.53	4.32
Experimento 5	10.45	4.29
Media	10.45 ± 0.13	4.28 ± 0.03
ISFET 50		
Experimento 1	10.09	4.21
Experimento 2	10.52	4.24
Experimento 3	10.51	3.98
Experimento 4	10.50	4.32
Experimento 5	10.47	4.47
Media	10.42 ± 0.18	4.24 ± 0.17

Aplicando el análisis estadístico t de dos colas a los resultados obtenidos a un nivel de significación del 5%, se buscan posibles diferencias significativas entre los resultados encontrados para los dos ISFET, se obtienen para el límite en la zona básica un coeficiente t igual a 0.32 y para la zona ácida 0.68, el valor crítico para sistemas con cuatro grados de libertad es de 2.78 por lo que no hay evidencia de diferencias significativas entre los límites de detección encontrados; esto nos lleva a concluir que este comportamiento es característico de la membrana de nitruro de silicio en el medio acético glacial. A través de los experimentos de calibración, también se puede obtener información sobre la sensibilidad del sensor. En la tabla 7 se presentan los resultados para las sensibilidades de dos diferentes ISFET en experimentos consecutivos.

TABLA 3.24. Límites de detección encontrados en diferentes experimentos para sensores ISFET.

ISFET 47	Sensibilidad zona básica (mV/pH)	Sensibilidad zona ácida (mV/pH)
Experimento 1	38.39 ± 0.81	41.13 ± 1.14
Experimento 2	41.26 ± 0.54	37.86 ± 0.86
Experimento 3	45.78 ± 0.70	$32.58 \pm .62$
Experimento 4	50.64 ± 0.69	28.15 ± 0.42
Experimento 5	53.47 ± 1.60	24.57 ± 0.86
Experimento 6	60.82 ± 0.97	25.29 ± 1.29
Experimento 7	61.78 ± 0.60	28.49 ± 1.03
ISFET 50		
Experimento 1	39.91 ± 0.78	42.63 ± 0.95
Experimento 2	42.56 ± 0.56	38.43 ± 0.67
Experimento 3	47.05 ± 0.74	33.59 ± 0.78
Experimento 4	54.21 ± 0.82	29.69 ± 1.19
Experimento 5	60.11 ± 0.94	20.45 ± 0.87
Experimento 6	68.26 ± 1.23	15.51 ± 0.32
Experimento 7	71.00 ± 1.48	17.57 ± 0.54

En la tabla anterior se encuentran resultados muy interesantes, pues parece indicar que con el uso, los sensores pierden sensibilidad para los iones H_2Ac^+ y la ganan para los iones Ac^- , de algún modo la membrana de nitruro de silicio se modifica para hacerse más selectiva al ión acetato a tal grado de que las sensibilidades en los últimos experimentos superan a la pendiente teórica nernstiana de 59.16 mV/pH hasta en 10 mV, mientras que se registra un drástico decrecimiento en la sensibilidad dentro de la zona ácida. El porque de esto no queda del todo claro, se necesitaría realizar un estudio del comportamiento de las interfases entre materiales inorgánicos en contacto con ácido acético glacial, el cual hasta donde se sabe no se ha realizado. Lo que si queda de manifiesto es la necesidad de realizar un experimento de calibración por experimento pues el cambio de la sensibilidad es muy marcado en experimentos no consecutivos. Esto lleva a considerar el plantear como apropiado el realizar un experimento de calibración por experimento analítico, para asegurarnos que todos los parámetros de calibración sean confiables.

3.8 CONCLUSIONES.

Resulta claro que por sus altas limitaciones el método de calibración de un solo punto no es satisfactorio como tal, encontrándose errores muy significativos al comparar los datos experimentales con los datos teóricos.

En cuanto a la calibración según el método de Biedermann y Sillen, se encuentra que el electrodo indicador cambia su comportamiento conforme se pasa de la zona básica a la zona ácida, esto hace que la sensibilidad de una zona a otra sea diferente, en algunos casos de manera considerable. Este cambio de sensibilidades debe considerarse para minimizar posibles errores al calcular los parámetros de calibración. Considerando las aproximaciones que involucra este método, los cálculos sólo son válidos para los puntos en la zona suficientemente ácida o básica según sea el caso, y no proporcionan la información adecuada para el resto de los datos, por lo que se aplica otra aproximación que consiste en segmentar por partes los gráficos de $E + gp\text{Ac}^-$ vs $[\text{Ac}^-]$ y $E - gp\text{H}^+$ vs $[\text{H}_2\text{Ac}^+]$. Aunque poco “elegante” y sin sentido representativo de las variables químicas utilizadas en las ecuaciones propuestas por Biedermann y Sillen, esta última consideración nos arroja resultados satisfactorios en cuanto al pH obtenido respecto del potencial medido en esta región.

Considerando posibles problemas estadísticos, se aplica el método Biedermann y Sillen sin aproximar y sin simplificar. Se encuentran valores de los parámetros de calibración buscados diferentes a los obtenidos con la técnica de calibración anterior, en algunos casos esta diferencia es bastante considerable, y sin embargo estos datos nos ajustan de buen modo los datos experimentales al modelo matemático, por lo que no se puede determinar fácilmente cuál de los dos tratamientos arroja los mejores resultados representativos para los potenciales estándar y las constantes de proporcionalidad necesarias para encontrar el potencial de unión líquida.

Se encuentra que al calibrar, las diferencias de pH experimental y teórico son más altas cerca de la zona de neutralidad, por lo que se decide refinar estos resultados ajustando datos a tres zonas en vez de dos, lográndose refinar el resultado en cierto grado, pero no completamente. Lo anterior podría deberse a que en esa zona se tiene el progresivo cambio de sensibilidad la cual dejaría de ser una constante en el modelo matemático utilizado.

Al realizar el estudio de experimentos de calibración consecutivos se observa que los parámetros de calibración cambian progresivamente, por lo que se realiza la prueba estadística t para determinar a partir de cual experimento se puede considerar que los resultados obtenidos difieren significativamente de los reportados por el primer experimento. El análisis estadístico sugiere que es preferible realizar un experimento de calibración del sistema electródico por cada experimento de interés analítico.

En este capítulo también se han estudiado las características del funcionamiento de los sensores tipo ISFET en medio acético glacial. Se determina en primer lugar el tiempo que tarda en estabilizar el electrodo dentro del medio antes de iniciar cualquier experimentación, el cual resultó menor a 10 minutos. Aprovechando los experimentos potenciométricos de titulación se determina el tiempo de respuesta del sensor monitoreando el tiempo durante el proceso del experimento, se encontró que después de cada adición de titulante es suficiente minuto y medio para la estabilización de la lectura de potencial. Este valor de tiempo de estabilización es mucho menor al registrado en medio acuoso, aun así es un tiempo razonablemente corto para alcanzar el equilibrio comparado con otros sensores incluso comerciales.

Una vez caracterizados los parámetros de tiempo de respuesta se realiza el análisis de reproducibilidad encontrando buena respuesta en experimentos con sensores en sus primeros usos en medio acético glacial, sin embargo se demuestra que se va perdiendo conforme se usa el sensor ISFET; al realizar la regeneración de la membrana de nitruro de silicio se encuentra que se recupera la reproducibilidad, por lo que se concluye que el medio provoca cambios progresivos y de cierto modo rápidos en la membrana sensora.

Se sugiere que los sensores ISFET pueden calibrarse del mismo modo el electrodo de membrana de vidrio. Se prueba aplicar los métodos de calibración simplificado y desarrollado, con ambos métodos se encuentran valores de pH experimental semejantes y con una buena correlación respecto a los valores teóricos.

Los experimentos de calibración del ISFET nos ayudan a caracterizar ciertas propiedades del comportamiento del mismo en medio acético glacial. Se encuentra que los sensores ISFET presentan un intervalo de detección que va de 4.2 a 10.4 en la escala de pH del medio estudiado; el análisis estadístico de los diferentes experimentos nos muestran que los límites de detección para diferentes sensores no presentan diferencias significativas entre sí, por lo que se puede concluir que este comportamiento es propio para la capacidad sensora de la membrana de nitruro de silicio. Se encontró que conforme se utiliza el sensor ISFET la sensibilidad en zona ácida decrece de manera apreciable mientras que la sensibilidad en zona básica aumenta, este comportamiento se registró en los dos ISFET estudiados por lo que concluimos que de algún modo la membrana de nitruro de silicio se hace más selectiva a los iones Ac^- conforme se usa en medio acético glacial. Estudios de Química Inorgánica de nitruro de silicio en contacto con ácido acético glacial se requieren para explicar este fenómeno así como el mecanismo por el que se tiene la sensibilidad en la membrana (tal y como en estudios

del comportamiento del nitruro de silicio en agua condujeron al desarrollo de las teorías que explican la sensibilidad de este material en soluciones acuosas).

En los siguientes estudios serán necesarios datos como los manejados en el presente capítulo, por lo que se decide tomar los valores de las dos técnicas viables de calibración de Biedermann y Sillen. Esto hace que en las secciones que siguen se comparan los cálculos obtenidos con ambas técnicas de calibración.

CAPÍTULO 4

**CÁLCULO DE CONSTANTES DE DISOCIACIÓN TOTAL DE
BASES Y PERCLORATOS DE BASES PROTONADAS
USANDO ESI E ISFET.**

4.1 ANTECEDENTES.

El ácido acético glacial se ha convertido en uno de los solventes no acuosos más utilizados e investigados. Su uso como solvente se remonta a 1884 cuando Raoult realizaba mediciones crioscópicas en soluciones de compuestos orgánicos y desde entonces investigadores como Beckmann y Davidson reportaron experimentos usando este solvente no acuoso. Sin embargo no fue sino hasta 1927 cuando Conant y Hall realizaron los primeros estudios de equilibrio ácido-base en soluciones de ácido acético glacial. Experimentos potenciométricos fueron realizados en medio acético glacial por Hutchison y Chandlee²⁷ usando un electrodo de hidrógeno y otro de mercurio-sulfato de mercurio (II), de aquí varios investigadores como Lamer y Eichelberger²⁹, Izgarichev y Pletnev³⁰, Rusell y Cameron³¹ ampliaron las investigaciones con el mismo electrodo indicador. En 1925 Conant y colaboradores^{32,33} propusieron por primera vez el uso del electrodo de cloranil (C₆Cl₄O₂) como electrodo indicador para medir la actividad del ion hidrógeno en ácido acético, donde la reacción electroquímica de semicelda es:



La reacción de la semicelda que completa el sistema electroquímico depende del electrodo de referencia usado.

Con base en los estudios realizados por Conant y colaboradores, Kolthoff y Bruckenstein²⁰ usan un electrodo de cloroanilo, un electrodo de calomel modificado como referencia y los valores que obtuvieron para la determinación espectrofotométrica de H₂SO₄²⁴ y piridina²⁴. Usan la siguiente celda:



HX corresponde a cualquier ácido, determinan la relación:

$$E_{\text{HX}} = E^{\circ}_{\text{HX}} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} + E_{\text{l,j}} \quad (4.3)$$

E_{HX} es el potencial medido por la celda, E°_{HX} es el potencial estándar de la misma, a_{H^+} es la actividad del protón solvatado y $E_{\text{l,j}}$ al potencial de unión líquida; este último desconocido pero asumido como constante. Considerando el siguiente equilibrio para el ácido HX:



se tiene que la constante de disociación total para el mismo es:

$$K_{\text{HX}} = \frac{a_{\text{H}_2\text{Ac}^+} a_{\text{X}^-}}{a_{\text{HX}} + a_{\text{H}_2\text{Ac}^+ \dots \text{X}^-}} \quad (4.5)$$

Considerando que la concentración estequiométrica del ácido C_{HX} = $a_{HX} + a_{H_2Ac^+ \dots X^-}$ y que $a_{H_2Ac^+} = a_{X^-}$ se tiene que:

$$a_{H_2Ac^+} = \sqrt{K_{HX} C_{HX}} \quad (4.6)$$

Combinando 4.3 y 4.6 se obtiene una ecuación más útil:

$$E_{HX} = E^0_{HX} + \frac{RT}{2F} \ln K_{HX} + \frac{RT}{2F} \ln C_{HX} \quad (4.7)$$

la cual relaciona el potencial de celda con la concentración del ácido y la constante de disociación total del mismo, de este modo, si se conoce el potencial estándar del sistema, se puede conocer en consecuencia el valor de K_{HX} .

Del mismo modo, para bases usaron la celda:



y sabiendo que la constante de autoprotólisis es:

$$K_s = a_{H_2Ac^+} a_{Ac^-} \quad (4.9)$$

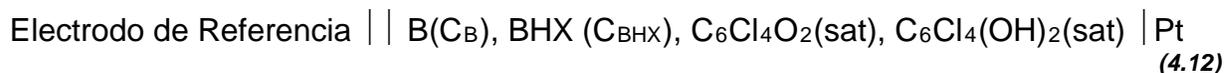
y que la constante de disociación total de la base es:

$$K_B = \frac{a_{BH^+} a_{Ac^-}}{C_B} \quad (4.10)$$

de una manera análoga a la obtención de 4.7, obtienen la expresión:

$$E_B = E^0_{HX} + \frac{RT}{F} \ln K_s + \frac{RT}{2F} \ln K_B + \frac{RT}{2F} \ln C_B \quad (4.11)$$

Para obtener la expresión de un sistema conteniendo una base y una sal con un catión en común usan la siguiente celda:



Y conociendo 4.9, 4.10 y

$$K_{BHClO_4} = \frac{a_{BH^+} a_{ClO_4^-}}{C_{BHClO_4}} \quad (4.13)$$

llegan a la expresión:

$$E_{B, BHX} = E^{0}_{HX} + \frac{RT}{F} \ln K_s + \frac{RT}{2F} \ln K_B C_B + \frac{RT}{2F} \ln (K_B C_B + K_{BHX} C_{BHX}) \quad (4.14)$$

Usando las expresiones anteriores, Kolthoff y Bruckenstein fueron capaces de calcular las constantes de disociación total de una amplia variedad de ácidos, bases y sales obteniendo una gran concordancia con los resultados obtenidos espectrofotométricamente.

Casi 40 años después de los experimentos de Kolthoff y Bruckenstein, su método continúa siendo el único usado para la determinación potenciométrica de constantes de equilibrio en ácido acético glacial³⁴⁻³⁹ (aunque no se aplica en este trabajo, Kolling⁽²⁶⁾ desarrolla un método interesante para la determinación de constantes de disociación total de bases, que tiene su fundamento en las ecuaciones de Kolthoff y Bruckenstein; este método se describe en el apéndice). En el presente capítulo se desarrolla esta técnica para calcular las constantes de equilibrio de diversas bases así como de sus correspondientes sales de perclorato haciendo uso del seguimiento potenciométrico de titulaciones de diferentes bases con ácido perclórico. Además del método tradicional, se prueba una nueva técnica de determinación de constantes consistente en el uso del programa SUPERQUAD⁴⁰, el cual se ha vuelto una herramienta importante para el cálculo de constantes de equilibrio en medio acuoso a partir de datos de titulaciones potenciométricas. El principio de funcionamiento de SUPERQUAD consiste en la aplicación reiterada del método de mínimos cuadrados a las diferencias generadas entre los datos potenciométricos experimentales y los teóricos calculados por el mismo programa usando el algoritmo de Marquardt. El uso de este programa, aunque muy amplio en solución acuosa, no está registrado para titulaciones en medios no acuosos. En este capítulo se muestra el intento de aplicar este método de determinación de constantes de equilibrio para comprobar su posible uso en este medio. Se debe recordar que, como se mencionó en el capítulo anterior, los cálculos se realizan aplicando tanto el método de Biedermann y Sillen simplificado como el desarrollado.

En los capítulos anteriores se han discutido las características del funcionamiento de los ISFET para la determinación del pH en medio acuoso. En este capítulo también se pretende realizar el estudio cuantitativo de las titulaciones de diversas titulaciones potenciométricas aplicando el proceso de calibración descrito en el capítulo anterior para realizar el cálculo de constantes de disociación total en medio acético glacial. Cabe aclarar que, dados los límites de detección encontrados para estos sensores en medio acético glacial, la medición del potencial en soluciones de base pura nos reportaría resultados no confiables, por lo que el cálculo de las constantes de disociación total de bases por el método de Kolthoff y Bruckenstein usando estos sensores no es posible. Sin embargo, se estudiará la posibilidad de encontrar las constantes correspondientes al perclorato de la base protonada con los puntos experimentales confiables correspondientes a la primera parte del experimento de titulación.

4.2 PARTE EXPERIMENTAL

4.2.1 INSTRUMENTACIÓN.

La instrumentación utilizada es la misma que se describe en el Capítulo 3.

4.2.2 REACTIVOS Y SOLUCIONES.

Básicamente se usan los mismos descritos en el Capítulo 3. Se usan piridina, anilina y dietilamina de grado analítico las cuáles fueron bidestiladas para evitar la presencia de óxidos.

4.2.3 PROCEDIMIENTO.

Se realizan titulaciones de diversas concentraciones de anilina, piridina y dietilamina en ácido acético glacial usando ácido perclórico previamente estandarizado con TRIS. Para cada experimento se tiene un experimento de calibración previo como se describen en el Capítulo 3. Dado que el electrodo de vidrio disponible no es compuesto, se hace un estudio previo para comparar los datos potenciométricos obtenidos mediante un multímetro y un potenciómetro. Con los datos de calibración correspondientes (método de Biedermann y Sillen simplificado y desarrollado) se hace el cálculo de las constantes de disociación total de las bases y sus correspondientes sales de perclorato usando tanto el método de Kolthoff y Bruckenstein como el programa SUPERQUAD.

4.3 RESULTADOS.

4.3.1 MULTÍMETRO O POTENCIÓMETRO

Cuando se esta acostumbrado a trabajar con electrodos selectivos a iones, el uso de un multímetro para recabar datos experimentales se vuelve común. En cambio, para los electrodos de vidrio (compuestos o no) en medio acuoso, es común el uso del llamado pHmetro que no es mas que un potenciómetro. Se suele preferir el uso de este último debido al circuito de preamplificación que permite obtener señales más nítidas y libres de ruido. Ante estos hechos resulta conveniente verificar el comportamiento de nuestro electrodo de vidrio, especial para medio acético glacial, en los dos aparatos eléctricos y verificar la posibilidad de utilizarlo indistintamente en cualquiera de estos. Aprovechando las titulaciones de calibración con acetato de sodio descritas en el capítulo anterior, se hace un estudio comparativo de los resultados para diversos experimentos realizados a las mismas condiciones pero recabando datos con el multímetro y con el potenciómetro.

En las figuras 4.1 y 4.2 se muestra una curva de titulación potenciométrica representativa de las obtenidas mediante ambos aparatos de medición.

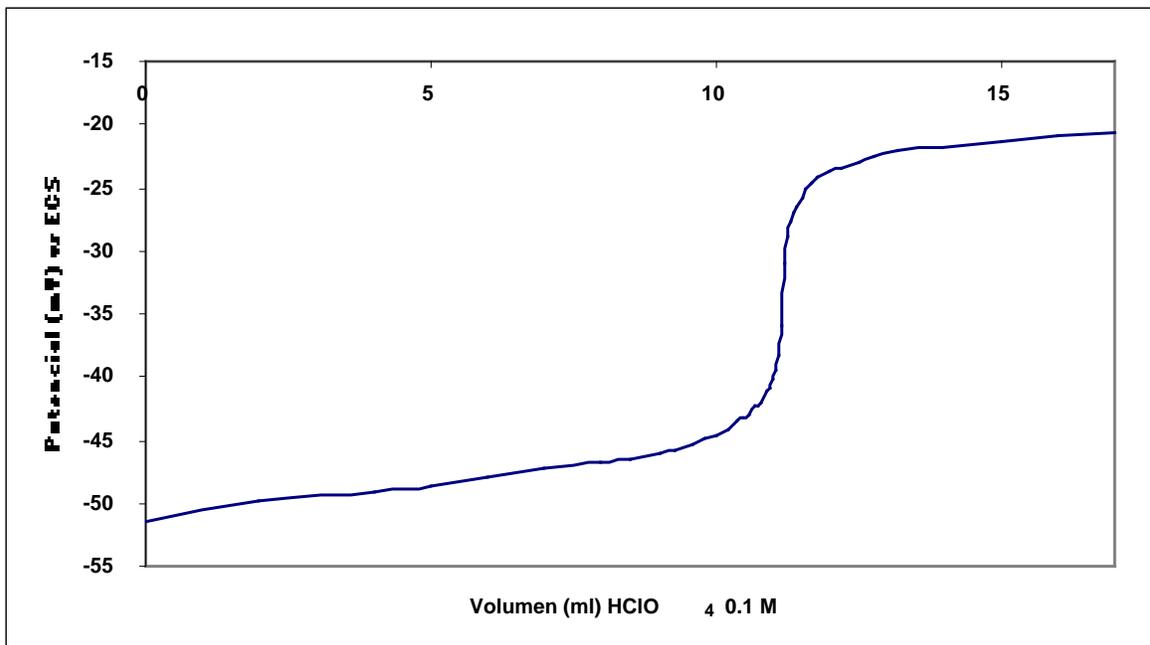


FIGURA 4.1. Curva potenciométrica de la titulación en medio acético glacial de acetato de sodio 0.028 M con ácido perclórico 0.1 M. Resultados registrados a través de un multímetro.

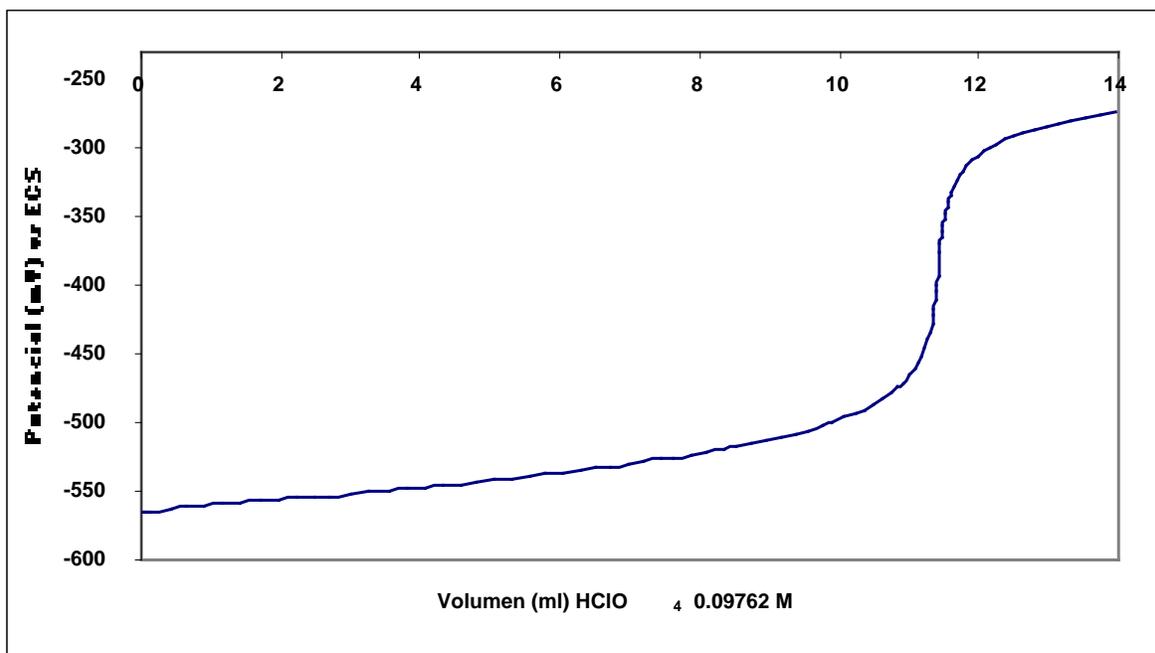


FIGURA 4.2. Curva potenciométrica de la titulación en medio acético glacial de acetato de sodio 0.028 M con ácido perclórico 0.09762 M. Resultados registrados a través de un potenciómetro.

Se observa que el intervalo de potencial de respuesta medido es más amplio con los resultados obtenidos a partir del potenciómetro que con los del multímetro; esto se hace evidente al hacer el análisis estadístico de calibración y obtener las sensibilidades correspondientes, en la tabla 4.1 se muestran las correspondientes para los experimentos mostrados.

TABLA 4.1. Resultados comparativos de sensibilidad obtenidos mediante el análisis de datos recabados en un multímetro y un potenciómetro.

Resultados registrados en:	Sensibilidad Zona Ácida (mV por década pH)	Sensibilidad Zona Básica (mV por década pH)
Multímetro	5.00 ± 0.05	4.66 ± 0.05
	7.03 ± 0.04	5.33 ± 0.09
	4.58 ± 0.05	6.06 ± 0.08
Potenciómetro	54.67 ± 0.70	55.00 ± 0.40
	62.21 ± 0.33	54.23 ± 0.43
	57.44 ± 0.89	52.94 ± 0.48

Como se puede observar, la sensibilidad obtenida con los datos del multímetro es alrededor de diez veces menor que aquella obtenida con los datos del potenciómetro, lo que demuestra la importancia de la amplificación de la señal obtenida en este último, entre otras cosas para disminuir la interferencia del ruido instrumental registrado con el multímetro puede afectar los resultados obtenidos. Dado lo anterior, se prefiere trabajar exclusivamente con el potenciómetro para el análisis de las constantes de disociación buscadas.

4.3.2 PRIMERAS APLICACIONES DE SUPERQUAD PARA LA DETERMINACIÓN DE CONSTANTES DE DISOCIACIÓN TOTAL DE BASES EN ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL.

Para corroborar la posibilidad de usar el programa computacional SUPERQUAD para el cálculo de constantes de equilibrio en ácido acético glacial, se alimentan los datos correspondientes a diferentes experimentos de calibración; con esto se le pide al programa que refine las constantes correspondientes al acetato de sodio. Se le alimentan al programa las condiciones del experimento como concentración inicial de base, concentración del titulante, temperatura de trabajo, datos potenciométricos del experimento de titulación, los correspondientes datos termodinámicos calculados mediante la calibración y las interacciones posibles entre las especies presentes durante la titulación con sus correspondientes constantes de equilibrio.

Para el acetato de sodio, los equilibrios de formación alimentadas a SUPERQUAD son las siguientes:



La constante de disociación total del ácido perclórico está reportada en la literatura²⁴ con valor de $10^{-4.87}$, de la misma forma que la del perclorato de sodio, $10^{-5.48}$, y la del acetato de sodio, $10^{-6.58}$. Con los datos obtenidos de los experimentos de

calibración se hace que SUPERQUAD refine los valores alimentados para las constantes de equilibrio usando diferentes combinaciones, con el objetivo de compararlos con los ya reportados, concentrándonos en aquéllos que pertenecen a la base y a su perclorato. En las siguientes tablas comparativas se muestran los resultados al alimentar al programa los datos experimentales obtenidos (80 datos en promedio) junto con los obtenidos con la aplicación de la calibración de Biedermann y Sillen tanto simplificada como desarrollada.

TABLA 4.2. Determinación de los valores para las constantes de disociación total refinando únicamente la constante de la base y de la sal de perclorato correspondiente. La letras en cursiva indican que los valores correspondientes se mantuvieron constantes, por lo que no fueron refinados.

Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
pK_{HClO_4}	<i>4.87</i>	<i>4.87</i>	<i>4.87</i>	<i>4.87</i>
pK_B	7.04 ± 0.03	6.71 ± 0.04	6.56 ± 0.01	6.49 ± 0.01
pK_{BHClO_4}	6.23 ± 0.07	5.87 ± 0.09	5.30 ± 0.01	4.92 ± 0.01
pK_s	<i>13.79</i>	<i>13.31</i>	<i>14.36</i>	<i>14.71</i>
Método de calibración desarrollada				
pK_{HClO_4}	<i>4.87</i>	<i>4.87</i>	<i>4.87</i>	<i>4.87</i>
pK_B	6.51 ± 0.03	6.42 ± 0.17	6.53 ± 0.01	6.48 ± 0.10
pK_{BHClO_4}	5.22 ± 0.05	5.52 ± 0.15	5.47 ± 0.01	5.49 ± 0.17
pK_s	<i>13.31</i>	<i>12.56</i>	<i>14.49</i>	<i>14.52</i>

TABLA 4.3. Determinación de los valores para las constantes de disociación total refinando las constantes de equilibrio de la base, de la sal de perclorato, y del ácido perclórico correspondiente. La letras en cursiva indican que los valores correspondientes se mantuvieron constantes, por lo que no fueron refinados.

Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
pK_{HClO_4}	5.15 ± 0.01	$4.28 \pm$ excesivo	4.81 ± 0.05	4.89 ± 0.09
pK_B	7.15 ± 0.01	6.00 ± 0.11	6.49 ± 0.06	$6.57 \pm$ excesivo
pK_{BHClO_4}	6.52 ± 0.02	$4.32 \pm$ excesivo	5.15 ± 0.14	$4.97 \pm$ excesivo
pK_s	<i>13.79</i>	<i>13.31</i>	<i>14.36</i>	<i>14.71</i>
Método de calibración desarrollada				
pK_{HClO_4}	5.55 ± 0.02	2.98 ± 0.10	4.94 ± 0.10	4.30 ± 0.07
pK_B	7.22 ± 0.02	5.03 ± 0.10	6.40 ± 0.08	6.28 ± 0.10
pK_{BHClO_4}	6.72 ± 0.04	$3.26 \pm$ excesivo	$5.02 \pm$ excesivo	$4.86 \pm$ excesivo
pK_s	<i>13.31</i>	<i>12.56</i>	<i>14.49</i>	<i>14.52</i>

TABLA 4.4. Determinación de los valores para las constantes de disociación total refinando las constantes de equilibrio de la base, de la sal de perclorato, y del equilibrio de autoprotólisis correspondiente. La letras en cursiva indican que los valores correspondientes se mantuvieron constantes, por lo que no fueron refinados.

Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
pK_{HClO_4}	4.87	4.87	4.87	4.87
pK_B	6.03 ± 0.01	8.08 ± 0.04	5.48 ± 0.01	5.43 ± 0.01
pK_{BHClO_4}	5.41 ± 0.02	6.26 ± 0.10	5.3 ± 0.06	4.92 ± 0.01
pK_s	13.22 ± 0.01	13.43 ± 0.14	13.32 ± 0.07	13.68 ± 0.07
Método de calibración desarrollada				
pK_{HClO_4}	4.87	4.87	4.87	4.87
pK_B	5.39 ± 0.01	$10.34 \pm$ excesivo	5.48 ± 0.01	$6.38 \pm$ excesivo
pK_{BHClO_4}	5.00 ± 0.01	$8.53 \pm$ excesivo	5.30 ± 0.01	$6.45 \pm$ excesivo
pK_s	12.36 ± 0.02	$14.27 \pm$ excesivo	13.32 ± 0.07	$12.90 \pm$ excesivo

TABLA 4.5. Determinación de los valores para las constantes de disociación total refinando los valores para todas las constantes de equilibrio de los equilibrios involucrados.

Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4
pK_{HClO_4}	4.91 ± 0.05	4.88 ± 0.03	4.79 ± 0.03	4.83 ± 0.01
pK_B	6.13 ± 0.07	8.12 ± 0.15	5.28 ± 0.09	5.35 ± 0.08
pK_{BHClO_4}	5.51 ± 0.16	$6.3 \pm$ excesivo	5.1 ± 0.09	$4.83 \pm$ excesivo
pK_s	13.27 ± 0.07	$13.45 \pm$ excesivo	13.22 ± 0.08	13.68 ± 0.12
Método de calibración desarrollada				
pK_{HClO_4}	5.33 ± 0.01	3.76 ± 0.05	4.79 ± 0.03	4.27 ± 0.02
pK_B	6.49 ± 0.02	7.38 ± 0.11	5.28 ± 0.04	$6.38 \pm$ excesivo
pK_{BHClO_4}	6.10 ± 0.02	$5.6 \pm$ excesivo	5.1 ± 0.09	4.70 ± 0.03
pK_s	12.90 ± 0.1	12.78 ± 0.14	13.22 ± 0.08	12.06 ± 0.04

De las tablas 4.2 a 4.5 se puede notar en primera instancia que en general, SUPERQUAD devuelve valores para las constantes de equilibrio de interés cercanos a los reportados en la literatura. Aún con esto, se observa que únicamente en las aplicaciones manteniendo fijas la constante de disociación total del ácido perclórico y la constante de autoprotólisis no se obtienen resultados con desviaciones estándar excesivas.

Con base en estos resultados, para el cálculo de las constantes de equilibrio con el programa SUPERQUAD, se elige mantener fijos los valores de la constante de

disociación total del ácido perclórico y de la constante de autoprotólisis, y refinando los valores de la constante de disociación total de la base y de la sal de perclorato de la base protonada.

4.3.3 CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN TOTAL PARA PIRIDINA Y SU PERCLORATO PROTONADO USANDO ESI.

Se titula una solución 0.0308 M de piridina en ácido acético glacial usando para ello una solución 0.0962 M de ácido perclórico en ácido acético glacial. En la figura 4.3 se muestra una de las curvas potenciométricas representativa de las obtenidas para este sistema.

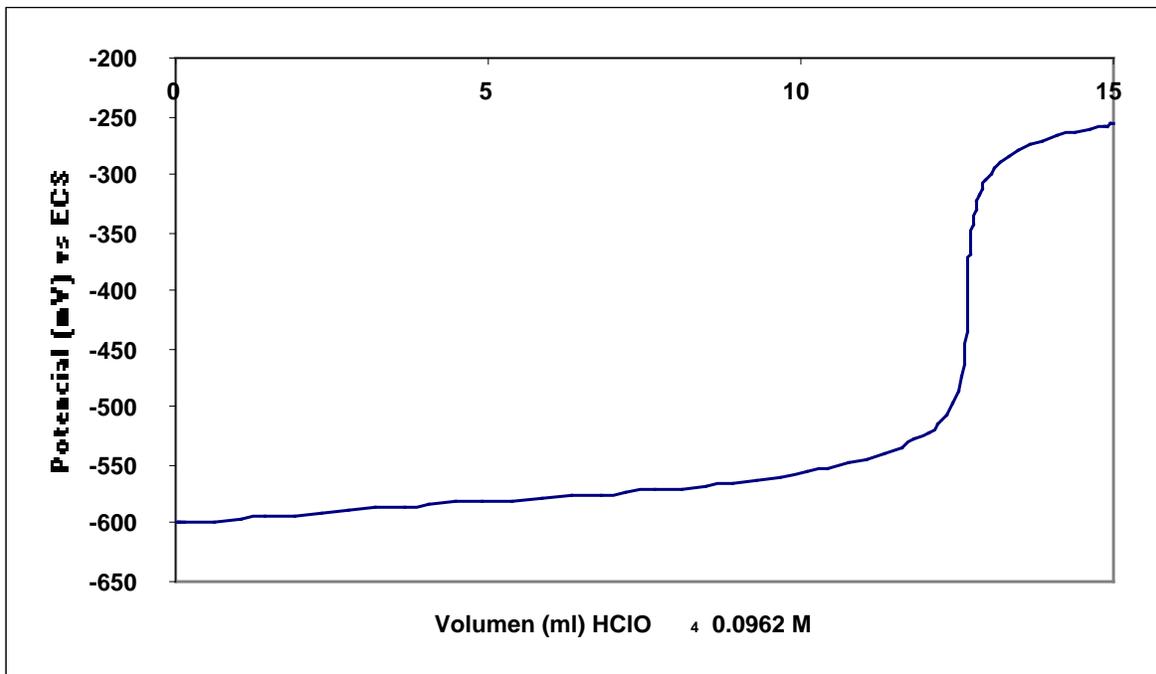


FIGURA 4.3. Curva potenciométrica típica de la titulación de piridina 0.0308 M con ácido perclórico 0.0962 M en ácido acético glacial.

4.3.3.1 METODO DE KOLTHOFF Y BRUCKENSTEIN.

Usando los datos termodinámicos de las calibraciones, el potencial medido a concentración conocida de piridina, y sustituyéndolos en las expresiones 4.11 y 4.14 se puede calcular las constantes de disociación total de la piridina y del perclorato de la piridina protonada. En la tabla 4.6 se pueden observar los resultados obtenidos considerando la calibración simplificada y la desarrollada comparándolos con otros resultados encontrados en la literatura.

TABLA 4.6. Resultados para la determinación de constantes de disociación total para la piridina y el perclorato de piridina protonada.

Determinación potenciométrica Kolthoff y Bruckenstein ²⁴						
pK _{Piridina}	6.10 ^{**}					
pK _{PirHClO₄}	5.45 ^{**}					
Determinación potenciométrica Kolling ²⁶						
pK _{Piridina}	5.97 ^{***}					
pK _{PirHClO₄}	No reportado					
Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5	
pK _{Piridina}	6.02 ± 0.09	6.03 ± 0.13	6.09 ± 0.08	5.96 ± 0.08	6.09 ± 0.05	
pK _{PirHClO₄}	5.28 ± 0.17	5.26 ± 0.09	5.06 ± 0.13	5.29 ± 0.14	5.05 ± 0.15	
Método de calibración desarrollada						
pK _{Piridina}	6.01 ± 0.10	6.04 ± 0.11	6.01 ± 0.10	6.14 ± 0.05	5.90 ± 0.09	
pK _{PirHClO₄}	5.27 ± 0.09	5.35 ± 0.07	5.3 ± 0.18	5.57 ± 0.16	5.25 ± 0.19	

* Estos valores son los que comúnmente se encuentran en los libros de texto. **Kolthoff y Bruckenstein no reportan la desviación de sus resultados. *** Kolling no reporta la desviación de sus resultados.

Se aplica el criterio de Chauvenet para rechazar los dos datos de mayor carácter atípico y así realizar el análisis estadístico con los mejores valores obtenidos. Este criterio se aplicará en lo sucesivo antes de realizar el análisis estadístico de resultados. A partir de la distribución t considerando varianzas heterogéneas a un nivel significativo del 5% y considerando como valor verdadero el reportado por Kolthoff y Bruckenstein, se obtienen los resultados que se muestran en la tabla 4.7.

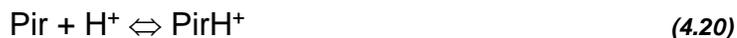
TABLA 4.7. Análisis de distribución t considerando varianzas heterogéneas para las constantes de equilibrio de piridina obtenidas usando el método de cálculo de constantes de equilibrio de Kolthoff y Bruckenstein.

	Media pK _{Piridina}	t calculado	Diferencia significativa respecto a t crítica (P=0.05) para 2 grados de libertad = 4.30	Media pK _{PirHClO₄}	t calculado	Diferencia significativa respecto a t crítica (P=0.05) para 2 grados de libertad = 4.30
Calibración simplificada	6.07 ± 0.05	0.57	no	5.28 ± 0.08	2.13	no
Calibración desarrollada	6.02 ± 0.06	1.33	no	5.27 ± 0.09	2.0	no

Según los resultados de la tabla anterior, a partir del análisis t realizado no se encuentran diferencias significativas en ninguno de los cálculos de las medias que representan las constantes de equilibrio de interés.

4.3.3.2 APLICACIÓN DEL PROGRAMA SUPERQUAD.

Valiéndonos de los resultados experimentales y de los datos de la calibración correspondientes, se refinan los datos de las constantes de disociación total para la piridina y para el perclorato de piridina protonada. Como ya se discutió, el principal punto a considerar al utilizar el programa SUPERQUAD consiste en el planteamiento de los equilibrios involucrados en el sistema a titular. Se encuentra que los equilibrios de formación a considerar para las bases que no son del tipo del acetato de sodio deben ser planteados de manera distinta a como se hizo en la sección 4.3.2. Los equilibrios de formación alimentados al programa SUPERQUAD para el refinamiento de las constantes de equilibrio para la piridina se muestran a continuación:



Para el refinamiento, se mantienen constantes los valores para la constante de equilibrio del ácido perclórico y la de autoprotólisis, que corresponden a los equilibrios 4.18 y 4.20 respectivamente. Los equilibrios de formación cuyas constantes de equilibrio se refinan corresponden a 4.19 y 4.20, de los cuales por ley de Hess se pueden obtener las constantes de equilibrio para los equilibrios de interés:



En la tabla 4.8 se muestran los resultados obtenidos para cinco experimentos diferentes, alimentando los datos obtenidos mediante la calibración simplificada y desarrollada, y se comparan con algunos valores reportados en la literatura.

TABLA 4.8. Resultados para la determinación de constantes de disociación total para la piridina y el perclorato de piridina protonada usando el programa estadístico SUPERQUAD.

Determinación potenciométrica Kolthoff y Bruckenstein^{*24}					
pK_{Piridina}	6.10 ^{**}				
pK_{PirHClO₄}	5.45 ^{**}				
Determinación potenciométrica Kolling⁽¹⁷⁾					
pK_{Piridina}	5.97 ^{***}				
pK_{PirHClO₄}	No reportado				
SUPERQUAD Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
pK_{Piridina}	5.83 ± 0.03	6.25 ± 0.04	6.73 ± 0.05	5.59 ± 0.04	6.72 ± 0.03
pK_{PirHClO₄}	5.17 ± 0.05	5.01 ± 0.04	6.06 ± 0.07	4.23 ± 0.04	6.32 ± 0.05
SUPERQUAD Método de calibración desarrollada					
pK_{Piridina}	6.08 ± 0.01	5.81 ± 0.02	6.82 ± 0.06	5.62 ± 0.03	5.89 ± 0.02
pK_{PirHClO₄}	5.43 ± 0.03	5.00 ± 0.03	7.07 ± 0.12	4.22 ± 0.04	5.69 ± 0.02

** Estos valores son los que comúnmente se encuentran en los libros de texto. **Kolthoff y Bruckenstein no reportan la desviación de sus resultados. *** Kolling no reporta la desviación de sus resultados.*

En la tabla 4.8 se encuentra que SUPERQUAD refina, en general, valores para las constantes de equilibrio de interés cercanos a los esperados. Sin embargo, se observa una pobre reproducibilidad en los resultados de experimento a experimento, lo cual puede ser indicativo de la existencia de algún error sistemático en el método. Tratando de aislar el origen del posible error sistemático, se observa que los experimentos 3 y 4 reportan los resultados más alejados de los que se espera obtener. Consultando los datos de la calibración para cada experimento se observa que precisamente en los experimentos 3 y 4 se tiene un apreciable cambio en la sensibilidad del electrodo de vidrio al pasar de la zona básica a la zona ácida, véase tabla 4.9.

TABLA 4.9. Datos de la sensibilidad para zona ácida y básica encontrados en los experimentos de calibración correspondientes a cada experimento potenciométrico.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
Sensibilidad zona básica (mV/pH)	53.10 ± 0.23	52.50 ± 0.82	52.64 ± 0.86	52.51 ± 0.82	53.47 ± 0.75
Sensibilidad zona ácida (mV/pH)	53.59 ± 0.19	54.11 ± 0.29	48.82 ± 0.31	59.11 ± 0.29	54.64 ± 0.23

Este cambio tan marcado en la sensibilidad no puede ser considerado en el análisis estadístico que realiza SUPERQUAD, pues el programa considera una sensibilidad uniforme en toda la curva de titulación potenciométrica; se debe considerar que, aún un leve cambio en la sensibilidad nos provocaría un error al obtener los resultados refinados por SUPERQUAD.

Se aplica el mismo criterio que en el análisis de los resultados del método de Kolthoff y Bruckenstin, se aplica el criterio de Chauvenet para descartar los dos valores con características más atípicas y posteriormente se realiza el análisis estadístico de los resultados encontrados considerando los mejores datos. En la tabla 4.10 se presentan los resultados de la prueba de distribución t considerando varianzas heterogéneas a un nivel de significación del 5% para los datos reportados por SUPERQUAD.

TABLA 4.10. Análisis de distribución t para las constantes de equilibrio de piridina obtenidas usando SUPERQUAD respecto al valor de Kolthoff y Bruckenstein $pK_B=6.1$, $pK_{BHClO_4}=5.45$.

	Media pK_{Piridina}	t calculado	Diferencia significativa respecto a t crítica ($P=0.05$) para 2 grados de libertad = 4.30	Media K_{PirHClO_4}	t calculado	Diferencia significativa respecto a t crítica ($P=0.05$) para 2 grados de libertad = 4.30
Calibración simplificada	6.57 ± 0.03	15.7	si	5.41 ± 0.03	1.33	no
Calibración desarrollada	5.93 ± 0.01	17.0	si	5.37 ± 0.02	4.0	no

Los resultados de la tabla anterior nos muestran en los datos de calibración simplificada una diferencia significativa para el caso del pK de la constante de equilibrio de la piridina entre la media calculada con los resultados experimentales y el valor reportado por Kolthoff y Bruckenstein (el error sistemático puede deberse a la diferencia de sensibilidades que se expuso con anterioridad), aunque no sucede lo mismo para los resultados del pK del perclorato de piridina protonada. Aquí es interesante notar que los resultados obtenidos mediante la aplicación de la calibración desarrollada mejoran en todos los casos la precisión de los resultados obtenidos.

Dados los resultados obtenidos se puede pensar en descartar el método de SUPERQUAD para la obtención de constantes de disociación total, sin embargo, se debe recordar que se están considerando los datos reportados por Kolthoff y Bruckenstein como verdaderos solo por el hecho de que son los más reportados en la literatura y frecuentemente son utilizados como “patrones” de comparación en ciertos experimentos reportados. Sin embargo, no hay que olvidar que estos valores fueron reportados hace casi cincuenta años y que no se considera ninguna incertidumbre en el cálculo de los mismos. Se usan los resultados obtenidos en esta sección y en la 4.3.3.1 para comprobar estadísticamente si los dos métodos usados para determinar las constantes de equilibrio de piridina (Kolthoff y SUPERQUAD) difieren de manera significativa en cuanto a los resultados de las medias obtenidas; para ello se aplica la prueba t de dos colas considerando varianzas heterogéneas, a un nivel de significancia del 5%, en la tabla 4.11 se presentan los resultados obtenidos.

TABLA 4.11. Resultados del análisis estadístico t (P=0.05) considerando varianzas heterogéneas para la comparación de los resultados arrojados por los métodos de Kolthoff-Bruckenstein y SUPERQUAD para la determinación de constantes de disociación total de piridina y su perclorato protonado.

	t calculada para dos grados de libertad	Diferencia significativa respecto al valor t (P=0.05) crítico (dos colas) para dos grados de libertad= 4.30
Respecto a pK_{pir}		
Calibración simplificada Kolthoff/SUPERQUAD	8.57	si
Calibración desarrollada Kolthoff/SUPERQUAD	1.48	no
Respecto a $pK_{PirHClO_4}$		
Calibración simplificada Kolthoff/SUPERQUAD	1.52	no
Calibración desarrollada Kolthoff/SUPERQUAD	1.08	no

Con base en estos últimos resultados, se encuentra que en general no se tienen diferencias significativas entre los resultados encontrados aplicando los dos métodos discutidos, Kolthoff-Bruckenstein y SUPERQUAD. Es interesante notar que la única excepción se da al considerar los datos de la calibración simplificada para el cálculo de la constante de disociación total de la piridina.

4.3.4 CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN TOTAL PARA DIETILAMINA Y SU PERCLORATO PROTONADO USANDO ESI.

En la figura 4.4 se muestra una curva potenciométrica representativa para la titulación de dietilamina 0.0243 M con ácido perclórico 0.09762M en ácido acético glacial.

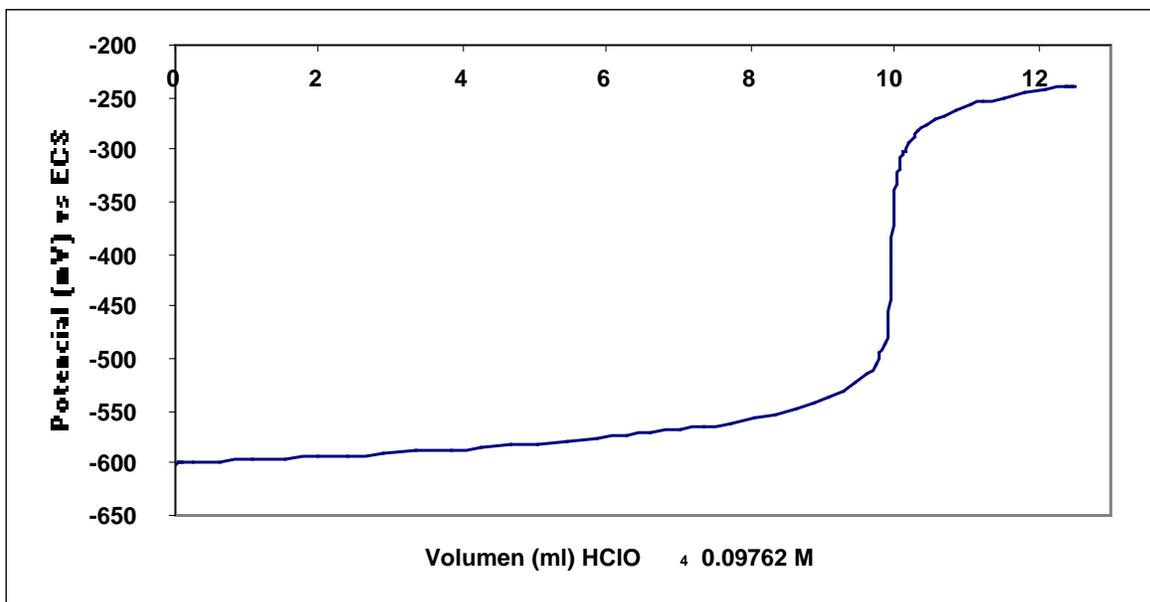


FIGURA 4.4. Curva potenciométrica típica para la titulación de anilina 0.0243 M con ácido perclórico 0.0962 M en ácido acético glacial.

4.3.4.1 METODO DE KOLTHOFF Y BRUCKENSTEIN.

Usando las expresiones 4.14 y 4.11, los datos obtenidos mediante la calibración, y los resultados experimentales, se obtienen las constantes de disociación total para la dietilamina y el perclorato de dietilamina protonada. En la tabla 4.12 se muestran los resultados obtenidos para el cálculo de constantes mediante el método de Kolthoff y Bruckenstein y los valores reportados por Kolling, único autor encontrado que reporta las constantes de equilibrio para esta base.

TABLA 4.12. Resultados para la determinación de constantes de disociación total para la dietilamina y el perclorato de dietilamina protonada.

Determinación potenciométrica Kolling ²¹						
pK _{Dietilamina}	5.55*					
pK _{DietHClO₄}	4.59*					
Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5	
pK _{Dietilamina}	5.54 ± 0.07	5.50 ± 0.10	5.49 ± 0.08	5.39 ± 0.12	5.51 ± 0.08	
pK _{DietHClO₄}	4.70 ± 0.10	3.32 ± 0.47	4.24 ± 0.23	4.36 ± 0.11	4.45 ± 0.09	
Método de calibración desarrollada						
pK _{Dietilamina}	5.39 ± 0.11	5.53 ± 0.05	5.49 ± 0.10	5.41 ± 0.09	5.53 ± 0.04	
pK _{DietHClO₄}	4.28 ± 0.09	4.53 ± 0.14	4.40 ± 0.19	4.47 ± 0.18	4.51 ± 0.15	

* Kolling no reporta la desviación de sus resultados.

Para el análisis de los resultados se aplican los mismos criterios que para los obtenidos en el análisis de piridina. Se realiza el análisis estadístico de los tres mejores datos a partir de la distribución t considerando varianzas heterogéneas a un nivel significativo de 5% comparando con los valores reportados por Kolling considerándolos como verdaderos. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.13.

TABLA 4.13. Análisis de distribución t (P=0.05) para las constantes de equilibrio de dietilamina obtenidas respecto al valor reportado por Kolling, usando el método de cálculo de constantes de equilibrio de Kolthoff y Bruckenstein.

	Media pK _{Dietilamina}	t calculado	Diferencia significativa respecto a t crítica (P=0.05) para 2 grados de libertad = 4.30	Media pK _{DietHClO₄}	t calculado	Diferencia significativa respecto a t crítica (P=0.05) para 2 grados de libertad = 4.30
Calibración simplificada	5.50 ± 0.05	1.0	no	4.35 ± 0.09	2.67	no
Calibración desarrollada	5.52 ± 0.04	0.75	no	4.50 ± 0.09	1.0	no

Los resultados para el cálculo de las constantes de disociación total de las especies de dietilamina, indistintamente del método de calibración usado, no presentan diferencias significativas respecto al valor reportado por Kolling; una vez más es interesante notar que, al menos en el cálculo de la constante de equilibrio de la base, la precisión mejora al aplicar la calibración desarrollada.

4.3.4.2 APLICACIÓN DEL PROGRAMA SUPERQUAD.

Se aplica la misma metodología que para el análisis de piridina, los datos de calibración y los resultados potenciométricos se alimentan al programa SUPERQUAD. Los equilibrios de formación alimentados al programa se presentan a continuación:



donde los equilibrios de interés corresponden a 4.25 y 4.26 pues son los que se le pide al programa que refine y a partir de ellos usando Ley de Hess se obtienen los valores para las constantes de equilibrio de los equilibrios de interés:



En la tabla 4.14 se presentan los resultados obtenidos al aplicar SUPERQUAD para el análisis de los experimentos, además se muestran una vez mas los datos reportados por Kolling para las constantes de equilibrio de las especies de interés.

TABLA 4.14. Resultados para la determinación de constantes de disociación total para la dietilamina y el perclorato de dietilamina protonada usando el programa computacional SUPERQUAD.

Determinación potenciométrica Kolling ²¹						
pK _{Dietilamina}	5.55*					
pK _{DietHClO₄}	4.59*					
SUPERQUAD Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5	
pK _{Dietilamina}	5.52 ± 0.04	5.04 ± 0.07	5.56 ± 0.05	5.59 ± 0.04	5.42 ± 0.05	
pK _{DietHClO₄}	4.56 ± 0.05	3.84 ± 0.11	4.61 ± 0.08	4.23 ± 0.04	4.32 ± 0.07	
SUPERQUAD Método de calibración desarrollada						
pK _{Dietilamina}	5.79 ± 0.04	5.13 ± 0.02	5.00 ± 0.01	5.22 ± 0.06	5.39 ± 0.10	
pK _{DietHClO₄}	5.20 ± 0.05	4.97 ± 0.05	4.45 ± 0.01	4.32 ± 0.09	4.69 ± 0.13	

* Kolling no reporta la desviación de sus resultados.

Al igual que en el método anterior, se realiza la prueba estadística t considerando varianzas heterogéneas correspondientes al nivel de significación del 5% para determinar si existen diferencias significativas entre el valor refinado por SUPERQUAD y el reportado por Kolling tomando este último como valor verdadero. En la tabla 4.15 se presentan los resultados obtenidos.

TABLA 4.15. Análisis de distribución t para las constantes de equilibrio de dietilamina obtenidas usando SUPERQUAD respecto al valor de Kolling pK_B=5.55, pK_{BHClO₄}=4.59.

	Media pK _{Dietilamina}	t calculado	Diferencia significativa respecto a t crítica (P=0.05) para 2 grados de libertad = 4.30	Media K _{DietHClO₄}	t calculado	Diferencia significativa respecto a t crítica (P=0.05) para 2 grados de libertad = 4.30
Calibración simplificada	5.56 ± 0.03	0.33	no	4.37 ± 0.03	7.33	si
Calibración desarrollada	5.12 ± 0.02	21.5	si	4.48 ± 0.05	2.2	no

Se encuentra una diferencia significativa entre el valor reportado por Kolling y el valor refinado por SUPERQUAD para la constante de equilibrio del perclorato de dietilamina en el uso de los datos de calibración simplificada; por el contrario, para los datos de calibración desarrollada se encuentra diferencia en el valor refinado para la

dietilamina. Se debe recordar que en estos resultados se puede tener la interferencia del error del cambio de sensibilidad del electrodo de vidrio.

Se usan los resultados obtenidos en esta sección y en la 4.3.4.2 para comprobar estadísticamente si los dos métodos discutidos para determinar las constantes de equilibrio de dietilamina (Kolthoff y SUPERQUAD) difieren de manera significativa, para ello se aplica la prueba t de dos colas considerando varianzas heterogéneas a un nivel de significación del 5%. En la tabla 4.16 se presentan los resultados.

TABLA 4.16. Resultados del análisis estadístico de t (P=0.05) considerando varianzas heterogéneas para la comparación de los resultados obtenidos usando los métodos de Kolthoff-Bruckenstein y SUPERQUAD para la determinación de constantes de disociación global de dietilamina y su perclorato protonado.

	t calculada para dos grados de libertad	Diferencia significativa respecto al valor t (P=0.05) crítico (dos colas) para dos grados de libertad 4.30
Respecto a pK_{diet}		
Calibración simplificada Kolthoff/SUPERQUAD	1.03	no
Calibración desarrollada Kolthoff/SUPERQUAD	7.06	si
Respecto a $pK_{DietHClO_4}$		
Calibración simplificada Kolthoff/SUPERQUAD	0.21	no
Calibración desarrollada Kolthoff/SUPERQUAD	0.34	no

Una vez mas se encuentra que en general que no hay evidencia de diferencias significativas en cuanto a los resultados obtenidos mediante la aplicación de los métodos de Kolthoff y Bruckenstein y SUPERQUAD, excepto por el dato de la calibración desarrollada para el cálculo de la constante de disociación total de la base.

4.3.5 CÁLCULO DE LAS CONSTANTES DE DISOCIACIÓN TOTAL PARA ANILINA Y SU PERCLORATO PROTONADO USANDO ESI.

Para la obtención de las constantes de disociación total de la anilina y el perclorato de anilina protonada se realizan titulaciones potenciométricas de soluciones de anilina 0.0405 M con ácido perclórico 0.0962 M en ácido acético glacial. En la figura 4.5 se muestra una curva potenciométrica típica para este sistema.

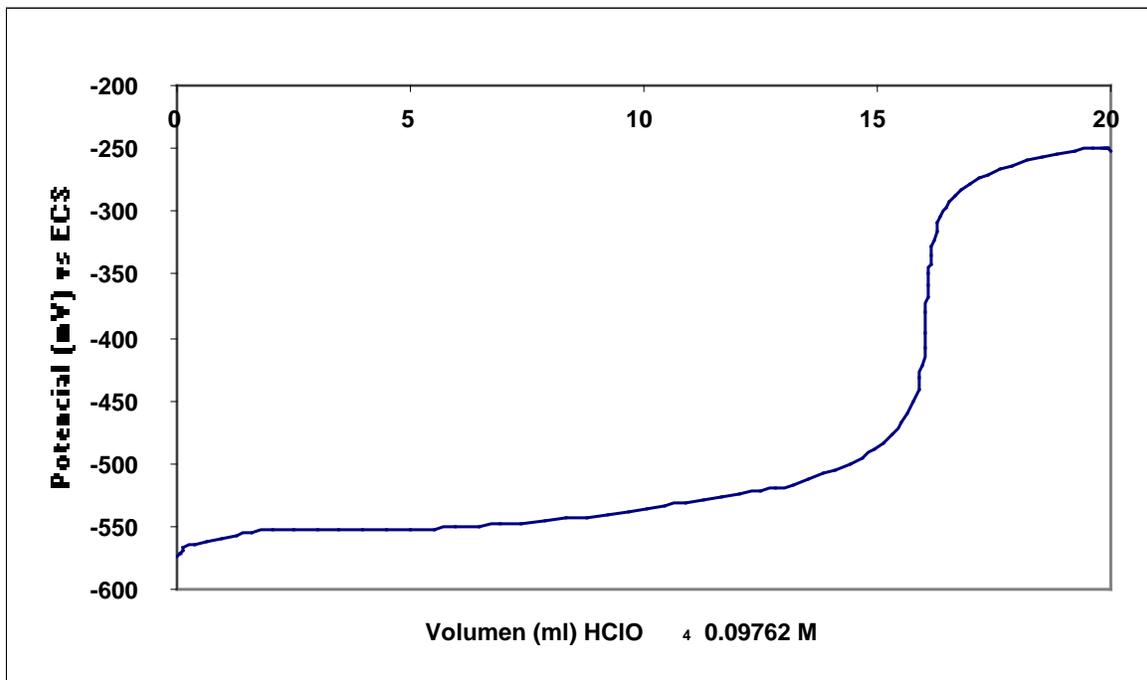


FIGURA 4.5. Curva potenciométrica típica para la titulación de anilina 0.0405 M con ácido perclórico 0.0962 M en ácido acético glacial.

4.3.5.1 METODO DE KOLTHOFF Y BRUCKENSTEIN.

Mediante los datos de calibración correspondientes, y haciendo uso de las ecuaciones 4.11 y 4.14 se estiman los valores de las constantes de disociación total correspondientes. En la tabla 4.17 se muestran los resultados obtenidos, cabe aclarar que no se encontraron valores reportados para estas constantes de equilibrio en la literatura.

TABLA 4.17. Resultados para la determinación de constantes de disociación total para la anilina y el perclorato de anilina protonada.

Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
pK _{Anilina}	6.65 ± 0.21	7.01 ± 0.22	7.17 ± 0.25	7.11 ± 0.20	6.93 ± 0.19
pK _{AnilHClO₄}	5.00 ± 0.27	5.40 ± 0.27	4.5 ± 0.23	5.29 ± 0.30	4.98 ± 0.25
Método de calibración desarrollada					
pK _{Anilina}	6.44 ± 0.19	7.09 ± 0.21	7.21 ± 0.23	7.04 ± 0.15	6.99 ± 0.13
pK _{AnilHClO₄}	4.09 ± 0.17	5.27 ± 0.20	4.34 ± 0.26	5.02 ± 0.21	5.06 ± 0.20

Dado que no se tiene un valor verdadero para comparar los resultados obtenidos, en la tabla 4.18 solo se reporta la media de los tres mejores valores para las constantes de equilibrio encontradas. Estas se determinan, una vez más, bajo la aplicación del método de Chauvenet.

TABLA 4.18. Media de los valores encontrados mediante el método de Kolthoff y Bruckenstein para el cálculo de las constantes de disociación global de las especies de anilina.

	Media pK_{Anilina}	Media pK_{AnilHClO₄}
Calibración simplificada	7.10 ± 0.13	5.09 ± 0.16
Calibración desarrollada	7.04 ± 0.10	5.12 ± 0.12

Una vez más se encuentra que en todos los resultados la precisión cuando se aplica la calibración desarrollada para el análisis de los datos.

4.3.5.2 APLICACIÓN DEL PROGRAMA SUPERQUAD.

Usando los datos de calibración y los datos de los experimentos potenciométricos, se usa el programa SUPERQUAD para refinar los valores de las constantes de equilibrio para la anilina y el perclorato de la anilina protonada. Los equilibrios de formación alimentados al programa son los siguientes:



De la misma manera que en el caso de las aminas anteriores, los equilibrios de interés son 4.31 y 4.32 pues a partir de ellos y por ley de Hess se puede obtener los valores para las constantes de estabilidad de los equilibrios de interés:



En la tabla 4.19 se reportan los resultados obtenidos para diferentes experimentos.

TABLA 4.19. Resultados para la determinación de constantes de disociación total para la anilina y el perclorato de anilina protonada usando el programa estadístico SUPERQUAD.

SUPERQUAD Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
pK_{Anilina}	6.61 ± 0.03	7.00 ± 0.15	7.12 ± 0.13	6.89 ± 0.04	7.10 ± 0.10
pK_{AnilHClO₄}	4.77 ± 0.03	5.61 ± 0.16	4.87 ± 0.13	5.38 ± 0.05	5.16 ± 0.13
SUPERQUAD Método de calibración desarrollada					
pK_{Anilina}	7.56 ± 0.04	7.21 ± 0.12	6.96 ± 0.13	6.89 ± 0.07	7.00 ± 0.11
pK_{AnilHClO₄}	6.39 ± 0.04	5.47 ± 0.13	4.57 ± 0.14	4.52 ± 0.07	4.99 ± 0.12

Como se mencionó en la sección anterior, no se pueden comparar los resultados dado que no se encontraron reportadas las constantes de equilibrio para las especies de anilina de interés, en la tabla 4.20 se presentan los valores de la media para las tres mejores constantes calculadas por el programa SUPERQUAD.

TABLA 4.20. Media de los valores encontrados aplicando el programa SUPERQUAD para el cálculo de las constantes de disociación total de las especies de anilina.

	Media pK_{Anilina}	Media pK_{AnilHClO₄}
Calibración simplificada	7.07 ± 0.07	4.93 ± 0.06
Calibración desarrollada	6.95 ± 0.06	4.69 ± 0.06

Una vez más se observa que al menos en el caso del cálculo de la constante de equilibrio de la anilina, la precisión mejora al aplicar el método desarrollado de calibración.

Se comparan los resultados obtenidos con aquellos correspondientes a la aplicación del método de Kolthoff y Bruckenstein aplicando la prueba estadística t considerando varianzas heterogéneas (P=0.05) de dos colas, en la tabla 4.21 se pueden apreciar los resultados obtenidos.

TABLA 4.21. Resultados del análisis estadístico de t (P=0.05) considerando varianzas heterogéneas para la comparación de los resultados obtenidos mediante los métodos de Kolthoff-Bruckenstein y SUPERQUAD para la determinación de constantes de disociación total de anilina y su perclorato protonado.

	t calculada para dos grados de libertad	Diferencia significativa respecto al valor t (P=0.05) crítico (dos colas) para dos grados de libertad= 4.30
Respecto a $pK_{Anilina}$		
Calibración simplificada Kolthoff/SUPERQUAD	0.20	no
Calibración desarrollada Kolthoff/SUPERQUAD	0.77	no
Respecto a $pK_{AnilHClO_4}$		
Calibración simplificada Kolthoff/SUPERQUAD	0.94	no
Calibración desarrollada Kolthoff/SUPERQUAD	3.09	no

Los resultados de la tabla 4.21 no presentan evidencia de diferencias significativas en ningún caso al comparar los resultados de ambos métodos.

4.3.6 USO DE LOS SENSORES TIPO ISFET PARA LA DETERMINACIÓN POTENCIOMÉTRICA DE CONSTANTES DE DISOCIACIÓN TOTAL DE PERCLORATOS DE BASES .

4.3.6.1 MÉTODO DE KOLTHOFF Y BRUCKENSTEIN

En secciones anteriores se discutió que los sensores ISFET presentan un límite de detección en zona básica hasta un pH de 10.4 aproximadamente, por lo que no se pueden realizar directamente con estos sensores mediciones adecuadas de potencial. Lo anterior no permite el uso de los sensores ISFET en la determinación de constantes de equilibrio de bases por el método de Kolthoff y Bruckenstein. Sin embargo, si se conoce la constante de disociación total de la base, es posible el cálculo de las constantes de equilibrio de los percloratos de la base protonada con los primeros datos de una titulación potenciométrica de la respectiva base. En las tablas 4.22 y 4.23 se muestran los resultados para la aplicación de dos ISFET diferentes en la determinación de la constante de disociación total del perclorato de piridina protonada, con base en el dato de la constante de equilibrio para la piridina reportado por Kolthoff y Bruckenstein.

TABLA 4.22. Resultados para la determinación de constantes de disociación total del perclorato de piridina protonada usando el ISFET 47.

Determinación potenciométrica Kolthoff y Bruckenstein						
pK_{Piridina}	6.10^{**}					
pK_{PirHClO₄}	5.45^{**}					
Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5	
pK_{PirHClO₄}	5.55 ± 0.12	5.44 ± 0.10	5.65 ± 0.13	5.06 ± 0.27	5.37 ± 0.06	
Método de calibración desarrollada						
pK_{PirHClO₄}	5.44 ± 0.06	5.44 ± 0.05	5.69 ± 0.16	5.41 ± 0.09	5.44 ± 0.05	

* Estos valores son los que comúnmente se encuentran en los libros de texto. **Kolthoff y Bruckenstein no reportan la desviación de sus resultados.

TABLA 4.23. Resultados para la determinación de constantes de disociación total del perclorato de piridina protonada usando el ISFET 50.

Determinación potenciométrica Kolthoff y Bruckenstein						
pK_{Piridina}	6.10^{**}					
pK_{PirHClO₄}	5.45^{**}					
Método de calibración simplificada	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5	
pK_{PirHClO₄}	5.59 ± 0.14	5.69 ± 0.20	5.51 ± 0.13	5.31 ± 0.10	5.62 ± 0.16	
Método de calibración desarrollada						
pK_{PirHClO₄}	5.37 ± 0.07	5.44 ± 0.04	5.48 ± 0.10	5.47 ± 0.07	5.51 ± 0.09	

* Estos valores son los que comúnmente se encuentran en los libros de texto. **Kolthoff y Bruckenstein no reportan la desviación de sus resultados.

Realizando el análisis estadístico de los tres mejores datos a partir de la distribución t considerando varianzas heterogéneas a un nivel significativo de 5% y considerando como valor verdadero el reportado por Kolthoff y Bruckenstein, Se obtienen los resultados que se muestran en las tablas 4.24 y 4.25.

TABLA 4.24. Resultados para el análisis estadístico de distribución t (P=0.05) para los resultados de la constante de disociación total de piridina obtenidos usando el ISFET 47.

	Media K_{PirHClO₄}	t calculado	Diferencia significativa respecto a t crítica (P=0.05) para 2 grados de libertad = 4.30
Calibración simplificada	5.45 ± 0.06	0	no
Calibración desarrollada	5.44 ± 0.03	0.33	no

TABLA 4.25. Resultados para el análisis estadístico de distribución t (P=0.05) para los resultados de la constante de disociación total de piridina obtenidos usando el ISFET 50.

	Media K_{PirHClO₄}	t calculado	Diferencia significativa respecto a t crítica (P=0.05) para 2 grados de libertad = 4.30
Calibración simplificada	5.63 ± 0.1	1.8	no
Calibración desarrollada	5.46 ± 0.04	0.1	no

Indistintamente del método de calibración usado, los resultados de las dos tablas anteriores nos muestran que no existen diferencias significativas entre el valor reportado por Kolthoff y Bruckenstein y el calculado con ambos sensores ISFET para la constante de equilibrio del perclorato de piridina protonada. Se encuentra una vez mas que la precisión del valor encontrado usando la calibración desarrollada es mejor que en el caso del uso de la calibración simplificada.

4.3.6.2 APLICACIÓN DEL PROGRAMA SUPERQUAD.

Ya que el método anterior no es apropiado para el cálculo de constantes de disociación total para bases, el método SUPERQUAD queda como alternativa para esto. Sin embargo, en los diversos experimentos alimentados al programa SUPERQUAD los resultados obtenidos demuestran que el programa no converge. Esto se debe seguramente al cambio tan marcado en la sensibilidad para los ISFET (recuérdese que en el capítulo anterior se discutió el drástico cambio de sensibilidad del ISFET de zona básica a zona ácida). En las secciones anteriores se discutió que una leve variación de la sensibilidad del electrodo de vidrio parecía provocar una desviación en los valores de pK esperados. El programa estadístico no es capaz de manejar este cambio de sensibilidades, pues considera un valor de sensibilidad uniforme para todo el experimento. A continuación se presentan los resultados para dos experimentos alimentados a SUPERQUAD donde las sensibilidades en zona ácida y básica son

semejantes en los sensores ISFET utilizados, las condiciones de alimentación de datos son las mismas que las discutidas en la sección 4.3.3.2.

TABLA 4.26. Resultados para algunos experimentos con ISFET alimentados al programa SUPERQUAD donde las sensibilidades son similares.

	pK_B	pK_{BHClO_4}
Acetato de sodio ISFET 47	6.86 ± 0.02	5.50 ± 0.03
Acetato de sodio ISFET 50	6.37 ± 0.15	5.76 ± 0.12
Piridina ISFET 47	6.39 ± 0.19	5.61 ± 0.15
Piridina ISFET 50	6.973 ± 0.18	5.89 ± 0.14

Se nota que se obtienen resultados que en cierto modo se aproximan a los reportados en la literatura y a los obtenidos en la sección 4.3.3.2 de este trabajo, esto lleva a reafirmar la idea de que se requiere alimentar a SUPERQUAD experimentos donde el cambio de sensibilidades de zona básica a zona ácida no sea tan pronunciado.

4.4 CONCLUSIONES.

En el presente capítulo se discute de manera amplia el método que han utilizado Kolthoff y Bruckenstein para el cálculo de constantes de disociación de bases y percloratos protonados de estas bases. También se discuten los principios básicos de la manera en que SUPERQUAD realiza el análisis estadístico de los datos experimentales y del modelo del experimento alimentado.

Mediante el análisis de las titulaciones de acetato de sodio en ácido acético glacial se encuentra que el modelo más apropiado para refinar las constantes de equilibrio mediante el programa computacional SUPERQUAD consiste en mantener fijas la constante de autoprotólisis y la constante de disociación total del ácido perclórico dejando así que el programa refine las constantes de equilibrio correspondientes a la base y al perclorato de la base protonada.

El análisis estadístico no demuestra diferencias significativas entre los valores de las constantes de equilibrio reportados en la literatura y los resultados obtenidos por el método de determinación de constantes de Kolthoff y Bruckenstein. Los resultados obtenidos mediante SUPERQUAD presentan en general diferencias significativas al comparárseles con los de la literatura. Se aisló una posible fuente de error sistemático al identificar que cuando se registraban cambios de sensibilidad apreciables en el electrodo al pasar de zona básica a zona ácida los resultados reportados por SUPERQUAD difieren considerablemente de los esperados. En contraste, al comparar los resultados obtenidos aplicando los dos métodos por separado no se encuentran en general diferencias significativas.

Estos resultados demuestran la alternativa de usar el programa SUPERQUAD para determinar constantes de equilibrio en ácido acético glacial, controlando la fuente de error sistemático en cuanto a las diferencias en la sensibilidad.

En general se encuentra que la aplicación de los datos de calibración desarrollada mejoran la precisión de los valores calculados para las constantes de disociación total.

Para los sensores ISFET, con la realización de diferentes titulaciones de piridina con ácido perclórico se obtienen valores para las constantes de disociación total del perclorato de piridina protonada usando el valor conocido para la constante de equilibrio de la piridina. Se han logrado registrar resultados cuyos valores no difieren de manera significativa del valor reportado en la literatura, por lo que se ha demostrado la utilidad de estos sensores para el cálculo de constantes de equilibrio de estas especies.

Se encuentra que la aplicación del programa estadístico SUPERQUAD no resulta adecuada debido a los cambios tan drásticos en cuanto a la sensibilidad de zona básica a zona ácida que presentan en general estos sensores. Los pocos experimentos donde las sensibilidades en ambas zonas es lo más semejante fueron alimentados al programa el cual refina valores para las constantes buscadas que tienden a aproximarse a los conocidos, lo que confirma que el cambio de es fuente de errores sistemáticos.

CAPÍTULO 5

**APLICACIONES NOVEDOSAS PARA DIVERSOS TIPOS DE
SENSORES POTENCIOMÉTRICOS: SEGUIMIENTO *IN SITU*
DE LOS CAMBIOS DEL pH EN BAÑOS PARA
ELECTRODEPÓSITO DE METALES USANDO SENSORES
ISFET Y DESARROLLO DE ESI DE MATRIZ SÓLIDA PARA LA
DETERMINACIÓN Y EL ESTUDIO DE SURFACTANTES
IÓNICOS**

5.1 APLICACIÓN DE LOS ISFET PARA EL SEGUIMIENTO DEL CAMBIO DEL pH EN PROCESOS DE ELECTRODEPÓSITO.

5.1.1 INTRODUCCIÓN.

Uno de los procesos con más aplicaciones dentro de la industria metalúrgica corresponde al electrodepósito de metales. Los procesos de electrodepósito se usan con muy diversos fines, como son: la protección contra la corrosión de diversas superficies, recuperación de metales, formación de aleaciones, decoración, etc. Durante estos procesos es bien sabido que la calidad del depósito depende de que los componentes de los baños electrolíticos se mantengan dentro de ciertos márgenes de cantidad⁴¹. Debido a la carencia de sistemas de análisis apropiados, es muy frecuente reemplazar el baño electrolítico usado por otro nuevo cuando el depósito deja de ser de buena calidad. Un adecuado sistema de monitoreo *in situ* de los componentes del baño permitiría controlar la composición de los mismos durante el proceso sin necesidad de reemplazarlo periódicamente, traducándose esto en un ahorro considerable en tiempo y reactivos. En este sentido, es de sumo interés desarrollar sensores químicos para las diferentes especies que forman el baño, que cumplan los requisitos de sensibilidad, reproducibilidad, resistencia y bajo precio necesarios dentro de la industria metalúrgica, así mismo, se requiere acoplar los sensores en un sistema de muestreo que permita el análisis continuo del sistema, que sea versátil, reproducible y que no altere las condiciones del proceso. En esta sección se describe el monitoreo *in situ* del cambio del pH en diversos baños para el electrodepósito de metales, usando un montaje con ISFET como parte del sistema de detección del protón solvatado.

5.1.2 PARTE EXPERIMENTAL

5.1.2.1 SUSTANCIAS UTILIZADAS Y BAÑOS ELECTROLÍTICOS USADOS.

En esta sección cuando se hable de pH medido se hará referencia al pH_{reg} registrado por los sensores usados.

*Baño de plata.*⁴² Se usa una solución 1 M de cloruros, 1.5 M de amoníaco y 0.01 M de nitrato de plata en agua destilada, ajustando el pH inicial entre 11 y 10 con hidróxido de sodio, todos de grado analítico.

*Baño de cobre.*⁴¹ Se usan 31g de sulfato de cobre en ácido sulfúrico, 0.0125 g de tiourea, 0.0013 g de dextrina disueltos en 500 ml de agua destilada, todos grado analítico.

*Baño de níquel.*⁴¹ En 150 ml de agua destilada se disuelven 9g de sulfato de níquel hexahidratado, 1.125g de ácido bórico y 1.125g de cloruro de amonio; se ajusta el pH inicial entre 5 y 6 con hidróxido de sodio, todos de grado analítico.

5.1.2.2 INSTRUMENTACIÓN.

Para realizar el depósito, se emplean como electrodo de trabajo un electrodo de acero inoxidable y como contraelectrodo una malla de titanio cubierta con óxido de rutenio. Para la polarización de los electrodos durante el proceso de depósito se usó

una fuente de poder DC Phillips PE1516. Los ISFET's empleados fueron fabricados en la sala blanca del Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona (CNM-CSIC), para medir su respuesta se usa un amplificador de ISFET's fabricado en el mismo centro. Para la polarización del ISFET se usa un electrodo de calomel saturado de Tacussel Electronique. Para la construcción del sistema de muestreo se usa una bomba peristáltica Ismatec y tubos Omnifit de PTFE de 0.7 mm de diámetro. El sistema de monitoreo usado es el que se muestra en la figura 5.1.

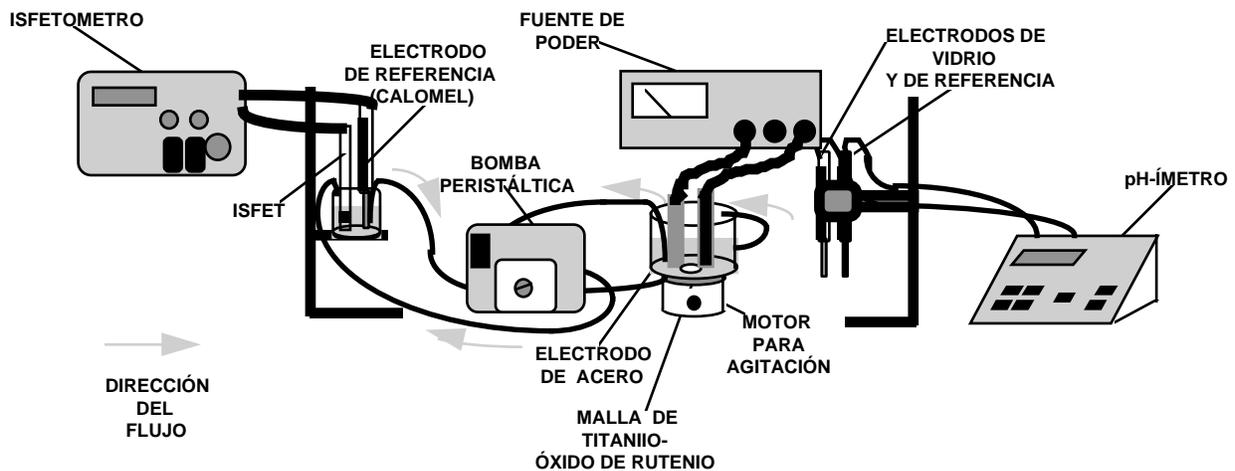


FIGURA 5.1. Sistema de monitoreo usado en los experimentos. Las flechas indican la dirección del flujo de la muestra empezando y finalizando siempre en el vaso donde se realiza el depósito.

5.1.2.3 PROCEDIMIENTO.

Se monitorea la evolución del pH dentro de baños electrolíticos para los depósitos de níquel, plata y cobre descritos anteriormente. Se calibran el electrodo de vidrio y los sensores ISFET usando soluciones amortiguadoras patrón. Una vez iniciado el proceso de depósito del metal, se inicia la recolección de la muestra usando la bomba peristáltica y se lleva al vaso donde se encuentran los sensores potenciométricos. Se toman lecturas a determinado tiempo, deteniendo el proceso de electrodeposición para evitar la polarización de los sensores y dejando circular la muestra 10 segundos mas aproximadamente para asegurarnos que las características de la muestra estudiada sean las mismas que las del baño de electrodeposición. Una vez recabados los datos con los sensores se reinicia el proceso de electrodeposición.

5.1.3 RESULTADOS. BAÑO PARA EL ELECTRODEPÓSITO DE PLATA.

Se realiza un depósito de plata imponiendo una corriente de 3 mA entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Antes de realizar el depósito se registró la deriva del ISFET dentro del baño, la cual resultó ser constante con magnitud de 3mV cada 5 minutos. Los resultados del muestreo comparativos entre el electrodo de vidrio y el ISFET (considerando deriva) se presentan en la figura 5.2.

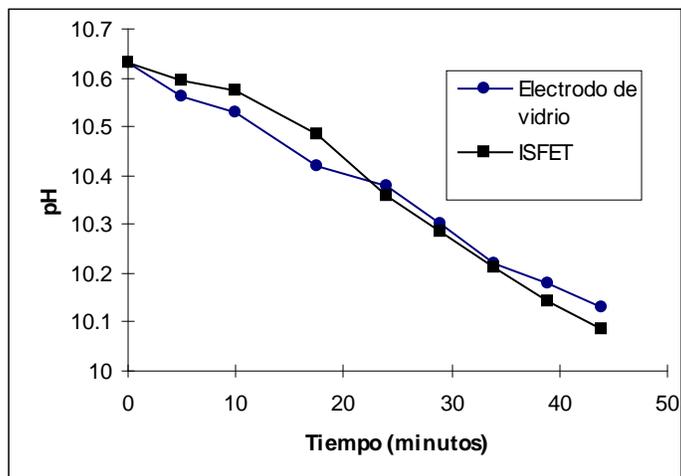


FIGURA 5.2. Depósito de plata con corriente aplicada de 3 mA.

Se observa que el pH disminuye levemente durante el proceso, sin embargo, se debe recordar que aún las mínimas variaciones del pH (u otras especies químicas) pueden provocar cambios en las especies predominantes dentro de los baños y alterar en consecuencia los depósitos. Tomando la respuesta del electrodo de vidrio como punto de comparación, se encuentra una muy aceptable la respuesta del ISFET. La diferencia máxima entre los valores registrados por ambos sensores no llega a los 0.1 puntos de pH, siendo el error máximo calculado del 10.6%. Los resultados demuestran entonces, que es posible usar este sistema de monitoreo de pH para baños de depósito de esta clase.

5.1.4 RESULTADOS. BAÑO PARA EL ELECTRODÉPOSITO DE COBRE.

Se realizó un depósito de cobre imponiendo una corriente de 240 mA. La deriva registrada para el ISFET dentro de este baño tuvo una magnitud de 1 mV cada 10 minutos. Considerando esta deriva para el análisis de datos, los resultados obtenidos se presentan en la figura 5.3.

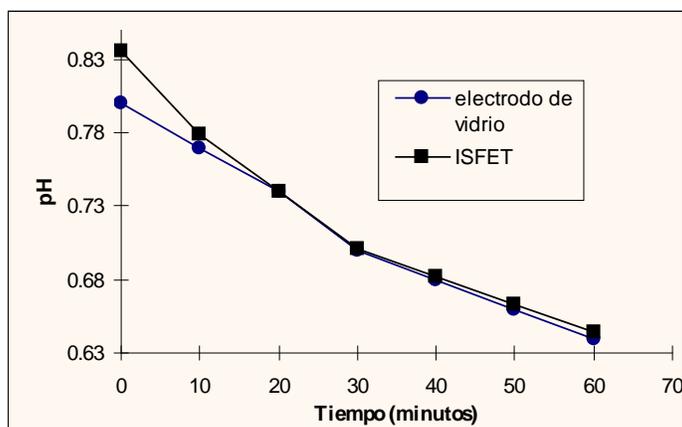


FIGURA 5.3. Deposito de cobre con corrientes de 240 mA.

Al igual que en el caso para el depósito de plata, la variación del pH durante el proceso es pequeña. Tal y como se hizo para el análisis de resultados del baño para el depósito de plata, se toma como punto de referencia para evaluar al ISFET la respuesta del electrodo de vidrio. Se puede observar que el ISFET registra una muy buena respuesta encontrándose un error máximo en las mediciones realizadas del 4.6%, estos resultados demuestran que el sistema de monitoréo empleado funciona para esta clase de depósitos.

5.1.5 RESULTADOS. BAÑO PARA EL ELECTRODEPÓSITO DE NÍQUEL.

Se realizó un primer depósito de níquel imponiendo una corriente de 120 mA. Previamente a la realización del experimento se midió la deriva encontrando valores del orden de 1 mV cada hora, por lo que no se acordó no considerarla para el análisis de los datos. Los resultados para el depósito se muestran en la figura 5.4.

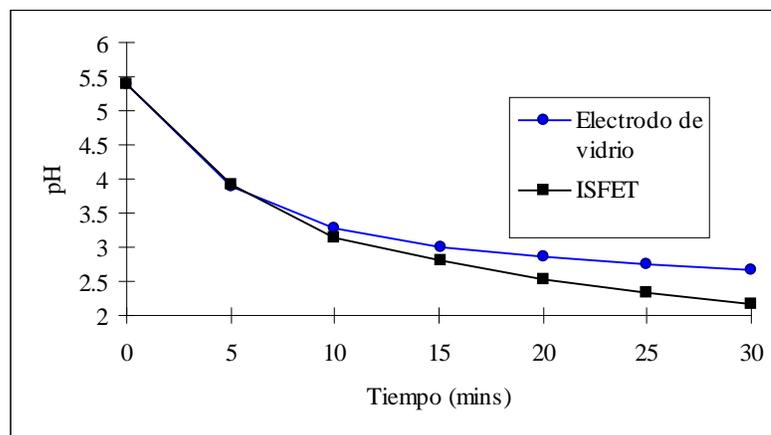


FIGURA 5.4. Primer depósito de níquel con corriente de 120 mA.

Se pudo apreciar un comportamiento inusual del ISFET, al transcurrir el tiempo del experimento se empezó a desarrollar una deriva negativa no constante en el potencial que aumentaba con el tiempo. Usualmente, una deriva negativa indica fugas en el dispositivo sensor, lo que hace necesario su reemplazo.

Se realiza un segundo depósito reemplazando el ISFET usado para el primer experimento. Se realiza el monitoreo a pH's más bajos, los resultados se muestran en la figura 5.5.

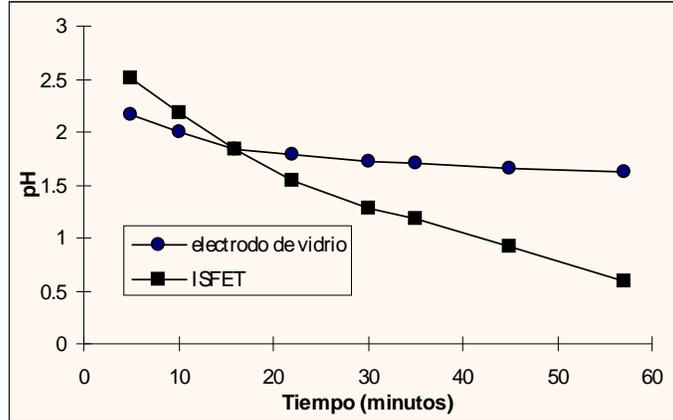


FIGURA 5.5. Segundo depósito de níquel con corriente 120 mA.

La deriva negativa vuelve a aparecer al igual que en primer depósito, por lo que se realizó el monitoréo de un tercer depósito usando un nuevo ISFET. En este último depósito se hace también una adición de hidróxido sódico en cierto instante del proceso para incrementar el pH y así poder evaluar la respuesta del ISFET cuando se produce un cambio brusco en el pH y además analizar durante más tiempo la evolución de la deriva negativa. Los resultados se pueden observar en la figura 5.6.

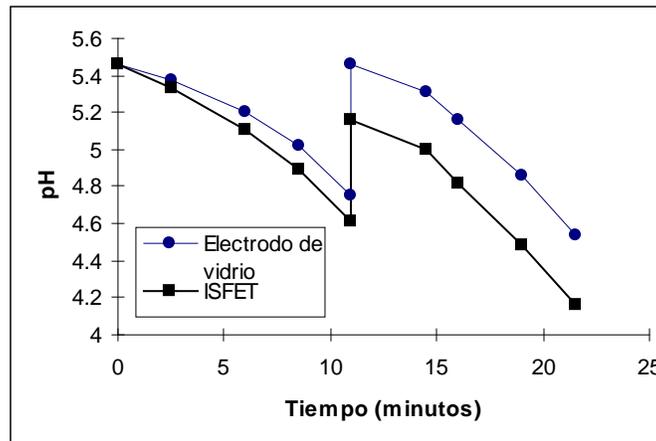


FIGURA 5.6. Tercer depósito de níquel con corriente de 120 mA.

De nueva cuenta se presentó una deriva negativa durante el análisis. Como ya se mencionó, esta deriva podría indicar fugas en el ISFET lo que sugeriría que las condiciones de este baño para el depósito de níquel dañan de manera progresiva el sensor aumentando las fugas de manera gradual, y en consecuencia aumentando también la deriva negativa. Sin embargo, posteriormente a realización de los depósitos de níquel se verificó el funcionamiento posterior del sensor mediante valoraciones ácido-base, mostrando sorprendentemente un buen funcionamiento durante la valoración. Se podría considerar también la posibilidad de interferencia de alguno de los componentes del baño de níquel en la membrana de nitrato de silicio del ISFET. Es necesario también considerar que el componente interferente podría afectar también la respuesta del electrodo de membrana de vidrio, por lo que los datos encontrados podrían ser no confiables.

5.2 DESARROLLO DE ESI DE MATRIZ SÓLIDA PARA LA DETERMINACIÓN Y EL ESTUDIO DE SURFACTANTES IÓNICOS.

5.2.1 ANTECEDENTES.

Dada la capacidad de formar iones en solución acuosa de cierto tipo de surfactantes, desde la década de los sesentas se han desarrollado técnicas de análisis con electrodos selectivos a iones para el estudio y determinación de estos. Los primeros que sugirieron la utilización de membranas líquidas para la determinación de aniones grandes, como los surfactantes aniónicos, fueron Bonner y Lunney⁴³, quienes estudiaron potenciométricamente ácido 4-toluén-sulfónico. Es en los setentas cuando se comienzan a desarrollar numerosos electrodos selectivos a surfactantes iónicos; el primer trabajo de este tipo lo realizaron Gabach y Bertrand⁴⁴ quienes desarrollaron electrodos selectivos a los iones dodecil sulfato, tetrapropilén-bencén-sulfonato y dioctilsulfo-succinato. Gabach y Bertrand, así como Birch y Clarke⁴⁵, basaron sus resultados en la construcción de electrodos que usaban un complejo hidrofóbico de un catión alquilpiridinio con un surfactante aniónico como intercambiador iónico disueltos en nitrobenzono, usado como solvente mediador. Birch y Clarke fueron los primeros en usar dodecilsulfato de cetiltrimetil amonio disuelto en 1,2 diclorobenceno como fase intercambiadora iónica líquida^{46,47}. En la actualidad, existen ya diversos tipos de electrodos comerciales selectivos a surfactantes, como el modelo Orion 93-42^{48,49}, el modelo Astec TSE 01/91^{50,51} y más reciente, el modelo "High Sense Tenside" de Metrohm⁵²⁻⁵⁴, cuyo diseño consiste en una membrana construida con una matriz de PVC incluyendo una variedad de plastificantes y el compuesto responsable de la sensibilidad, que generalmente es un par iónico constituido por dos surfactantes de cargas opuestas. Aún con las ventajas que estos electrodos representan, el efecto deteriorante de los surfactantes en la membrana provoca inestabilidad del potencial medido por el electrodo.

En esta parte del trabajo, se estudia la respuesta de una nueva configuración de sensor potenciométrico de matriz sólida usando como intercambiador iónico dodecilsulfato de cetiltrimetil amonio.

5.2.2 PARTE EXPERIMENTAL

5.2.2.1 INSTRUMENTACIÓN.

Se usa un multímetro Phillips para registrar el potencial de celda, para integrar la celda potenciométrica se usa un electrodo de calomel saturado. Se usa un programa en lenguaje QuickBasic para poder registrar las variaciones de potencial con el tiempo a través de una interfase con el multímetro y una computadora. Para la realización de los experimentos se usa un sistema termostático para mantener la temperatura constante durante los experimentos.

5.2.2.2 REACTIVOS Y SOLUCIONES.

Todos los reactivos que se usan son de grado analítico. Para la preparación de los electrodos se usa grafito de alta pureza, dodecil sulfato de sodio y bromuro cetil trimetil amonio para formar el par iónico que dará las propiedades de sensibilidad y resina Araldit-HR. Se usa etanol absoluto para la preparación del par iónico, soluciones 0.1 M de los surfactantes antes mencionados y una solución 0.1 M de NaCl como medio donde se realiza el análisis potenciométrico.

5.2.2.3 PROCEDIMIENTO.

Se construyen los electrodos selectivos de matriz sólida como se describe a continuación. Se mezclan en agua a 60°C dodecil sulfato de sodio y bromuro de cetil trimetil amonio en una proporción molar 1:1, se espera a que precipite el sólido obtenido para después filtrarlo lavándolo con abundante agua desionizada, el producto se recristaliza con etanol. El dodecilsulfato de cetiltrimetil amonio obtenido se mezcla en proporciones diferentes con el grafito, las proporciones grafito-par iónico que se estudian son 50-50 y 60-40 posteriormente se le adiciona la resina Araldit-HR que funciona como aglomerante, en una proporción 1:0.4 para las dos partes de la resina; se mezcla bien y se llena el cuerpo del electrodo, el cual se ilustra en la figura 5.7.

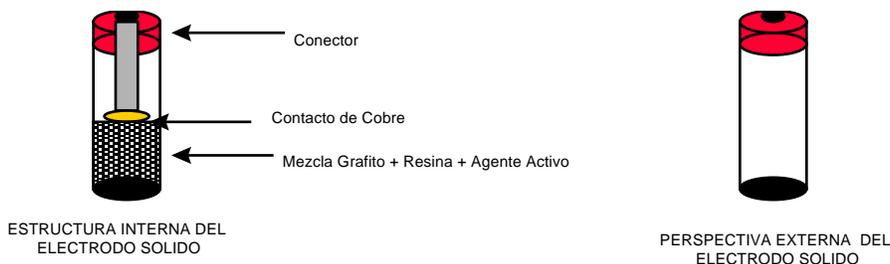


FIGURA 5.7. Cuerpo de los electrodos de matriz sólida construidos para la detección de surfactantes iónicos.

Una vez lleno el electrodo, se deja curar la resina por 6 horas dentro de un horno con temperatura fija de 40°C. Posteriormente se procede a lijar la superficie de contacto.

Para la realización del estudio potenciométrico, se realizan diversas curvas potenciométricas de la variación del potencial medido por la celda (formada por el electrodo construido y un electrodo de calomel saturado) y la actividad del surfactante estudiado. Antes de llevar a cabo cada experimento, se pule la superficie del electrodo selectivo y se activa por 2 minutos en una solución 0.001 M del surfactante a analizar. Para todos los experimentos se usa una temperatura de 25°C controlada con un baño termostático.

5.2.3 RESULTADOS Y DISCUSIONES.

5.2.3.1 RESULTADOS PARA DODECIL SULFATO DE SODIO.

Antes de realizar los experimentos potenciométricos correspondientes, se realizan las pruebas correspondientes para determinar el tiempo de estabilización del electrodo así como el cálculo de la deriva correspondiente.

Para evaluar el tiempo de estabilización, se hacen diferentes seguimientos del cambio del potencial medido por la celda con respecto al tiempo, en la solución de NaCl 0.1 M. Para las configuraciones estudiadas se encontraron resultados muy semejantes, uno de los gráficos representativos para estos experimentos se muestra en la figura 5.8.

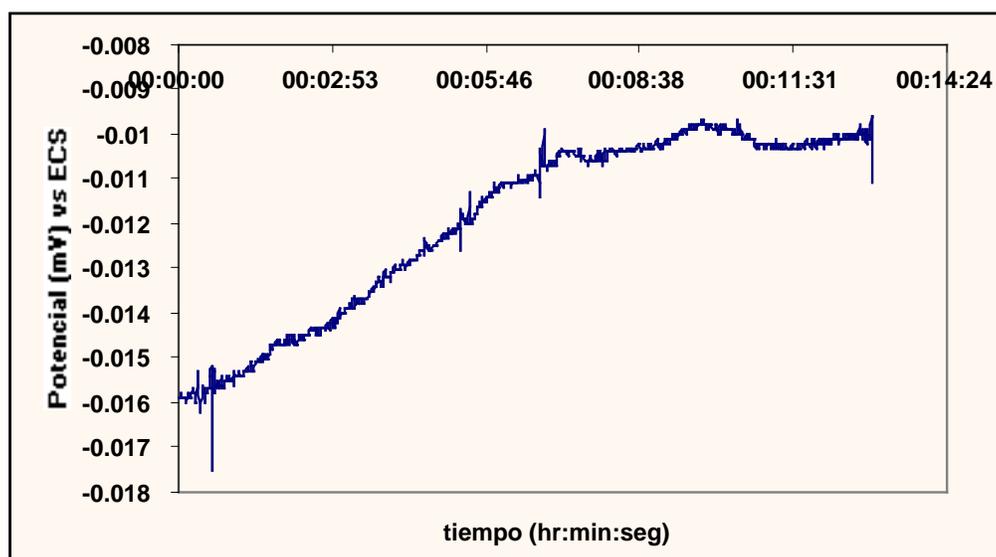
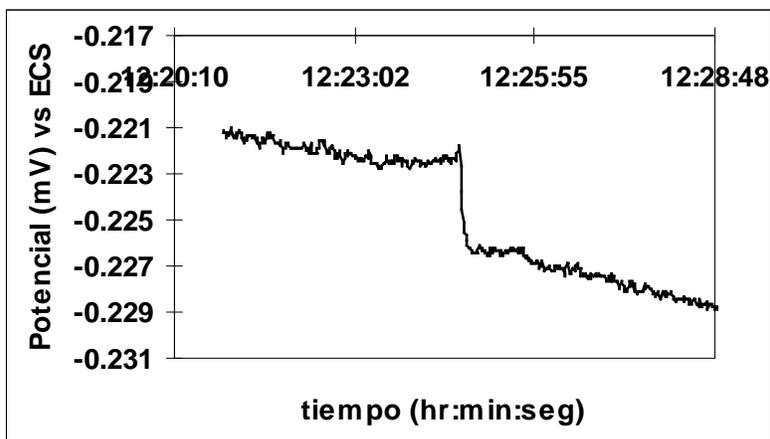


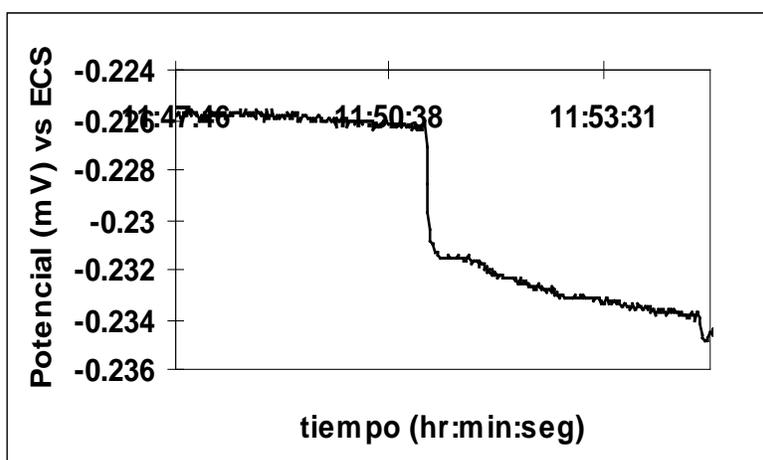
FIGURA 5.8. Gráfico representativo potencial medido vs tiempo para evaluar el tiempo de estabilización de los electrodos selectivos.

Se encuentra que es suficiente un tiempo de 10 minutos para la estabilización el electrodo antes de realizar las mediciones potenciométricas.

Para evaluar la deriva de los electrodos estudiados, se realiza un estudio de medición potenciométrica de dodecil sulfato de sodio a diferentes concentraciones y se sigue la evolución del experimento respecto al tiempo. En la figura 5.9 se presentan los gráficos representativos para los resultados para una parte del seguimiento de cada una de las diferentes configuraciones estudiadas.



a)

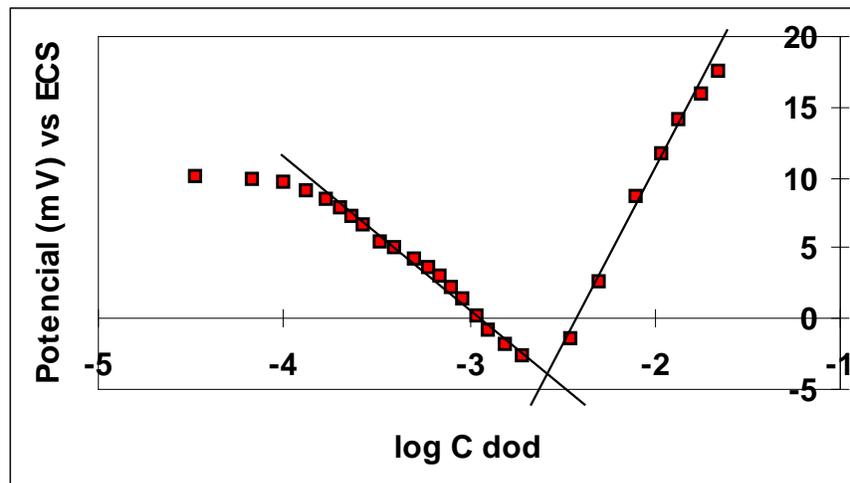


b)

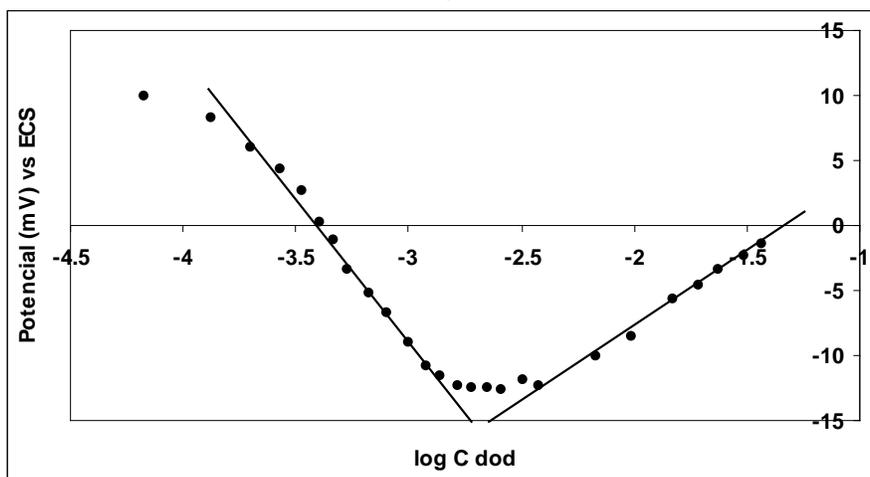
FIGURA 5.9. Estudio de la deriva para las configuraciones de electrodos utilizadas. a) 50-50, b)60-40

Un análisis detallado nos muestra un cambio en la deriva a partir de cierta zona de concentración del surfactante, además de diferentes valores para las derivas de los sensores estudiados, aún cuando son de la misma configuración. Esto conduce a la necesidad de estudiar la deriva propia de cada sensor antes de iniciar el experimento y también después de este para poder corregir de manera apropiada los valores de potencial obtenidos.

Al realizar los experimentos para observar la correlación entre los datos de potencial medido y concentración del dodecil sulfato de sodio en términos de su logaritmo base 10 resulta interesante observar que se presenta un cambio en la respuesta del electrodo a determinado valor de $\log C$, tal y como se preveía al realizar el análisis de deriva. En la figura 5.10 se muestran curvas potenciométricas representativas para los experimentos realizados, donde se observan las líneas de ajuste resultado de las zonas donde se tiene respuesta adecuada de potencial del sistema contra el logaritmo de la concentración.



a)



b)

FIGURA 5.10. Curvas potenciométricas típicas para diferentes concentraciones de dodecil sulfato de sodio. a) electrodo selectivo con proporción 50-50. b) electrodo selectivo con proporción 60-40.

En la tabla 5.1 y 5.2 se presenta el resultado del análisis estadístico a los resultados de tres experimentos a las mismas condiciones que los descritos anteriormente. En este análisis se obtiene la sensibilidad para cada sensor en ambas zonas de respuesta lineal, el límite de detección a bajas concentraciones (dado que no se puede afirmar que a mayores concentraciones de las estudiadas se pierda respuesta) y además se reporta el log C correspondiente al cambio de respuesta del sensor para cada experimento cuya determinación se basa en el uso del método gráfico.

TABLA 5.1. Resultados estadísticos para tres experimentos potenciométricos con el electrodo selectivo a dodecil sulfato de sodio con proporción 50-50

		Correlación	Sensibilidad (mV/log C)	Límite de detección a bajas concentraciones (log C)	log C/C donde se registra el cambio de tendencia lineal
Exp. 1	Baja conc.	0.9962	14.00 ± 0.66	-4.26 ± 0.03	-2.617
	Alta conc.	0.9924	23.97 ± 1.33		
Exp. 2	Baja conc.	0.9954	20.23 ± 0.89	-4.19 ± 0.07	-2.647
	Alta conc.	0.9984	19.05 ± 0.74		
Exp. 3	Baja conc.	0.9928	18.48 ± 0.88	-4.16 ± 0.05	-2.638
	Alta conc.	0.9977	18.56 ± 0.84		

TABLA 5.2. Resultados estadísticos para tres experimentos potenciométricos con el electrodo selectivo a dodecil sulfato de sodio con proporción 60-40.

		Correlación	Sensibilidad (mV/log C)	Límite de detección a bajas concentraciones (log C)	log C donde se registra el cambio de tendencia lineal
Exp. 1	Baja conc.	0.9938	23.89 ± 0.77	-4.25 ± 0.06	-2.698
	Alta conc.	0.9924	12.04 ± 0.37		
Exp. 2	Baja conc.	0.9941	21.53 ± 0.68	-4.15 ± 0.07	-2.669
	Alta conc.	0.9968	15.58 ± 0.42		
Exp. 3	Baja conc.	0.9957	18.94 ± 0.88	-4.22 ± 0.06	-2.652
	Alta conc.	0.9937	13.19 ± 0.92		

Los resultados nos muestran para ambos sensores diferencias poco marcadas en cuanto a la correlación, límite de detección, concentración a la cual se presenta el cambio de tendencia en la respuesta, y la sensibilidad, esta última por debajo del valor esperado que debería corresponder al nernstiano.

Para comprobar estadísticamente si existen diferencias significativas entre los datos encontrados por ambas configuraciones de sensores, se usa la prueba estadística de distribución t de dos colas considerando varianzas heterogéneas con un nivel de significación del 5%. En la tablas 5.3 y 5.4 se presentan los resultados para las medias de cada parámetro para ambas zonas de comportamiento, a bajas concentraciones y a altas concentraciones, y los correspondientes valores de t.

TABLA 5.3. Resultados para las medias de los diferentes parámetros estudiados para la primera zona de tendencia y los correspondientes coeficientes de distribución t (P=0.05). El valor crítico de t para dos grados de libertad es de 4.30

	Media Correlación	Media Sensibilidad	Media Límite de detección	log C donde se registra el cambio de tendencia lineal
Configuración 50-50	0.9948 ± 0.0018	17.57 ± 0.47	-4.20 ± 0.03	-2.634 ± 0.015
Configuración 60-40	0.9945 ± 0.0010	21.45 ± 0.45	-4.21 ± 0.04	-2.673 ± 0.023
Coefficiente t calculado	0.15	5.96	0.2	1.84

TABLA 5.4. Resultados para las medias de los diferentes parámetros estudiados para la segunda zona de tendencia lineal y los correspondientes coeficientes de distribución t (P=0.05). El valor crítico de t para dos grados de libertad es de 4.30

	Media Correlación	Media Sensibilidad
Configuración 50-50	0.9962 ± 0.0032	20.53 ± 0.58
Configuración 60-40	0.9943 ± 0.0023	13.60 ± 0.36
Coeficiente t calculado	1.61	10.15

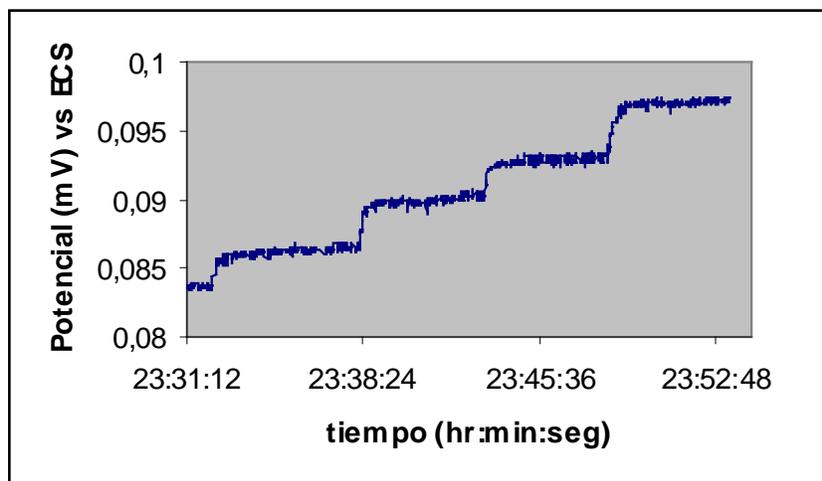
Los coeficientes t presentados en las tablas anteriores para el análisis de la correlación, límite de detección a bajas concentraciones y log C_{dod} donde se presenta el cambio de tendencia en la respuesta del sensor, no superan el valor crítico para t con dos grados de libertad cuyo valor es de 4.30, por lo que se puede decir que no existen diferencia significativas entre los resultados obtenidos con las dos configuraciones estudiadas. Sin embargo, se encuentran diferencias marcadas en las sensibilidades registradas; mientras que en la configuración 50-50 se tiene una mejor sensibilidad a concentraciones bajas del surfactante, con la configuración 60-40 se tiene una sensibilidad mayor en la región de concentraciones más altas.

Consultando en la literatura la concentración micelar crítica (CMC) para el dodecil sulfato de sodio en medio 0.1 M de NaCl⁵⁵ se encuentra un valor para log CMC_{dod} de -2.60, los valores encontrados donde se observa el cambio de tendencia son muy semejantes a este valor.

En lo que se refiere a la reproducibilidad de los sensores, se consideraron los datos de potencial encontrados a las mismas concentraciones consideradas. Para los electrodos con proporción 50-50 se encontró una reproducibilidad de 3.77% (desviación estándar absoluta) y para los electrodos con configuración 60-40 la reproducibilidad correspondiente es de 3.86%.

5.2.3.2 RESULTADOS PARA BROMURO DE CETIL TRIMETIL AMONIO.

Se sigue la misma metodología que en la sección anterior. El tiempo de estabilidad se estudió en la sección anterior. Para el estudio de la deriva, se realiza un experimento de monitoreo del potencial medido con respecto al tiempo durante diversas adiciones del surfactante al sistema. Algunas curvas representativas se muestran en la figura 5.11.



a)

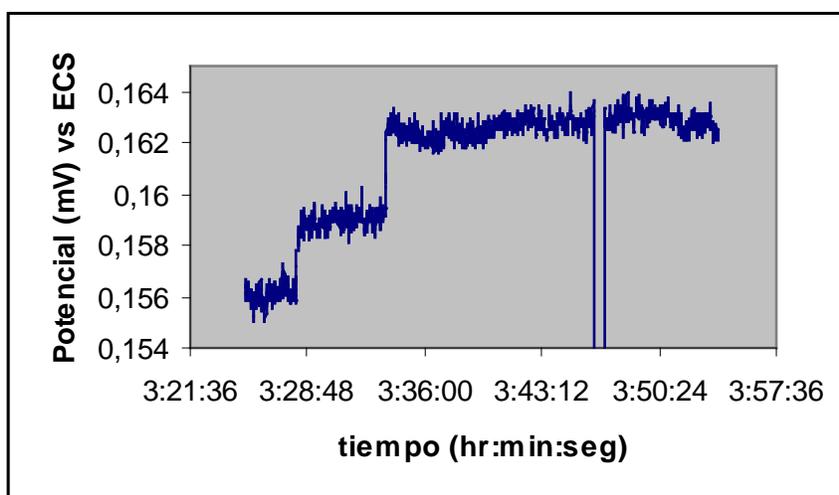


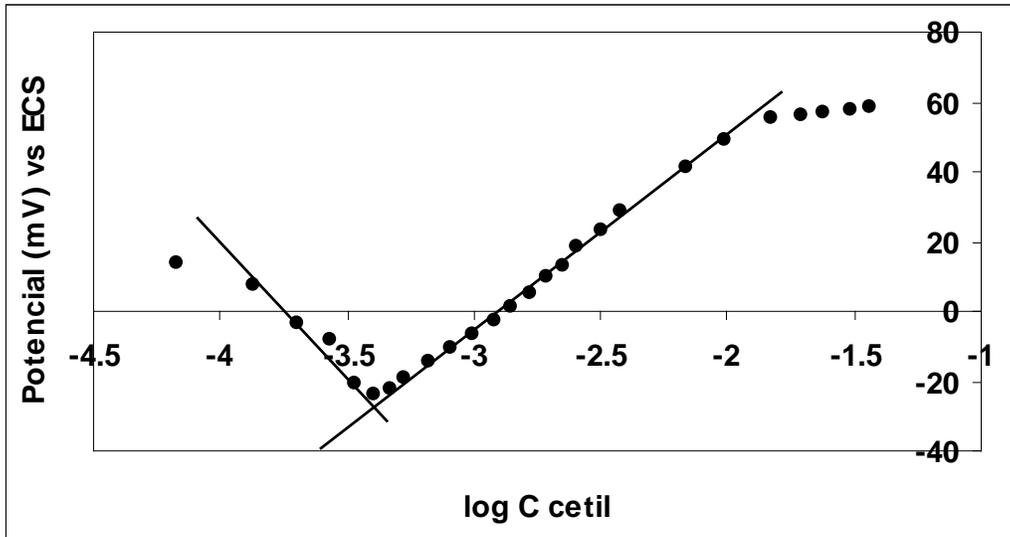
FIGURA 5.11. Gráficos representativos para la medición de la deriva de los electrodos selectivos a bromuro de cetil trimetil amonio. a) proporción 50-50, b) proporción 60-40

En las dos configuraciones estudiadas se encuentra una deriva constante durante el tiempo de experimentación, sin embargo, tal y como se observa en el caso del análisis de dodecil sulfato de sodio, a determinada concentración del surfactante esta deriva cambia, por lo que se deben realizar mediciones de la misma antes y después de cada experimento. De los mismo gráficos se pudo determinar que para las dos configuraciones estudiadas, un tiempo de 2 minutos es suficiente para la estabilización de la respuesta del sensor después de la variación en la concentración de surfactante en el sistema.

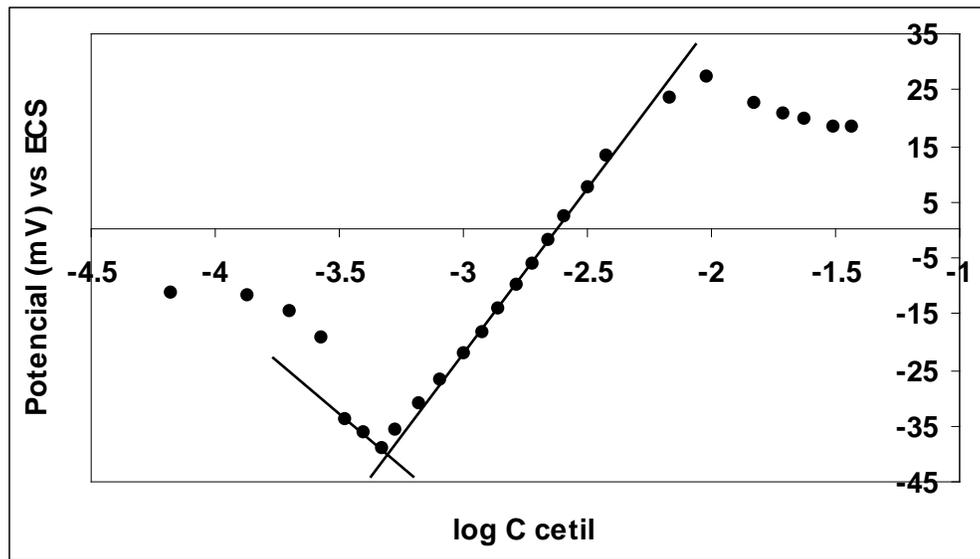
A continuación se realiza el estudio de reproducibilidad, midiendo en diferentes experimentos el potencial registrado a una concentración fija del surfactante. Con los datos registrados se calcula la reproducibilidad del sistema como la desviación estándar relativa de los datos encontrados. Para los electrodos construidos con una proporción 50-50 se encuentra una reproducibilidad del 6.54% y para los electrodos con proporción 60-40 del 13.61%.

Una vez realizados los estudios anteriores se realizan diferentes curvas potenciométricas registrando el potencial de la celda a diferentes concentraciones del

surfactante. En la figura 5.12 se presentan dos curvas potenciométricas representativas para los sistemas estudiados con las diferentes configuraciones de electrodos.



a)



b)

FIGURA 5.12. Curvas potenciométricas representativas de la respuesta de los electrodos selectivos a bromuro de cetil trimetil amonio. a) proporción 50-50, b) proporción 60-40

Es notorio que se tiene un comportamiento similar al registrado para el análisis de dodecil sulfato de sodio, se tiene una zona donde se da un cambio de tendencia en la respuesta del electrodo. Se realiza entonces el análisis estadístico de los resultados para diversos experimentos el cual se presenta en las tablas 5.5 y 5.6.

TABLA 5.5. Resultados estadísticos para tres experimentos potenciométricos con el electrodo selectivo a bromuro de cetil trimetil amonio con proporción 50-50.

		Correlación	Intervalo de detección (log C)	Sensibilidad (mV/log C)	log C donde se registra el cambio de tendencia lineal
Exp. 1	Baja conc.	0.9983	-4.02 a -1.92	38.69 ± 2.25	-3.42
	Alta conc.	0.9985		55.5 ± 0.85	
Exp. 2	Baja conc.	0.9931	-4.13 a -2.29	42.83 ± 1.88	-3.21
	Alta conc.	0.9921		51.84 ± 0.41	
Exp. 3	Baja conc.	0.9924	-4.07 a -2.15	34.18 ± 2.05	-3.25
	Alta conc.	0.9968		48.8 ± 0.49	

TABLA 5.6. Resultados estadísticos para tres experimentos potenciométricos con el electrodo selectivo a bromuro de cetil trimetil amonio con proporción 60-40.

		Correlación	Intervalo de detección (log C)	Sensibilidad (mV/log C)	log C donde se registra el cambio de tendencia lineal
Exp. 1	Baja conc.	0.9960	-3.6 a -2.15	36.25 ± 3.27	-3.37
	Alta conc.	0.9987		55.61 ± 0.83	
Exp. 2	Baja conc.	0.9957	-3.9 a -1.7	30.46 ± 2.83	-2.95
	Alta conc.	0.9958		47.88 ± 0.61	
Exp. 3	Baja conc.	0.9934	-3.7 a -2.39	31.82 ± 2.56	-3.43
	Alta conc.	0.9970		43.42 ± 0.63	

Se obtienen resultados semejantes para ambas configuraciones estudiadas. Se encuentra de nuevo que se da el cambio de tendencia en la respuesta en una zona de concentración determinada del surfactante, tal y como se observa en los resultados para el análisis de dodecil sulfato de sodio. Se realiza el análisis estadístico de los resultados obtenidos y se aplica la prueba de distribución t de dos colas considerando varianzas heterogéneas a un nivel de significación del 5% para verificar si existen diferencias significativas con los resultados obtenidos por las dos configuraciones estudiadas. Los resultados comparativos de las medias y de los coeficientes t correspondientes se muestran en las tablas 5.7 y 5.8.

TABLA 5.7. Resultados para las medias de los diferentes parámetros estudiados para la primera zona de tendencia y los correspondientes coeficientes de distribución t (P=0.05). El valor crítico de t para dos grados de libertad es de 4.30

	Media Correlación	Media Sensibilidad	Media Intervalo de detección	log C donde se registra el cambio de tendencia lineal
Configuración 50-50	0.9946 ± 0.0032	38.57 ± 1.19	-4.07 a -2.12	-3.29 ± 0.11
Configuración 60-40	0.9950 ± 0.0014	32.84 ± 1.68	-3.73 a -2.08	-3.25 ± 0.26
Coefficiente t calculado	0.11	2.78	3.18 - 0.17	0.26

TABLA 5.8. Resultados para las medias de los diferentes parámetros estudiados para la segunda zona de tendencia lineal y los correspondientes coeficientes de distribución t (P=0.05). El valor crítico de t para dos grados de libertad es de 4.30

	Media Correlación	Media Sensibilidad
Configuración 50-50	0.9958 ± 0.0033	52.05 ± 0.35
Configuración 60-40	0.9972 ± 0.0015	48.97 ± 0.40
Coeficiente t calculado	0.39	5.78

Con excepción de la sensibilidad en zona de alta concentración, los coeficientes t calculados no superan el valor crítico de t para dos grados de libertad el cual es de 4.30, por lo que no se encuentran diferencias significativas entre los resultados encontrados por una y otra configuración para el sensor. En la zona de alta concentración se encuentra que la proporción 50-50 proporciona una mejor sensibilidad que la proporción 60-40. No se encuentra en la literatura la CMC para el bromuro de cetil trimetil amonio a las condiciones trabajadas, sin embargo, se encuentra que en agua pura el log CMC cetil es -3.05^{55} , valor cercano a los encontrados en este trabajo.

5.3 CONCLUSIONES.

Se han estudiado diversas aplicaciones novedosas para la aplicación de diversos tipos de sensores potenciométricos. Del monitoreo *in situ* del pH en baños de electrodeposición se encuentra que los ISFET representan una alternativa como sistema de detección, aunque deberá caracterizarse mejor el tipo de baños en los cuales no se presenten respuestas engañosas como en el caso del baño para el electrodeposición de níquel, donde se tiene un comportamiento inusual del sensor.

De los estudios realizados con los electrodos selectivos a surfactantes de matriz sólida, se encuentra un tiempo de estabilización del potencial menor a 10 minutos. Este tiempo puede considerarse corto considerando que otro tipo de sensores tarda en estabilizar de 20 a 30 minutos.

En los análisis realizados al surfactante aniónico dodecil sulfato de sodio, la deriva registrada es constante durante el experimento, sin embargo, se pudo registrar un cambio en la tendencia de la misma al llegar a una determinada concentración del surfactante, por lo que es necesario realizar la estimación de la deriva para las zonas de concentración menor a este cambio, y luego a las de concentración mayor, esto con el fin de realizar una adecuada corrección a los datos experimentales. Dado el comportamiento descrito, los sensores presentan dos diferentes tendencias al construir las curvas potenciométricas correspondientes, el análisis estadístico de las mismas nos indica que el cambio de tendencia se da en una zona específica de concentración; también nos indica que la sensibilidad encontrada es menor que la nernstiana. Los resultados estadísticos correspondientes a la distribución t indican que no existe una diferencia significativa en cuanto a los resultados obtenidos con las dos diferentes configuraciones de electrodos selectivos estudiadas, con excepción en la sensibilidad,

pues la configuración 50-50 presenta mejores resultados a bajas concentraciones mientras que la configuración 60-60 presenta mejor sensibilidad a altas concentraciones. Se encuentra también que el valor reportado para la concentración micelar crítica es muy semejante a los obtenidos en experimentos con ambos sensores.

Por su parte, del análisis para el surfactante bromuro de cetil trimetil amonio se encontró una deriva constante durante la realización de los experimentos potenciométricos. De manera semejante al análisis con el dodecil sulfato de sodio, se encontraron también marcados cambios de tendencia en el comportamiento del electrodo en determinada zona de concentración. Se realiza el análisis estadístico donde se encuentra una sensibilidad cercana al valor ideal de Nernst y se corrobora que es en zonas específicas donde se presentan los cambios de tendencia para el comportamiento del sensor. De los resultados estadísticos de distribución t no se encuentran diferencias significativas en el comportamiento de ambas configuraciones de electrodos estudiadas, con excepción a la sensibilidad a concentraciones altas, donde la configuración 50-50 presenta mejores resultados.

Se ha encontrado que esta nueva configuración de sensor para surfactantes es viable como alternativa de uso en análisis potenciométrico. Aún así, se requieren realizar mayores estudios tales como probar otras configuraciones, diferentes medios y diferentes condiciones experimentales, para optimizar definitivamente la construcción de estos sensores. También se requieren estudios sobre la influencia en la respuesta de otros iones en solución y calcular así los coeficientes de selectividad correspondientes. No se encontraron concentraciones micelares críticas reportadas para este surfactante a las condiciones usadas, pero haciendo la analogía con los resultados con dodecil sulfato de sodio y considerando el valor encontrado para un medio de agua pura, se puede suponer que los cambios de tendencia corresponden a los valores de concentraciones micelares críticas para el bromuro de cetil trimetil amonio.

CONCLUSIONES GENERALES

En este trabajo se han probado electrodos selectivos de diversos tipos y en diversos medios, de acuerdo a los objetivos planteados en la introducción de esta tesis se llega a las siguientes conclusiones:

En los experimentos realizados en medio acuoso monitoreando el cambio de pH en titulaciones de diversas aminas con ácido perclórico, se deduce que las respuestas de los sensores ESI e ISFET son equivalentes.

Como primera aplicación de los sensores ISFET en medio acético glacial se realizaron experimentos para la determinación cuantitativa de diversas bases usando titrimetría con ácido perclórico, apoyados en los análisis estadísticos realizados a los resultados obtenidos se concluye que los resultados obtenidos con los ISFET son equivalentes a aquellos obtenidos usando un electrodo de membrana de vidrio especial para mediciones en medio acético glacial.

Para realizar análisis de mayor interés termodinámico se estudian diferentes métodos de calibración para aplicarse a los sistemas potenciométricos utilizados. Se demuestra que la técnica de uso de patrones de pH en medio acético glacial no es aplicable por lo que se aplica el método de calibración de Biedermann y Sillen. Durante la discusión de este método se comprueba la tendencia del electrodo de vidrio a cambiar su comportamiento de zona básica a zona ácida, lo cual provoca un cambio en la sensibilidad de zona a zona. Al considerar diferentes sensibilidades para cada zona se comprueba la mejora en la correlación de los datos de pH experimental y pH teórico. También se discute el posible error estadístico al realizar las simplificaciones sugeridas por Biedermann y Sillen y se decide usar la forma desarrollada de las ecuaciones para comprobar como puede afectar en nuestros resultados el hecho de realizar las aproximaciones descritas. Se encuentra que los parámetros termodinámicos encontrados aplicando ambos criterios (simplificado y desarrollado) al método de calibración de Biedermann y Sillen no tienen el mismo valor y en algunos casos se encuentra que la diferencia es apreciable. Se usan los mismos criterios de calibración para el sensor ISFET, por lo que se realizan los mismos experimentos que para la calibración del electrodo de membrana de vidrio. De estos experimentos se encuentran ciertas características del funcionamiento de los ISFET en medio acético glacial. En primer lugar, se encuentra que los ISFET tienen un intervalo de detección que va de aproximadamente 4.2 a 10.4 en la escala de pH en el medio estudiado, y además se encuentra que conforme se utilizan los sensores ISFET, la sensibilidad en zona básica aumenta de manera apreciable mientras que aquella en zona ácida disminuye. Esto podría indicar que de alguna forma la membrana de nitrato de silicio cambia progresivamente de tal modo que comienza a hacerse más selectiva a los iones acetato que al protón solvatado.

Se usa la información de la calibración para determinar las constantes de disociación total de diversas aminas en ácido acético glacial. Se usa el método tradicional propuesto por Kolthoff y Bruckenstein, y el computacional SUPERQUAD. Al realizar el estudio estadístico de los resultados obtenidos por la aplicación del método de Kolthoff y Bruckenstein comparándolos con los valores reportados en la literatura, no se encuentran diferencias significativas en ningún caso. Sin embargo, al realizar el mismo análisis con los resultados encontrados al aplicar el programa SUPERQUAD se encuentra en general diferencias significativas con respecto a los valores reportados en la literatura, además de una reproducibilidad muy pobre en cuanto a los resultados obtenidos de experimento a experimento. Se discute la posibilidad de un error

sistemático debido al cambio de sensibilidades de zona básica a zona ácida, pues SUPERQUAD no puede interpretar este cambio y mientras más marcado sea, mayores errores se tendrán en los resultados. Sin embargo, al comparar estadísticamente los resultados obtenidos con la aplicación de los dos métodos discutidos, en general no se encuentran diferencias significativas lo cual puede ser indicativo de la posibilidad de usar el programa SUPERQUAD para evaluar constantes de equilibrio en medio acético glacial. Dado que los ISFET presenta un límite de detección en zona básica, no es posible su aplicación para la determinación de constantes de disociación total de bases, sin embargo, los resultados obtenidos al calcular la constante de equilibrio para el perclorato de piridina protonada se comparan estadísticamente con los reportados en la literatura y no se encuentran diferencias significativas entre ellos, por lo que se demuestra la posibilidad de usar los ISFET para el cálculo de constantes de equilibrio para estas especies. Al aplicar los datos de calibración al cálculo de constantes termodinámicas de equilibrio para las diversas bases y percloratos de bases protonadas en medio acético glacial se encuentra que en la gran mayoría de los casos la precisión mejora al aplicar el criterio desarrollado.

Se usan los ISFET para monitorear *in situ* el cambio al pH durante diferentes procesos de electrodeposición, los resultados se comparan con los de un electrodo de membrana de vidrio convencional. Se encuentran resultados equivalentes para ambos sensores, con excepción al baño de depósito de níquel, donde los ISFET parecieran no funcionar de manera adecuada. Se maneja la hipótesis de que alguno de los componentes del baño o componentes formados durante el proceso electrolítico interfieren con la respuesta de la membrana de nitruro de silicio de manera progresiva.

Se construyen electrodos selectivos a surfactantes iónicos de matriz sólida para la determinación de dodecil sulfato de sodio y de bromuro de cetil trimetil amonio, estudiando configuraciones grafito-par iónico 50-50 y 60-40. Durante el análisis de dodecil sulfato de sodio se encuentra que a determinada concentración del surfactante se presenta un cambio en la tendencia de la respuesta de ambas configuraciones de sensores, al realizar el análisis estadístico para los resultados de diferentes experimentos se encuentra que la concentración a la cual se presenta el cambio de tendencia en la respuesta de los sensores se aproxima bastante a la concentración micelar crítica reportada en la literatura para el medio que se está utilizando. De la comparación estadística de los resultados obtenidos para las dos configuraciones de sensores estudiadas no se encuentran diferencias significativas para la correlación de potencial medido y $\log C_{\text{dod}}$, límites de detección y $\log C_{\text{dod}}$ donde se presenta el cambio de tendencia lineal; sin embargo, se encuentra que la configuración 50-50 presenta mejor sensibilidad a concentraciones bajas del surfactante mientras que la configuración 60-40 presenta mejor sensibilidad a concentraciones altas del mismo. El análisis del bromuro de cetil trimetil amonio nos presenta un comportamiento similar al registrado al analizar el dodecil sulfato de sodio, a determinada concentración del surfactante se presentan cambios en la tendencia de la respuesta de ambas configuraciones del sensor. Se realiza el mismo análisis que el utilizado para el surfactante anterior y se encuentra que no existen diferencias significativas desde el punto de vista estadístico para correlación de potencial medido y $\log C_{\text{cet}}$, límites de detección y $\log C_{\text{cet}}$ donde se presenta el cambio de tendencia en la respuesta de los sensores; sin embargo, se encuentra mejor sensibilidad en la configuración 50-50 que en la 60-40. Aunque en la literatura no se encontró reportado el valor de la

concentración micelar crítica para las condiciones utilizadas, el valor reportado para un medio de agua pura es cercano al registrado para el cambio de tendencia en la respuesta de los sensores. Los resultados nos sugieren respuesta de los sensores para las diversas formas monoméricas y micelares de los surfactantes estudiados encontradas en el intervalo de concentraciones estudiado.

ANEXOS

ANEXO 1. TABLAS PARA LOS RESULTADOS OBTENIDOS EN LA APLICACIÓN DE LOS DIFERENTES CRITERIOS DE CALIBRACIÓN.

1.1 RESULTADOS CALIBRANDO A UN PUNTO EL SISTEMA ELECTRÓDICO CON EL ESI DE MEMBRANA DE VIDRIO

Volumen HClO ₄ 0.0962 M (ml)	Potencial medido (mV)	pH Teórico	pH calculado (exp.)	Valor absoluto pH exp – pH teórico
0.000	-564.5	10.383	8.961	1.422
0.030	-564.5	10.375	8.961	1.414
0.060	-564.5	10.367	8.961	1.406
0.090	-564.5	10.360	8.961	1.399
0.120	-564.5	10.352	8.961	1.392
0.888	-560.5	10.203	8.893	1.310
1.140	-559.0	10.164	8.868	1.296
1.393	-558.5	10.127	8.859	1.268
1.693	-557.0	10.087	8.834	1.253
1.955	-556.0	10.053	8.817	1.236
2.717	-553.5	9.963	8.775	1.188
3.017	-551.5	9.929	8.741	1.188
3.239	-551.0	9.905	8.733	1.172
3.539	-549.5	9.872	8.707	1.165
3.801	-548.5	9.844	8.690	1.154
4.563	-544.5	9.762	8.623	1.140
4.816	-543.0	9.735	8.597	1.138
5.069	-541.5	9.708	8.572	1.136
5.322	-540.5	9.680	8.555	1.125
6.279	-534.5	9.571	8.454	1.117
6.488	-533.0	9.545	8.428	1.117
6.731	-532.0	9.515	8.411	1.104
6.982	-530.0	9.483	8.378	1.106
7.191	-528.5	9.456	8.352	1.104
7.883	-523.0	9.357	8.259	1.098
8.089	-521.5	9.325	8.234	1.092
8.331	-519.0	9.286	8.192	1.094
8.537	-517.0	9.250	8.158	1.092
8.731	-515.5	9.215	8.132	1.082
9.368	-508.0	9.081	8.006	1.075
9.558	-505.5	9.034	7.963	1.070
9.746	-502.5	8.983	7.913	1.070
9.901	-500.0	8.937	7.870	1.066
10.073	-496.5	8.881	7.811	1.069
10.487	-487.0	8.711	7.651	1.061
10.613	-483.5	8.645	7.592	1.054
10.737	-479.0	8.570	7.515	1.055
10.839	-474.5	8.498	7.439	1.058
10.928	-470.5	8.423	7.372	1.052
11.140	-455.5	8.174	7.118	1.056

11.187	-451.0	8.093	7.042	1.051
11.235	-445.0	7.992	6.941	1.051
11.269	-440.0	7.903	6.856	1.047
11.299	-434.5	7.807	6.763	1.043
11.363	-416.5	7.479	6.459	1.020
11.377	-411.0	7.357	6.366	0.991
11.390	-405.0	7.201	6.265	0.936
11.400	-399.5	7.026	6.172	0.855
11.410	-393.0	6.729	6.062	0.667
11.450	-370.0	5.757	5.673	0.084
11.460	-365.5	5.604	5.597	0.007
11.472	-360.5	5.469	5.512	0.044
11.483	-357.0	5.371	5.453	0.082
11.500	-352.5	5.252	5.377	0.125
11.563	-339.5	4.972	5.157	0.186
11.588	-335.5	4.896	5.090	0.194
11.615	-332.0	4.827	5.031	0.204
11.653	-327.5	4.745	4.955	0.209
11.693	-323.5	4.673	4.887	0.213
11.837	-313.0	4.487	4.709	0.223
11.909	-309.0	4.418	4.642	0.224
11.977	-306.0	4.363	4.591	0.228
12.058	-302.5	4.306	4.532	0.226
12.150	-299.5	4.251	4.481	0.230
12.500	-290.5	4.096	4.329	0.233
12.633	-288.0	4.051	4.287	0.236
12.793	-285.5	4.005	4.245	0.240
12.968	-283.5	3.961	4.211	0.250
13.150	-281.5	3.921	4.177	0.256
13.757	-276.0	3.817	4.084	0.267
13.961	-274.5	3.789	4.059	0.270
14.202	-273.0	3.759	4.033	0.274
14.453	-272.0	3.732	4.016	0.285
14.706	-271.0	3.707	4.000	0.293
14.910	-270.5	3.688	3.991	0.303
14.970	-270.0	3.683	3.983	0.300
15.000	-270.0	3.680	3.983	0.302

1.2 RESULTADOS APLICANDO EL MÉTODO DE CALIBRACIÓN SIMPLIFICADA DE BIEDERMANN Y SILLEN SIN CONSIDERAR CAMBIO EN LA SENSIBILIDAD.

Volumen HClO ₄ 0.09762 M (ml)	Potencial medido (mV)	pH teórico	Ja[H ₂ Ac ⁺]	Jb[Ac ⁻]	pH experiment.	Diferencia pH teórico vs pH experimental
0.000	-564.5	10.383	6.604E-07	1.060E+01	10.377	0.006
0.030	-564.5	10.375	6.724E-07	1.041E+01	10.373	0.002
0.060	-564.5	10.367	6.843E-07	1.022E+01	10.368	0.001
0.090	-564.5	10.360	6.961E-07	1.005E+01	10.364	0.005
0.120	-564.5	10.352	7.079E-07	9.884E+00	10.361	0.008
0.888	-560.5	10.203	9.982E-07	7.009E+00	10.203	0.000

1.140	-559.0	10.164	1.093E-06	6.403E+00	10.155	0.009
1.393	-558.5	10.127	1.189E-06	5.886E+00	10.132	0.005
1.693	-557.0	10.087	1.305E-06	5.361E+00	10.086	0.001
1.955	-556.0	10.053	1.410E-06	4.964E+00	10.054	0.001
2.717	-553.5	9.963	1.736E-06	4.031E+00	9.975	0.012
3.017	-551.5	9.929	1.876E-06	3.730E+00	9.923	0.006
3.239	-551.0	9.905	1.984E-06	3.526E+00	9.907	0.002
3.539	-549.5	9.872	2.139E-06	3.271E+00	9.866	0.006
3.801	-548.5	9.844	2.283E-06	-7.882E+00	9.820	0.024
4.563	-544.5	9.762	2.755E-06	-6.532E+00	9.759	0.003
4.816	-543.0	9.735	2.933E-06	-6.135E+00	9.734	0.001
5.069	-541.5	9.708	3.124E-06	-5.759E+00	9.708	0.000
5.322	-540.5	9.680	3.331E-06	-5.402E+00	9.693	0.014
5.575	-538.5	9.652	3.554E-06	-5.063E+00	9.655	0.004
6.279	-534.5	9.571	4.284E-06	-4.200E+00	9.584	0.013
6.488	-533.0	9.545	4.540E-06	-3.963E+00	9.555	0.009
6.731	-532.0	9.515	4.865E-06	-3.699E+00	9.538	0.023
6.982	-530.0	9.483	5.237E-06	-3.436E+00	9.498	0.015
7.191	-528.5	9.456	5.579E-06	-3.225E+00	9.469	0.013
7.883	-523.0	9.357	6.998E-06	-2.571E+00	9.358	0.001
8.089	-521.5	9.325	7.533E-06	-2.389E+00	9.328	0.003
8.331	-519.0	9.286	8.251E-06	-2.181E+00	9.276	0.010
8.537	-517.0	9.250	8.957E-06	-2.009E+00	9.234	0.016
8.731	-515.5	9.215	9.720E-06	-1.851E+00	9.203	0.012
9.368	-508.0	9.081	1.323E-05	-2.137E+01	8.977	0.103
9.558	-505.5	9.034	1.475E-05	-1.918E+01	8.970	0.063
9.746	-502.5	8.983	1.658E-05	-1.706E+01	8.950	0.033
9.901	-500.0	8.937	1.843E-05	-1.535E+01	8.932	0.005
10.073	-496.5	8.881	2.098E-05	-1.348E+01	8.895	0.014
10.487	-487.0	8.711	3.098E-05	-9.131E+00	8.777	0.066
10.613	-483.5	8.645	3.606E-05	-7.845E+00	8.727	0.081
10.737	-479.0	8.570	4.288E-05	-6.597E+00	8.652	0.082
10.839	-474.5	8.498	5.068E-05	-5.582E+00	8.573	0.075
10.928	-470.5	8.423	6.012E-05	-4.705E+00	8.501	0.078
11.140	-455.5	8.174	1.068E-04	-2.650E+00	8.205	0.031
11.187	-451.0	8.093	1.286E-04	-2.200E+00	8.113	0.020
11.235	-445.0	7.992	1.623E-04	-1.743E+00	7.986	0.006
11.269	-440.0	7.903	1.991E-04	-1.420E+00	7.879	0.024
11.299	-434.5	7.807	2.488E-04	-1.137E+00	7.760	0.047
11.363	-416.5	7.479	5.289E-04	-5.348E-01	7.362	0.117
11.377	-411.0	7.357	7.008E-04	-4.036E-01	7.239	0.117
11.390	-405.0	7.201	-3.596E-01	6.975E-03	6.988	0.213
11.400	-399.5	7.026	-5.379E-01	4.663E-03	6.858	0.168
11.410	-393.0	6.729	-1.066E+00	2.354E-03	6.697	0.032
11.430	-380.5	6.388	-2.336E+00	1.074E-03	6.383	0.006
11.440	-375.0	5.980	-5.975E+00	4.198E-04	6.174	0.193
11.450	-370.0	5.757	-9.992E+00	2.510E-04	5.968	0.210
11.460	-365.5	5.604	-1.421E+01	1.766E-04	5.768	0.164
11.472	-360.5	5.469	-1.942E+01	1.291E-04	5.535	0.066
11.483	-357.0	5.371	-2.430E+01	1.032E-04	5.343	0.028
11.500	-352.5	5.252	-3.197E+01	7.845E-05	5.065	0.187
11.519	-348.0	5.148	1.218E+00	6.169E-05	5.169	0.021
11.540	-343.5	5.055	1.509E+00	4.983E-05	5.073	0.018

11.563	-339.5	4.972	1.828E+00	4.112E-05	4.989	0.017
11.588	-335.5	4.896	2.176E+00	3.455E-05	4.905	0.009
11.615	-332.0	4.827	2.551E+00	2.946E-05	4.834	0.007
11.653	-327.5	4.745	3.079E+00	2.442E-05	4.743	0.002
11.693	-323.5	4.673	3.631E+00	2.070E-05	4.664	0.009
11.837	-313.0	4.487	5.585E+00	1.346E-05	4.469	0.018
11.909	-309.0	4.418	6.538E+00	1.150E-05	4.399	0.019
11.977	-306.0	4.363	7.422E+00	1.013E-05	4.351	0.012
12.058	-302.5	4.306	8.456E+00	8.890E-06	4.294	0.012
12.150	-299.5	4.251	9.604E+00	7.827E-06	4.252	0.001
12.500	-290.5	4.096	1.278E+00	5.473E-06	4.111	0.016
12.633	-288.0	4.051	1.416E+00	4.941E-06	4.057	0.006
12.793	-285.5	4.005	1.576E+00	4.440E-06	4.004	0.001
13.150	-281.5	3.921	1.913E+00	3.658E-06	3.920	0.001
13.757	-276.0	3.817	2.430E+00	2.879E-06	3.806	0.011
13.961	-274.5	3.789	2.591E+00	2.701E-06	3.776	0.013
14.202	-273.0	3.759	2.773E+00	2.523E-06	3.745	0.014
14.453	-272.0	3.732	2.955E+00	2.367E-06	3.727	0.005
14.910	-270.5	3.688	3.269E+00	2.141E-06	3.700	0.012
14.940	-270.5	3.685	3.288E+00	2.128E-06	3.700	0.015
14.970	-270.0	3.683	3.308E+00	2.115E-06	3.689	0.006
15.000	-270.0	3.680	3.328E+00	2.103E-06	3.690	0.009

1.3 RESULTADOS APLICANDO EL MÉTODO DE CALIBRACIÓN SIMPLIFICADA DE BIEDERMANN Y SILLEN CONSIDERANDO CAMBIO EN LA SENSIBILIDAD.

Volumen HClO ₄ 0.09762 M (ml)	Potencial medido (mV)	pH teórico	Ja[H ₂ Ac ⁺]	Jb[Ac ⁻]	pH experiment.	Diferencia pH teórico vs pH experimental
0.000	-564.5	10.383	-9.247E-07	1.550E+01	10.380	0.003
0.030	-564.5	10.375	-9.414E-07	1.522E+01	10.375	0.000
0.060	-564.5	10.367	-9.581E-07	1.495E+01	10.369	0.002
0.090	-564.5	10.360	-9.747E-07	1.470E+01	10.364	0.005
0.120	-564.5	10.352	-9.912E-07	1.445E+01	10.360	0.007
0.888	-560.5	10.203	-1.398E-06	1.025E+01	10.200	0.003
1.140	-559.0	10.164	-1.530E-06	9.365E+00	10.154	0.010
1.393	-558.5	10.127	-1.664E-06	8.609E+00	10.130	0.002
1.693	-557.0	10.087	-1.827E-06	7.841E+00	10.086	0.001
1.955	-556.0	10.053	-1.974E-06	7.260E+00	10.055	0.002
2.717	-553.5	9.963	-2.430E-06	5.895E+00	9.980	0.017
3.017	-551.5	9.929	-2.626E-06	5.456E+00	9.932	0.003
3.239	-551.0	9.905	-2.779E-06	5.157E+00	9.917	0.012
3.539	-549.5	9.872	-2.995E-06	4.783E+00	9.880	0.008
3.801	-548.5	9.844	-3.196E-06	4.483E+00	9.855	0.011
4.563	-544.5	9.762	-3.857E-06	3.715E+00	9.763	0.000
4.816	-543.0	9.735	-4.107E-06	3.489E+00	9.729	0.006
5.069	-541.5	9.708	-4.375E-06	3.275E+00	9.696	0.012
5.322	-540.5	9.680	-4.663E-06	3.073E+00	9.672	0.007
5.575	-538.5	9.652	-4.976E-06	2.880E+00	9.630	0.022
6.279	-534.5	9.571	-5.998E-06	2.389E+00	9.543	0.028

6.488	-533.0	9.545	-6.356E-06	2.254E+00	9.511	0.035
6.731	-532.0	9.515	-6.811E-06	2.104E+00	9.488	0.027
6.982	-530.0	9.483	-7.332E-06	1.954E+00	9.447	0.037
7.191	-528.5	9.456	-7.812E-06	1.834E+00	9.415	0.041
7.883	-523.0	9.357	-9.799E-06	1.462E+00	9.301	0.056
8.089	-521.5	9.325	-1.055E-05	1.358E+00	9.270	0.055
8.331	-519.0	9.286	-1.155E-05	1.240E+00	9.219	0.067
8.537	-517.0	9.250	-1.254E-05	1.142E+00	9.178	0.072
8.731	-515.5	9.215	-1.361E-05	1.053E+00	9.148	0.067
9.368	-508.0	9.081	-1.853E-05	-3.568E+00	9.077	0.004
9.558	-505.5	9.034	-2.065E-05	-3.202E+00	9.035	0.002
9.746	-502.5	8.983	-2.321E-05	-2.848E+00	8.984	0.001
9.901	-500.0	8.937	-2.580E-05	-2.562E+00	8.941	0.004
10.073	-496.5	8.881	-2.938E-05	-2.250E+00	8.879	0.001
10.487	-487.0	8.711	-4.338E-05	-1.524E+00	8.709	0.003
10.613	-483.5	8.645	-5.049E-05	-7.505E+00	8.628	0.017
10.737	-479.0	8.570	-6.004E-05	-6.311E+00	8.564	0.006
10.839	-474.5	8.498	-7.095E-05	-5.340E+00	8.495	0.002
10.928	-470.5	8.423	-8.417E-05	-4.502E+00	8.434	0.010
11.140	-455.5	8.174	-1.495E-04	-2.535E+00	8.181	0.007
11.187	-451.0	8.093	-1.800E-04	-2.105E+00	8.102	0.008
11.235	-445.0	7.992	-2.272E-04	-1.667E+00	7.994	0.002
11.269	-440.0	7.903	-2.788E-04	-1.359E+00	7.902	0.001
11.299	-434.5	7.807	-3.484E-04	-1.088E+00	7.801	0.006
11.363	-416.5	7.479	-7.405E-04	-5.117E-01	7.462	0.017
11.377	-411.0	7.357	-9.812E-04	-3.862E-01	7.358	0.001
11.390	-405.0	7.201	-1.856E+00	1.020E-02	7.124	0.077
11.400	-399.5	7.026	-2.776E+00	6.820E-03	6.997	0.029
11.410	-393.0	6.729	-5.501E+00	3.442E-03	6.814	0.085
11.450	-370.0	5.757	-2.669E+00	3.671E-04	5.725	0.033
11.460	-365.5	5.604	-3.794E+00	2.582E-04	5.613	0.009
11.472	-360.5	5.469	-5.187E+00	1.889E-04	5.486	0.018
11.483	-357.0	5.371	-6.491E+00	1.509E-04	5.391	0.020
11.500	-352.5	5.252	-8.539E+00	1.147E-04	5.261	0.009
11.563	-339.5	4.972	6.681E-01	6.015E-05	4.981	0.009
11.588	-335.5	4.896	7.952E-01	5.053E-05	4.904	0.008
11.615	-332.0	4.827	9.325E-01	4.309E-05	4.837	0.011
11.653	-327.5	4.745	1.125E+00	3.571E-05	4.752	0.007
11.693	-323.5	4.673	1.327E+00	3.028E-05	4.676	0.003
11.837	-313.0	4.487	2.041E+00	1.969E-05	4.482	0.004
11.909	-309.0	4.418	2.389E+00	1.682E-05	4.410	0.008
11.977	-306.0	4.363	2.713E+00	1.481E-05	4.357	0.006
12.058	-302.5	4.306	3.091E+00	1.300E-05	4.295	0.012
12.150	-299.5	4.251	3.510E+00	1.145E-05	4.244	0.007
12.500	-290.5	4.096	5.020E+00	8.004E-06	4.095	0.001
12.633	-288.0	4.051	5.561E+00	7.226E-06	4.056	0.005
12.793	-285.5	4.005	6.189E+00	6.493E-06	4.019	0.014
12.968	-283.5	3.961	5.860E-01	5.867E-06	3.960	0.000
13.150	-281.5	3.921	6.425E-01	5.351E-06	3.922	0.001
13.757	-276.0	3.817	8.163E-01	4.211E-06	3.816	0.001
13.961	-274.5	3.789	-3.628E+00	3.950E-06	3.792	0.003
14.202	-273.0	3.759	-3.883E+00	3.690E-06	3.757	0.003
14.453	-272.0	3.732	-4.138E+00	3.463E-06	3.732	0.000

14.706	-271.0	3.707	-4.385E+00	3.268E-06	3.707	0.001
14.910	-270.5	3.688	-4.577E+00	3.131E-06	3.693	0.005
14.940	-270.5	3.685	-4.604E+00	3.112E-06	3.693	0.008
14.970	-270.0	3.683	-4.632E+00	3.093E-06	3.682	0.000
15.000	-270.0	3.680	-4.659E+00	3.075E-06	3.682	0.002

1.4 RESULTADOS APLICANDO EL MÉTODO DE CALIBRACIÓN DESARROLLADA DE BIEDERMANN Y SILLEN CONSIDERANDO CAMBIO EN LA SENSIBILIDAD.

Volumen HClO ₄ 0.09762 M (ml)	Potencial medido (mV)	pH teórico	Ja[H ₂ Ac ⁺]	Jb[Ac ⁻]	pH experiment.	Diferencia pH teórico vs pH experimental
0.000	-564.5	10.383	-3.138E-03	2.165E+01	10.386	0.003
0.030	-564.5	10.375	-3.195E-03	2.126E+01	10.379	0.004
0.060	-564.5	10.367	-3.251E-03	2.089E+01	10.373	0.006
0.090	-564.5	10.360	-3.308E-03	2.054E+01	10.367	0.007
0.120	-564.5	10.352	-3.364E-03	2.019E+01	10.361	0.009
0.888	-560.5	10.203	-4.743E-03	1.432E+01	10.194	0.009
1.140	-559.0	10.164	-5.192E-03	1.308E+01	10.148	0.016
1.393	-558.5	10.127	-5.648E-03	1.203E+01	10.121	0.006
1.693	-557.0	10.087	-6.201E-03	1.095E+01	10.078	0.009
1.955	-556.0	10.053	-6.698E-03	1.014E+01	10.047	0.006
2.717	-553.5	9.963	-8.247E-03	8.236E+00	9.973	0.010
3.017	-551.5	9.929	-8.912E-03	7.622E+00	9.929	0.001
3.239	-551.0	9.905	-9.429E-03	7.204E+00	9.913	0.008
3.539	-549.5	9.872	-1.016E-02	6.683E+00	9.879	0.007
3.801	-548.5	9.844	-1.085E-02	6.262E+00	9.855	0.011
4.563	-544.5	9.762	-1.309E-02	5.190E+00	9.769	0.007
4.816	-543.0	9.735	-1.394E-02	4.874E+00	9.738	0.003
5.069	-541.5	9.708	-1.484E-02	4.576E+00	9.708	0.000
5.322	-540.5	9.680	-1.582E-02	4.292E+00	9.686	0.006
5.575	-538.5	9.652	-1.688E-02	4.023E+00	9.648	0.004
6.279	-534.5	9.571	-2.036E-02	3.337E+00	9.569	0.002
6.488	-533.0	9.545	-2.157E-02	3.149E+00	9.540	0.005
6.731	-532.0	9.515	-2.311E-02	2.939E+00	9.520	0.004
6.982	-530.0	9.483	-2.488E-02	2.730E+00	9.482	0.001
7.191	-528.5	9.456	-2.651E-02	2.562E+00	9.454	0.002
7.883	-523.0	9.357	-3.325E-02	2.043E+00	9.352	0.005
8.089	-521.5	9.325	-3.579E-02	1.898E+00	9.325	0.001
8.331	-519.0	9.286	-3.921E-02	1.733E+00	9.280	0.006
8.537	-517.0	9.250	-4.256E-02	1.596E+00	9.244	0.007
8.731	-515.5	9.215	-4.618E-02	1.471E+00	9.216	0.001
9.368	-508.0	9.081	-6.288E-02	1.080E+00	9.083	0.002
9.558	-505.5	9.034	-7.006E-02	9.695E-01	9.039	0.005
9.746	-502.5	8.983	-7.877E-02	8.624E-01	8.986	0.004
9.901	-500.0	8.937	-8.757E-02	7.757E-01	8.943	0.006
10.073	-496.5	8.881	-9.969E-02	6.813E-01	8.882	0.002
10.487	-487.0	8.711	-1.472E-01	4.615E-01	8.719	0.007
10.613	-483.5	8.645	-1.713E-01	3.965E-01	8.659	0.013

10.737	-479.0	8.570	-2.037E-01	3.334E-01	8.582	0.012
10.839	-474.5	8.498	-2.408E-01	2.821E-01	8.506	0.008
10.928	-470.5	8.423	-2.856E-01	2.378E-01	8.438	0.015
11.140	-455.5	8.174	-5.072E-01	1.339E-01	8.186	0.012
11.187	-451.0	8.093	-6.109E-01	1.112E-01	8.111	0.018
11.235	-445.0	7.992	-7.712E-01	8.808E-02	8.012	0.020
11.269	-440.0	7.903	-9.462E-01	7.179E-02	7.930	0.027
11.299	-434.5	7.807	-1.182E+00	5.746E-02	7.841	0.035
11.363	-416.5	7.479	-2.513E+00	2.703E-02	7.559	0.080
11.377	-411.0	7.357	-3.330E+00	2.040E-02	7.479	0.122
11.390	-405.0	7.201	-4.766E+00	1.425E-02	7.402	0.201
11.400	-399.5	7.026	-7.129E+00	9.528E-03	7.349	0.323
11.410	-393.0	6.729	1.310E-02	1.037E+01	7.293	0.564
11.430	-380.5	6.388	2.872E-02	4.733E+00	5.906	0.482
11.440	-375.0	5.980	7.346E-02	1.850E+00	5.845	0.135
11.450	-370.0	5.757	1.229E-01	1.106E+00	5.745	0.012
11.460	-365.5	5.604	1.747E-01	7.782E-01	5.647	0.043
11.472	-360.5	5.469	2.388E-01	5.692E-01	5.534	0.066
11.483	-357.0	5.371	2.988E-01	4.549E-01	5.455	0.084
11.500	-352.5	5.252	3.931E-01	3.458E-01	5.353	0.101
11.563	-339.5	4.972	7.499E-01	1.813E-01	5.056	0.085
11.588	-335.5	4.896	8.926E-01	1.523E-01	4.965	0.069
11.615	-332.0	4.827	1.047E+00	1.299E-01	4.886	0.059
11.653	-327.5	4.745	1.263E+00	1.076E-01	4.785	0.039
11.693	-323.5	4.673	1.490E+00	9.125E-02	4.695	0.022
11.837	-313.0	4.487	2.291E+00	5.933E-02	4.465	0.021
11.909	-309.0	4.418	2.682E+00	5.068E-02	4.379	0.039
11.977	-306.0	4.363	3.045E+00	4.464E-02	4.317	0.046
12.058	-302.5	4.306	3.469E+00	3.919E-02	4.244	0.063
12.150	-299.5	4.251	3.940E+00	3.450E-02	4.184	0.067
12.500	-290.5	4.096	5.635E+00	2.412E-02	4.010	0.086
12.633	-288.0	4.051	6.241E+00	2.178E-02	3.965	0.086
12.793	-285.5	4.005	6.946E+00	1.957E-02	3.922	0.082
12.968	-283.5	3.961	7.688E+00	1.768E-02	3.893	0.068
13.150	-281.5	3.921	8.429E+00	1.613E-02	3.863	0.058
13.757	-276.0	3.817	1.071E+01	1.269E-02	3.786	0.031
13.961	-274.5	3.789	1.142E+01	1.190E-02	3.767	0.022
14.202	-273.0	3.759	1.222E+01	1.112E-02	3.751	0.009
14.453	-272.0	3.732	1.303E+01	1.044E-02	3.746	0.014
14.706	-271.0	3.707	1.380E+01	9.848E-03	3.741	0.034
14.910	-270.5	3.688	1.441E+01	9.435E-03	3.743	0.055
14.940	-270.5	3.685	1.449E+01	9.379E-03	3.745	0.060
14.970	-270.0	3.683	1.458E+01	9.323E-03	3.735	0.053
15.000	-270.0	3.680	1.467E+01	9.268E-03	3.738	0.057

ANEXO 2. TABLAS DE RESULTADOS PARA LA CALIBRACIÓN DEL ISFET

2.1 RESPUESTA DEL ISFET AL USAR LA CALIBRACIÓN SIMPLIFICADA DE BIEDERMANN Y SILLEN

Volumen HClO ₄ 0.1 M (ml)	Potencial medido (mV)	pH teórico	Ja[H ₂ Ac ⁺]	Jb[Ac ⁻]	pH experiment	Diferencia pH teórico vs pH experimental
0.000	18.37	10.383	-2.494E-06	3.417E+01	9.196	1.187
2.000	8.72	10.042	-5.461E-06	1.560E+01	8.963	1.079
4.000	-0.77	9.813	-9.255E-06	9.206E+00	9.044	0.769
5.000	-6.30	9.703	-1.192E-05	7.145E+00	9.134	0.569
6.000	-13.50	9.588	-1.555E-05	5.478E+00	9.279	0.309
7.000	-15.96	9.460	-2.085E-05	4.086E+00	9.306	0.154
8.000	-14.30	9.311	-2.943E-05	2.895E+00	9.232	0.079
8.500	-11.91	9.222	-3.611E-05	2.359E+00	9.156	0.066
9.000	-10.05	9.118	-4.587E-05	1.858E+00	9.094	0.024
9.300	-9.71	9.045	-5.423E-05	1.571E+00	9.078	0.033
9.600	-4.15	8.961	-6.579E-05	1.295E+00	8.926	0.035
9.800	-2.99	8.897	-7.633E-05	1.116E+00	8.891	0.006
10.000	-2.15	8.823	-9.050E-05	9.414E-01	8.865	0.042
10.200	1.22	8.736	-1.106E-04	7.706E-01	8.772	0.036
10.400	6.50	8.630	-1.412E-04	6.034E-01	8.631	0.001
10.500	9.80	8.566	-1.635E-04	5.212E-01	8.542	0.024
10.600	12.50	8.493	-1.937E-04	4.399E-01	8.470	0.023
10.700	16.93	8.405	-2.370E-04	3.594E-01	8.352	0.052
10.750	16.18	8.354	-2.667E-04	3.195E-01	8.371	0.017
10.800	18.23	8.296	-3.045E-04	2.798E-01	8.317	0.020
10.900	25.48	8.152	-4.238E-04	2.010E-01	8.126	0.027
10.950	27.84	8.059	-5.261E-04	1.620E-01	8.063	0.005
11.000	35.25	7.939	-6.923E-04	1.231E-01	7.821	0.118
11.050	42.59	7.776	-1.010E-03	8.440E-02	7.644	0.132
11.100	48.20	7.511	-1.856E-03	4.592E-02	7.508	0.003
11.150	66.95	6.732	-1.116E-02	7.634E-03	6.753	0.021
11.200	104.28	5.588	-1.555E-01	5.478E-04	5.842	0.254
11.250	126.38	5.180	-3.977E-01	2.143E-04	5.299	0.119
11.300	136.42	4.968	-6.475E-01	1.316E-04	5.048	0.080
11.350	142.77	4.826	-8.988E-01	9.480E-05	4.888	0.062
11.400	143.93	4.719	-1.149E+00	7.414E-05	4.854	0.134
11.500	154.76	4.564	-1.644E+00	5.183E-05	4.578	0.015
11.600	157.65	4.452	-2.128E+00	4.004E-05	4.496	0.045
11.700	162.22	4.365	-2.600E+00	3.277E-05	4.374	0.009
11.800	167.11	4.294	-3.060E+00	2.784E-05	4.244	0.050
12.000	171.02	4.184	-3.945E+00	2.160E-05	4.127	0.057
12.200	171.42	4.100	-4.786E+00	1.780E-05	4.097	0.003
12.500	172.35	4.004	-5.970E+00	1.427E-05	4.045	0.042
12.711	171.47	3.950	-6.754E+00	1.261E-05	4.048	0.098
12.800	173.09	3.930	-7.074E+00	1.204E-05	4.001	0.071
13.200	175.08	3.853	-8.438E+00	1.010E-05	3.919	0.066

14.000	170.27	3.744	-1.086E+01	7.842E-06	3.977	0.233
--------	--------	-------	------------	-----------	-------	-------

2.2 RESPUESTA DEL ISFET AL USAR LA CALIBRACIÓN DESARROLLADA DE BIEDERMANN Y SILLEN

Volumen HClO ₄ 0.1 M (ml)	Potencial medido (mV)	pH teórico	Ja[H ₂ Ac ⁺]	Jb[Ac ⁻]	pH experiment	Diferencia pH teórico vs pH experimental
0.000	18.370	10.383	-2.494E-06	-1.037E+00	8.722	1.660
2.000	8.720	10.042	-5.461E-06	-4.733E-01	8.969	1.073
4.000	-0.770	9.813	-9.255E-06	-2.793E-01	9.203	0.610
5.000	-6.300	9.703	-1.192E-05	-2.168E-01	9.339	0.365
6.000	-13.500	9.588	-1.555E-05	-1.662E-01	9.214	0.374
7.000	-15.960	9.460	-2.085E-05	-1.240E-01	9.274	0.186
8.000	-14.300	9.311	-2.943E-05	-8.782E-02	9.235	0.076
8.500	-11.910	9.222	-3.611E-05	-7.157E-02	9.178	0.044
9.000	-10.050	9.118	-4.587E-05	-5.635E-02	9.133	0.015
9.300	-9.710	9.045	-5.423E-05	-4.766E-02	9.125	0.080
9.600	-4.150	8.961	-6.579E-05	-3.929E-02	8.991	0.030
9.800	-2.990	8.897	-7.633E-05	-3.386E-02	8.963	0.066
10.000	-2.150	8.823	-9.050E-05	-2.856E-02	8.943	0.120
10.200	1.220	8.736	-1.106E-04	-2.338E-02	8.862	0.126
10.400	6.500	8.630	-1.412E-04	-1.831E-02	8.734	0.104
10.500	9.800	8.566	-1.635E-04	-1.581E-02	8.654	0.088
10.600	12.500	8.493	-1.937E-04	-1.334E-02	8.589	0.097
10.700	16.930	8.405	-2.370E-04	-1.090E-02	8.482	0.077
10.750	16.180	8.354	-2.667E-04	-9.693E-03	8.500	0.147
10.800	18.230	8.296	-3.045E-04	-8.489E-03	8.451	0.155
10.900	25.480	8.152	-4.238E-04	-6.099E-03	8.276	0.123
10.950	27.840	8.059	-5.261E-04	-4.913E-03	8.219	0.160
11.000	35.250	7.939	-6.923E-04	-3.734E-03	8.040	0.100
11.050	42.590	7.776	-1.010E-03	-2.560E-03	7.862	0.087
11.100	48.200	7.511	-1.856E-03	-1.393E-03	7.727	0.216
11.150	66.950	6.732	-1.116E-02	-1.665E-02	6.973	0.241
11.200	104.280	5.588	-1.555E-01	-1.195E-03	5.576	0.011
11.250	126.380	5.180	-3.977E-01	-4.673E-04	5.140	0.040
11.300	136.420	4.968	-6.475E-01	-2.870E-04	4.937	0.031
11.350	142.770	4.826	-8.988E-01	-2.068E-04	4.806	0.020
11.400	143.930	4.719	-1.149E+00	-1.617E-04	4.775	0.056
11.500	154.760	4.564	-1.644E+00	-1.130E-04	4.548	0.015
11.600	157.650	4.452	-2.128E+00	-8.733E-05	4.476	0.025
11.700	162.220	4.365	-2.600E+00	-7.147E-05	4.372	0.007
11.800	167.110	4.294	-3.060E+00	-6.072E-05	4.262	0.032
12.000	171.020	4.184	-3.945E+00	-4.710E-05	4.156	0.027
12.200	171.420	4.100	-4.786E+00	-3.883E-05	4.121	0.021
12.500	172.350	4.004	-5.970E+00	-3.113E-05	4.063	0.059
12.711	171.470	3.950	-6.754E+00	-2.751E-05	4.054	0.104
12.800	173.090	3.930	-7.074E+00	-2.627E-05	4.012	0.082
13.200	175.080	3.853	-8.438E+00	-2.202E-05	3.927	0.074
14.000	170.270	3.744	-1.086E+01	-1.710E-05	3.939	0.196

ANEXO 3. POTENCIOMETRÍA

Los potenciales de las celdas galvánicas dependen de las actividades de ciertas especies iónicas que se encuentran en el electrolito de la celda. En muchos casos se puede construir una celda cuyo potencial dependa de la actividad de una sola especie iónica, uno de los electrodos que constituyen esta celda será el que cambie su potencial dependiendo de la actividad del ion a determinar, este electrodo se llama *electrodo indicador*, el otro electrodo será un *electrodo de referencia* cuyo potencial se conoce y permanece constante durante la medición.

Dentro de la potenciometría existen dos métodos para realizar mediciones experimentales, la *potenciometría directa* donde la sola medición del potencial de celda es suficiente para determinar la actividad del ion de interés, y la *titulación potenciométrica* donde se registra la respuesta de la celda contra un cierto volumen de titulante y que es muy útil para estudiar especies que no se puede medir su actividad de manera directa.

El potencial de una celda (E_{obs}) utilizada para mediciones potenciométricas directas se puede expresar en función de los potenciales del electrodo indicador (E_{ind}), del electrodo de referencia (E_{ref}), y de un potencial de unión líquida (E_u):

$$E_{obs} = E_{ref} - E_{ind} + E_u \quad (1)$$

El *potencial de unión líquida* es un potencial que se produce por una distribución desigual de los cationes y aniones a través de la interfase que separa dos soluciones desiguales de electrolitos. Esto resulta en velocidades de difusión diferentes para los iones a través de la unión que separa las soluciones. Dado que las movilidades de cationes y aniones es diferente durante el proceso de difusión se crea una separación de cargas lo que provoca que se genere una diferencia de potenciales que puede alcanzar varias centésimas de voltio. Casi siempre resulta difícil medir en la práctica el potencial de unión líquida para una celda de interés, aunque su magnitud se puede disminuir por la interposición de un puente salino entre las dos soluciones.

El potencial del electrodo indicador se relaciona idealmente con la actividad α de M^{n+} , el analito, según la ecuación de Nernst:

$$E_{ind} = E^0 + 0.0591/n \log \alpha \quad (2)$$

donde E^0 corresponde al potencial estándar del electrodo, y n al número de moles de electrones intercambiado durante el proceso. Sustituyendo (2) en (1) se obtiene la ecuación que rige el comportamiento de una celda para mediciones potenciométricas directas:

$$E_{obs} = E_{ref} + E_u - E^0 - 0.0591/n \log \alpha \quad (3)$$

De manera análoga, si el analito es un anión A^{n-} , lo signos de la ecuación (3) quedan invertidos:

$$E_{obs} = E^0 - E_{ref} - E_u + 0.0591/n \log \alpha \quad (4)$$

Obsérvese que los tres primeros términos de las ecuaciones (3) y (4) son constantes, para poder conocer la relación exacta entre la actividad del analito y el potencial de celda observado debemos conocer estos tres términos. Para esto se realiza un proceso que se conoce como *calibración de la celda*, donde se mide E_{obs} de una o más soluciones patrón donde la actividad del ion de interés se conoce de manera exacta. En el proceso de calibración se admite que el valor encontrado para la parte constante de las ecuaciones (3) y (4) es el mismo tanto en el patrón como en la solución a analizar.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1] R. A. Day Jr. y A. L. Underwood, *Química Analítica Cuantitativa*, 5ª. Edición, Ed. Prentice Hall (1989)

[2] Douglas A. Skoog, Donald M. West, *Química Analítica*, 4ª. Edición, Ed. Mc. Graw Hill (1989)

ANEXO 4. TEORÍA DE DEBYE-HÜCKEL EN DISOLUCIONES DE ELECTROLITOS.

En 1923 Debye y Hückel partieron de un modelo muy simplificado de una disolución de electrolitos y mediante la mecánica estadística dedujeron las expresiones teóricas para los coeficientes de actividad iónicos en la escala de molalidades. En su modelo los iones se consideran como esferas rígidas de diámetro α cargadas uniformemente. La diferencia de tamaño entre los iones positivos y negativos se desprecia, y α se interpreta como el diámetro iónico medio. El disolvente A se considera un medio sin estructura con una constante dieléctrica $\epsilon_{\rho,A}$.

El tratamiento de Debye-Hückel supone que la disolución es muy diluida. Esta restricción permite hacer varias simplificaciones matemáticas y aproximaciones físicas. A disolución alta, la desviación principal con respecto al comportamiento de la disolución diluida ideal se debe a las atracciones y repulsiones coulombianas de largo alcance entre los iones. Debye y Hückel supusieron que todas las desviaciones con respecto al comportamiento de la disolución diluida ideal se deben a fuerzas interiónicas coulombianas.

Un ion en disolución está rodeado por una atmósfera de moléculas del disolvente y otros iones. Por término medio, cada ion positivo tendrá más iones negativos que positivos en su vecindad inmediata. Debye y Hückel usaron la ley de distribución de Boltzmann de la mecánica estadística para calcular la distribución media de cargas en las proximidades de un ion.

A continuación, calcularon los coeficientes de actividad de la siguiente manera. Sea una disolución de electrolito a T y P constantes. Imaginemos que tenemos la habilidad mágica de variar las cargas de los iones en disolución. Primero, reducimos las cargas de todos los iones a cero; las interacciones coulombianas entre los iones desaparecen y la disolución se convierte en diluida ideal. A continuación aumentamos de una forma lenta y reversible, todas las cargas iónicas desde cero hasta su valor correspondiente en la disolución electrolítica. Sea $\omega_{\epsilon\lambda}$ el trabajo eléctrico realizado sobre el sistema en este proceso de transporte de carga a T y P constantes. Para un proceso reversible a T y P constantes, $\Delta G = \omega_{\text{que no es P-V}}$; en este caso, $\omega_{\text{que no es P-V}} = \omega_{\text{el}}$. Debye y Hückel calcularon ω_{el} a partir del potencial electrostático de interacción entre cada ion y la distribución de carga media en su entorno durante el proceso de transporte de carga. Dado que este proceso comienza con una disolución diluida ideal y acaba en la disolución electrolítica, ΔG es $G - G^{\text{dil-id}}$, donde G es la energía libre de Gibbs de la disolución, y $G^{\text{dil-id}}$ es la energía libre de Gibbs que tendría si fuera ideal. Por tanto, $G - G^{\text{dil-id}} = \omega_{\text{el}}$. $G - G^{\text{dil-id}}$ se conoce a partir de $G^{\text{dil-id}} = \sum_j n_j \mu_j^{\text{dil-id}}$ y $G - G^{\text{dil-id}}$ se conoce mediante el cálculo de ω_{el} . Por tanto se conoce G de la disolución. Tomando $\delta G / \delta n_+$ y $\delta G / \delta n_-$, se obtienen los potenciales químicos μ_+ y μ_- , de tal forma que los coeficientes de actividad γ_+ y γ_- de las expresiones para los potenciales químicos son conocidos.

El resultado final que Debye y Hückel obtienen es:

$$\ln \gamma_+ = - \frac{z_+^2 A I_m^{\frac{1}{2}}}{1 + B \alpha I_m^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

$$\ln \gamma_{-} = - \frac{z_{-}^2 A I_m^{\frac{1}{2}}}{1 + B \alpha I_m^{\frac{1}{2}}} \quad (2)$$

donde A, B e I_m se definen como:

$$A = (2\pi N_A \rho_A)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_{r,A} kT} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3)$$

$$B = e \left(\frac{2N_A \rho_A}{\epsilon_0 \epsilon_{r,A} kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$I_m = \frac{1}{2} \sum_j z_j^2 m_j \quad (5)$$

En estas ecuaciones α es el diámetro iónico medio, γ_{+} y γ_{-} son los coeficientes de actividad en la escala de molalidades de los iones M^{z+} y X^{z-} , respectivamente, N_A es el número de Avogadro, k es la constante de Boltzmann, e es la carga del protón, ϵ_0 es la permitividad del vacío, ρ_A es la densidad del disolvente, $\epsilon_{r,A}$ es la constante dieléctrica del disolvente y T es la temperatura absoluta. I_m se denomina fuerza iónica (en la escala de molalidades).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1] I. N. Levine, *Fisicoquímica*, 4ª. Edición, Ed. Mc. Graw Hill (1989)

ANEXO 5. PRUEBA ESTADÍSTICA t

Cuando se considera una muestra de tamaño pequeño y de distribución normal, como es el caso de muchos resultados obtenidos mediante la aplicación de técnicas experimentales, en general no se puede conocer la verdadera desviación estándar de la media de la población σ y no es aplicable la prueba z para la comparación de medias con valores reales o con otras medias. En estos casos se aplica la prueba t (de Student) donde se considera la desviación estándar de la muestra de la población s como estimación de σ . La ecuación que describe el cálculo del coeficiente t es la siguiente:

$$t = \frac{|\mu - \bar{\mathbf{x}}|}{s / \sqrt{n}} \quad (1)$$

donde t representa una distribución de muestreo relacionada con las distribuciones normal y χ^2 , μ es la media de la población, $\bar{\mathbf{x}}$ es la media muestral y n es el tamaño de la muestra. La prueba se aplica a la hipótesis nula que establece que las dos muestras que se comparan fueron obtenidas de la misma población, y se calcula la probabilidad de que la diferencia $|\bar{\mathbf{x}}_1 - \bar{\mathbf{x}}_2|$ tenga un valor tan grande como el observado o menor que él. Si las muestras pertenecen a la misma población, entonces las medias muestrales están distribuidas de manera normal alrededor de la media de la población, incluso si la distribución dentro de las muestras no es normal, por lo que se puede hacer una estimación de la varianza combinada al combinar las sumas de los cuadrados de los residuos $(\mathbf{x} - \bar{\mathbf{x}})$ y al dividir el resultado entre el número total de grados de libertad. Sin embargo, en muchos casos las muestras pueden no pertenecer a la misma población y así las varianzas muestrales pueden no ser homogéneas. Se puede utilizar la prueba F para examinar la homogeneidad de las varianzas a considerar. Para poder comparar medias de muestras con varianzas heterogéneas se modifica la prueba t en donde la razón de las desviaciones estándar de las dos medias muestrales:

$$s_{x_1} / s_{x_2} = \tan \theta \quad (2)$$

se considera al determinar la significación de la diferencia entre las medias. La diferencia $|\bar{\mathbf{x}}_1 - \bar{\mathbf{x}}_2|$ se considera significativa si

$$\frac{|\bar{\mathbf{x}}_1 - \bar{\mathbf{x}}_2|}{\sqrt{s_{x_1}^2 + s_{x_2}^2}} > d \quad (3)$$

donde el valor de d se encuentra en tablas de libros de estadística¹ para diversos grados de libertad considerados (el número de observaciones de cada grupo muestral menos uno) según los tamaños muestrales que se consideren.

La prueba t nos puede contestar cuándo una media muestral difiere significativamente de otra media muestral pero también si $\bar{x}_1 > \bar{x}_2$ o $\bar{x}_1 < \bar{x}_2$. En el primer caso, se rechazará la hipótesis nula si el área proporcional que se encuentra bajo *dos colas* es mayor que la correspondiente al nivel significativo especificado, de ahí que se le llame a esta *prueba t de dos colas*. En el segundo caso el signo de $\bar{x}_1 - \bar{x}_2$ es material y sólo nos interesa *una cola* de distribución, de ahí que se le llame a esta *prueba t de una cola*.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

[1] J. B. Kennedy, A. M. Neville, *Estadística para Ciencias e Ingeniería*, 2ª. Edición, Ed. Harla Harper & Row Latinoamericana

BIBLIOGRAFÍA UTILIZADA

- [1] P. Bergveld, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **BME-17**, 70 (1970)
- [2] P. Bergveld, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **BME-19**, 342 (1972)
- [3] T. Matsuo, K. D. Wise, *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, **BME-21**, 485 (1974)
- [4] H. Abe, M. Esashi, T. Matsuo, *IEEE Trans. Biomed. Dev*, **ED 26**, 1939 (1979)
- [5] M. Klein, M. Kuisl, T. Ricker, *Tech. Messen*, **50**, 381 (1983)
- [6] Yu. G. Vlasor, A. V. Brator, *Zh. Prikl. Khim*, **60**, 755 (1987)
- [7] J. Koryta, K. Stulik. *Ion-Selective Electrodes* (Cambridge University Press), 2^a edición, Londres Inglaterra (1983)
- [8] N. F. Hall y J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 3047 (1927)
- [9] J. B. Conant y N. F. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 3062 (1927)
- [10] N. F. Hall y T. H. Werner, *J. Am. Chem. Soc.* **50**, 2367 (1927)
- [11] I. M. Kolthoff y S. Bruckenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 1 (1957)
- [12] A. M. Shkodin, N. A. Izmailov y L. I. Karkuzaki, *Ukr. Khim. Zh.* **27**, 155 (1961)
- [13] A. M. Shkodin y L. I. Karkuzaki, *Ukr. Khim. Zh.* **33**, 2795 (1959)
- [14] A. M. Shkodin y L. P. Zadornichova, *Izv. Vysshykh Uchebn. Zavedenii, Khim i Khim. Teknol. Zh.* **7**, 568 (1964)
- [15] G. Schwarzenbach y P. Stenby, *Helv. Chim. Acta*, **42**, 2342 (1959)
- [16] M. Tanaga y G. Nagasuka, *Anal. Chim. Acta*, **33**, 543 (1965)
- [17] D. Wegmann y W. Simon, *Helv. Chim. Acta*, **45**, 962 (1962)
- [18] J. Barbosa, J. L. Cortina y M. Rosés, *Anal. Chim. Acta.* **256**, 206 (1992)
- [19] J. Barbosa, J. L. Cortina y M. Rosés, *Anal. Chim. Acta.* **256**, 211 (1992)
- [20] S. Bruckenstein y I. M. Kolthoff, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 2974 (1956)
- [21] O. W. Kolling, *Anal. Chem.*, **48**, 1221 (1976)
- [22] J. S. Fritz, *Acid-Base Titrations in Nonaqueous Solutions*. G. F. Smith Chemical Co. Columbia Univ, 1952
- [23] G. Biedermann y L. J. Sillén, *Ark. Kemi*, **5**, 425 (1953)
- [24] I. M. Kolthoff y S. Bruckenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 1 (1956)
- [25] G. Biedermann y L. J. Sillén, *Ark. Kemi*, **5**, 425 (1953)
- [26] O. W. Kolling, *Anal. Chem.*, **48**, 1221 (1976)
- [27] A. W. Hutchison y G. C. Chandlee, *J. Am. Chem. Soc.* **53**, 2881 (1931)
- [28] O. W. Kolling, *Anal. Chem.*, **40**, 956 (1968).
- [29] V. K. Lamer y W. C. Eichelberger, *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2763 (1932)
- [30] N. Izgarishchev y S. A. Pletnev, *Z. Elektrochem.* **36**, 457 (1930)
- [31] J. Rusell y A. E. Cameron, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1345 (1938)
- [32] J. B. Conant, L. F. Small y B. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 1959 (1925)
- [33] N. F. Hall y J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 3062 (1927)
- [34] G. Schwarzenbach y P. Stensby, *Helv. Chim. Acta.* **42**, 2342 (1959)
- [35] M. Tanaka y G. Nakamura, *Anal. Chim. Acta.* **33**, 543 (1965)
- [36] D. Wegmann y W. Simon, *Helv. Chim. Acta.* **45**, 962 (1962)
- [37] J. Barbosa, D. Barron, J. E. Beneyto y V. Sanz-Nebot, *J. Pharm. Analysis.* **6**, 709 (1988)
- [38] J. Barbosa, E. Bosch, J. L. Cortina y M. Rosés, *Anal. Chim. Acta*, **256**, 203 (1992)
- [39] J. Barbosa, J. L. Cortina y M. Rosés, *Anal. Chim. Acta*, **256**, 210 (1992)
- [40] P. Ganas, A. Sabatina, A. Vacca, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1995 (1985)
- [41] "Metal finishing: guidebook & directory '86. Vol. 84, No. 1A (1986)

- [42] Manuel E. Palomar Pardavé, "Determinación de los parámetros cinéticos en el proceso de electrocristalización de la plata sobre carbon vítreo, a partir de disoluciones amoniacaes", Tesis de Maestría, U.A.M-I, 1995
- [43] O. D. Bonner, D. C. Lunney, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1140 (1966)
- [44] C. Gavach, C. Bertrand, *Anal. Chim. Acta*, **55**, 385 (1971)
- [45] B. J. Birch, D. E. Clarke, *Anal. Chim. Acta*, **61**, 159 (1972)
- [46] B. J. Birch, D. E. Clarke, *Anal. Chim. Acta*, **67**, 387 (1973)
- [47] B. J. Birch, D. E. Clarke, *Anal. Chim. Acta*, **69**, 473 (1974)
- [48] R. D. Gallegos, *Analyst*, **119**, 2319 (1993)
- [49] J. Baro-Roma, J. Sánchez, M. del Valle, J. Alonso y J. Bartroli, *Sensors and Actuators B*, **15, 16**, 179 (1993)
- [50] K. Vytras, J. Kalous y J. Symersky, *Anal. Chim. Acta*, **177**, 219 (1989)
- [51] N. Buschmann, U. Görs y R. Schulz, *J. Com. Esp. Deterg.*, **24**, 469 (1993)
- [52] N. Buschmann y R. Schulz, *Tenside Surf. Det.*, **29**, 128 (1992)
- [53] N. Buschmann y R. Schulz, *Tenside Surf. Det.*, **30**, 18 (1993)
- [54] Metrohm, Application Bulletin, No 233/2f
- [55] Milton J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*. Ed. John Wiley and Sons 2^a. Ed., New York, EU.
- [56] A. U. Ramsing, J. Rusicka, J. Janata, M. Levy, *Anal. Chim. Acta*, **118**, 45 (1980)
- [57] J. Janata, *Anal. Chem.*, **62**, 33R (1990)
- [58] J. Janata, M. Josowicz, *Anal. Chem.*, **70**, 179R (1998)
- [59] S. Levine, A. L. Smith, *Discuss Faraday Soc.*, **52**, 290 (1971)
- [60] D.E. Yates, S. Levine, T. W. Healy, *J. Chem. Soc. Farad. Trans I*, **70**, 1807 (1974)
- [61] J. Rusicka, E. Hansen, *Flow Injection Analysis*, 2nd. edition, Ed. Wiley Interscience (1988)
- [62] J. Janata, R. J. Huber, *Anal. Chem.*, **51**, 31 (1979)
- [63] D. Skoog, D. West, *Química Analítica*, 4^a. Edición, Ed. Mc. Graw Hill (1989)
- [64] R. A. Day Jr, A. L. Underwood, *Química Analítica Cuantitativa*, 5^a. Edición, Ed. Prentice Hall (1989)
- [65] R. Ramette, *Equilibrio y Análisis Químico*, 1^a. Edición, Ed. Fondo Educativo Interamericano (1981)
- [66] H. Willard, L. Merritt Jr, J. Dean, F. Settle Jr, *Métodos Instrumentales de Análisis*, 1^a. Edición, Grupo Editorial Iberoamérica (1991)
- [67] R. G. Bates, *Determination of pH: Theory and Practice*, 2nd. Edition, John Wiley and Sons, Inc (1973)
- [68] I. N. Levine, *Fisicoquímica*, 4^a. Edición, Ed. Mc. Graw Hill (1996)
- [69] M. Meloun, J. Havel, E. Högfeltdt, *Computation of Solution Equilibria*, 1^a. Edición, John Wiley and Sons, Inc (1988)
- [70] H. G. Riveros, L. Rosas, *El método científico aplicado a las ciencias experimentales*, 1^a. Edición, Ed. Trillas (1988)
- [71] J. B. Kennedy, A. M. Neville, *Estadística para Ciencias e Ingeniería*, 2^a. Edición, Ed. Harla, Harper & Row Latinoamericana (1982)
- [72] W. Mendenhall, D. D. Wackerly, R. L. Scheaffer, *Estadística Matemática con Aplicaciones*, 2^a. Edición, Grupo Editorial Iberoamérica (1994)
- [73] D. C. Baird, *Experimentación*, 2^a. Edición, Ed. Prentice Hall (1991)