

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA –
IZTAPALAPA**

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE UN ELECTRODO DE MATRIZ
RÍGIDA HETEROGÉNEA, SELECTIVO A PLATA:
Sus interferencias y su aplicación en análisis por
inyección de Flujo (FIA).**

TESIS QUE PRESENTA LA
I. Q. MARÍA AURORA VELOZ RODRÍGUEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRA EN QUÍMICA DICIEMBRE DE 1998.

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Esta tesis se realizó bajo la supervisión y asesoría de las Dras. Mercedes T. Oropeza Guzmán y Ma. Teresa Ramírez Silva, en el área de Electroquímica de la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **CONACyT** de México el apoyo económico otorgado para la realización de este trabajo.

RECONOCIMIENTOS

A la **Dras. Mercedes T. Oropeza y Ma. Teresa Ramírez** por su asesoría y colaboración en la realización de este trabajo.

A los miembros del Jurado evaluador:

Dr. Alberto Rojas Hernández,

Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva,

Dra. Adriana Morales Pérez,

por el tiempo y dedicación otorgados en la revisión de este Trabajo.

AGRADECIMIENTOS

“Nunca comprenderás realmente cuánto te falta por aprender hasta que pongas a prueba tus conocimientos y nunca sabrás a cuánta gente tienes que agradecer hasta que hagas un recuento de tus logros y lo que te ha llevado a ellos.”

En estas sencillas palabras que se unen para formar un pensamiento hay algo que he aprendido en el transcurso de elaboración de este proyecto. No importa cuánto sea el esfuerzo realizado, el aprendizaje nunca termina... siempre hay algo que no se tomó en cuenta.

Por otro lado, en el sinuoso proceso de aprender uno se va fijando metas temporales que lo llevan a conseguir pequeños triunfos, pero nunca se está solo, al lado hay alguien acompañando y apoyando; aportando diminutos peldaños que ayudan a escalar el interminable camino del éxito total.

A mi lado siempre he tenido la compañía y el apoyo de muchas personas, y son ellos los que con su amistad y dedicación me han hecho llegar a este lugar... frente a esta hoja virtual... pensando en ellos, agradeciéndoles y deseando no olvidar a nadie.

Agradezco a Dios la oportunidad de vivir y ser quien soy al lado de los seres que amo.

A mi Mami: Luisa Rodríguez, le agradezco el haber elegido darme la vida, amarme y apoyarme en todo momento incondicionalmente y a pesar de todo.

A mi esposo: Víctor Esteban Reyes (mi “bolo”), por su amor, comprensión, apoyo... por todas las horas de discusión (en el buen sentido) y por soñar conmigo durante tres años y ayudarme a hacer que el sueño se hiciera realidad.

A mi pequeña y muy amada hija: Beatriz Reyes (mi "tiliche"), porque desde que empezó a latir su corazoncito en mi ser, también empezó a apoyarme; y porque con el paso del tiempo sus risas y travesuras me han quitado el cansancio y la desesperación y las han convertido en amor, dulzura y aliento para seguir adelante.

A mis hermanos: David, Silvia y Luis Abraham, por comprenderme y animarme sin hablar. Pero sobre todo al pequeño Luis porque ha aceptado sin molestia que deje de jugar una hora con él para ir a la escuela y porque sé que se siente orgulloso de mí.

A mi asesora: Dra. Ma. Teresa Ramírez (Tere Ramírez), por creer en mí, por ayudarme a entender cosas que no entraban fácilmente en mi cabeza, por sus consejos... en fin, por su amistad.

Al Dr. Ignacio González ("Nacho") por sus aportaciones científicas, por compartir sus conocimientos no solo conmigo sino con todos, por los dolores de estómago (de risa), pero sobre todo por su amistad.

A la Dra. Mercedes T. Oropeza (Teresita), por su asesoría en este trabajo y por su preocupación hacia mí y toda mi familia.

A todos mis amigos, profesores y compañeros de Química y del área de Electroquímica: Margarita M., Irma, Adrián, René, Rosario, Eliceo, Roel, Jose Luis, Lulú, Paty, Alma, Evelia, Mago, Víctor, Arturo, Martín, Román, Gilberto, Carmen, Soledad, Manuel, Laurita, Ulises, René E., Leo, Carlos, Teresita, Tere, Alberto, Nacho, Dr. Antonio Campero, Celso, María Luisa... por cada frase de aliento, cada consejo y cada momento compartido:

Finalmente, pero no de menos importancia, quiero dar gracias al Ing. Arquímedes Estrada y la Química Guadalupe Guzmán, del Instituto Mexicano del Petróleo, por su apoyo para que yo pudiera terminar este trabajo. Y a mis compañeros del IMP: Noé, Araceli, Joaquín, Isabel, Roberto, Julián, Joel, Vero, Martha, Claudia, José Luis, Laura, Alejandro M., Juan M., Letty, Jesús, Jenobeve, Lila,... y todos aquellos que me echaron porras e hicieron un poco menos difíciles los interminables momentos de espera para la terminación de este trabajo.

RESUMEN

La mayoría de los procesos, tanto industriales como de investigación, requieren un sistema de monitoreo que indique la eficiencia del proceso así como la calidad del producto obtenido por medio del mismo.

La necesidad del conocimiento de las características del proceso, materiales empleados y resultados obtenidos, ha generado una serie de estudios y desarrollo de sistemas de detección en línea de los parámetros controlables del sistema tales como pH, Temperatura, concentración de reactivos, entre otros.

La minería, así como las industrias donde se manejan metales preciosos, tienen etapas en donde se requiere un estricto control de los procesos involucrados con las concentraciones de dichos metales.

La potenciometría es una de las técnicas analíticas más empleadas para la determinación de concentraciones de especies en solución, con la asistencia de electrodos selectivos de iones que permiten la rápida identificación de especies en particular.

Los electrodos selectivos de iones han demostrado tener características que los hacen herramientas invaluableles en la detección de especies en solución.

En este trabajo se construyen electrodos de matriz rígida heterogénea selectivos a plata(I), se analizan algunas de sus interferencias en un baño de lixiviación amoniacal y se propone un sistema de análisis por inyección en flujo (FIA) como estudio preliminar hacia la aplicación de los electrodos selectivos en la detección de plata en soluciones que se encuentren en flujo continuo.

Los resultados obtenidos indican que los electrodos selectivos construidos tienen una gran probabilidad de ser aplicados en diversos sistemas en solución en los que se tenga la necesidad de determinar concentraciones de plata(I). También pueden ser aplicados en análisis continuo mediante una modificación, en la construcción, que permita el flujo continuo sin acumulación de especies.

NOMENCLATURA

a_i	actividad de la especie i
a_{ox}	actividad de la especie oxidada
a_{red}	actividad de la especie reducida
D	Constante dieléctrica del solvente
D, d	diámetro del tubo
d_o	Densidad del solvente $g\ cm^{-3}$
e	Carga del electrón ($1.6021 \times 10^{-19}C$)
E_{celda}	Potencial de celda
$E_{cátodo}$	potencial del cátodo
$E_{ánodo}$	potencial del ánodo
E°	potencial estándar de la celda
E_M	potencial de membrana
E_{ESI}	potencial del electrodo selectivo de iones
E_0, E_R	potencial de referencia
E_J	Potencial de unión líquida
E_{Ag^+/Ag°	potencial del par galvánico Ag^+/Ag°
E_{interf}	potencial de interferencia
E_T	potencial de trabajo
F	Constante de Faraday ($96\ 500\ C/mol\ e^-$)
I_m	Fuerza iónica en términos de molalidad
k_i y k_j	constantes de intercambio químico
K	constante de equilibrio del sistema
k	Constante de Boltzman ($1.3806 \times 10^{-23}\ JK^{-1}$)
K_{ps}	constante del producto de solubilidad
$k_{i,j}^{pot}$	coeficiente de selectividad potenciométrica del ESI para un ion j con respecto al ion i .
L	longitud de tubo
n	número de electrones de transferencia

N	número de Avogadro ($0.60225 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}$)
Q	flujo volumétrico del sistema
R	constante universal de los gases ($8.3143 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
Re	Número de Reynolds
T	temperatura absoluta del sistema (K)
T	tiempo de residencia promedio en el detector
u_i, u_j	movilidades de los iones <i>i</i> y <i>j</i> a través de la membrana
v	velocidad del fluido
V_r	volumen del detector
z_i	carga iónica de la especie <i>i</i>
γ_i	coeficiente de actividad de <i>i</i> .
ΔG_{celda}	Energía libre de Gibbs de la celda.
μ	viscosidad del fluido (g/cm s)
ν	viscosidad cinemática del fluido (μ/ρ , para electrolitos acuosos diluidos ν es del orden de $10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$)
ρ	densidad del fluido (g/cm^3)
τ_{90}	tiempo de respuesta práctico

INDICE DE CONTENIDO

I	INTRODUCCIÓN GENERAL.....	3
II	OBJETIVO.....	6
III	GENERALIDADES DEL ANÁLISIS POTENCIOMÉTRICO CON ELECTRODOS SELECTIVOS DE MEMBRANA CRISTALINA HETEROGÉNEA	7
III.1	INTRODUCCIÓN.....	7
III.2	CLASIFICACIÓN DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES.....	8
III.3	ELECTRODOS DE MEMBRANA CRISTALINA HETEROGÉNEA.....	10
III.3.1	<i>Las resinas epóxicas como matrices inertes</i>	<i>10</i>
III.4	POTENCIOMETRÍA.....	14
III.4.1	<i>Potencial de respuesta de los ESI's.....</i>	<i>15</i>
III.4.2	<i>Electrodos selectivos del ion plata(I).....</i>	<i>18</i>
IV	CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES.....	19
IV.1	INTRODUCCIÓN.....	19
IV.2	CONSTRUCCIÓN DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS.....	19
IV.2.1	<i>Obtención de la Sustancia Electroactiva.....</i>	<i>20</i>
IV.2.2	<i>Preparación del composite e incorporación al cuerpo del electrodo.....</i>	<i>20</i>
IV.2.3	<i>Inclusión del composite en el dispositivo para mediciones.....</i>	<i>21</i>
IV.3	EVALUACIÓN DE LA RESPUESTA DE LOS ELECTRODOS CONSTRUIDOS.....	22
IV.3.1	<i>Arreglo experimental.....</i>	<i>22</i>
IV.3.2	<i>Mediciones de potencial en soluciones de diferentes concentraciones del ion Ag sin interferencias.....</i>	<i>24</i>
IV.3.3	<i>Mediciones de potencial en soluciones de diferentes concentraciones del ion S²⁻ sin interferencias.....</i>	<i>25</i>
IV.3.4	<i>Evaluación preliminar del comportamiento del electrodo en el baño lixivante.....</i>	<i>27</i>
IV.4	CONCLUSIONES PRELIMINARES.....	28
V	SELECTIVIDAD.....	30
V.1	MÉTODO DE SOLUCIONES SEPARADAS.....	31
V.2	MÉTODO DE SOLUCIONES MEZCLADAS.....	33
V.3	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	35
V.3.1	<i>Coefficientes de actividad.....</i>	<i>36</i>
V.3.2	<i>Respuesta a los iones de Ag.....</i>	<i>38</i>
V.3.3	<i>Respuesta a los iones de S²⁻.....</i>	<i>41</i>
V.3.4	<i>Interferencia de Cl⁻.....</i>	<i>46</i>
V.3.5	<i>Interferencia de NH₄⁺ y NH₃.....</i>	<i>51</i>
V.3.6	<i>Interferencia de los iones OH⁻ y NO₃⁻.....</i>	<i>58</i>
V.4	CONCLUSIONES PRELIMINARES.....	63
VI	SISTEMA DE ANÁLISIS POR INYECCIÓN EN FLUJO (FIA).....	64
VI.1	INTRODUCCIÓN.....	64
VI.2	COMPONENTES DEL SISTEMA FIA.....	64
VI.2.1	<i>Unidad de distribución del líquido.....</i>	<i>64</i>
VI.2.2	<i>Tubos de conexión y de bombeo.....</i>	<i>65</i>
VI.2.3	<i>Unidad de mezclado y/o reactor.....</i>	<i>66</i>
VI.2.4	<i>Inyector.....</i>	<i>67</i>
VI.2.5	<i>Detector.....</i>	<i>68</i>
VI.3	VELOCIDAD DE FLUJO Y CARACTERÍSTICAS DEL MISMO.....	69
VI.4	PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	73
VI.4.1	<i>Elementos utilizados:.....</i>	<i>73</i>
VI.4.2	<i>Determinación del tipo de flujo en el sistema FIA.....</i>	<i>73</i>
VI.5	SISTEMA DE FLUJO PARA LA DETERMINACIÓN DE PLATA(I) EN SOLUCIÓN.....	75
VI.5.1	<i>Determinación del tiempo de respuesta del electrodo.....</i>	<i>78</i>
VI.5.2	<i>Determinación del tipo de transporte en el sistema FIA.....</i>	<i>79</i>

VI.5.3	<i>Determinación del tiempo de residencia promedio en el detector</i>	80
VI.6	OPTIMIZACIÓN DEL SISTEMA DE FIA	80
VI.6.1	<i>Variación del pH de la solución acarreadora</i>	81
VI.6.2	<i>Variación de la longitud del reactor</i>	82
VI.6.3	<i>Variación del volumen de inyección</i>	83
VI.7	EVALUACIÓN DEL SISTEMA FIA.....	85
VI.8	CONCLUSIONES PRELIMINARES:.....	88
VII	CONCLUSIONES GENERALES	89
VIII	BIBLIOGRAFÍA	91

I INTRODUCCIÓN GENERAL

En la mayoría de los procesos, tanto industriales como de investigación, se requiere que el producto final tenga características que lo sitúen dentro de las normas de calidad establecidas. Con el fin de controlar dicha calidad, se realiza el monitoreo del proceso durante y después del mismo, de manera que todos los pasos involucrados se mantengan dentro de las condiciones normalizadas. La técnica de control y el tipo de monitoreo que se utilicen, dependerán en gran medida de qué parámetros se deseen regular. Dentro de las técnicas más utilizadas están las analíticas; en donde se controlan parámetros tales como: concentración de reactivos, productos principales, productos secundarios, contaminantes del proceso; entre muchos otros. Tales técnicas se pueden realizar dentro de un monitoreo *ex-situ* (mediciones por lotes: fuera del proceso), o *in-situ* (mediciones en continuo: dentro del proceso).

Hasta principios de este siglo todavía se tenían equipos para análisis y dispositivos muy primitivos, y el monitoreo realizado se restringía principalmente al uso de los sentidos del analista y a las fuentes de energía naturales. El desarrollo tecnológico de las últimas décadas, ha permitido pasar de los sentidos a equipos de análisis de alta precisión en donde los detectores van desde fotodiodos hasta arreglos experimentales capaces de obtener los resultados más fieles. Las velas y el sol han sido reemplazados por láseres de poder extremadamente controlable, longitudes de onda espectrales y reproducibilidad.

Para el tratamiento de las muestras recolectadas se establecía que fueran filtradas y manejadas en general por una sola persona utilizando material de vidrio como matraces y pipetas. Todas las mediciones eran lentas, tediosas y requerían de una gran habilidad por parte del analista para asegurar resultados precisos.

Afortunadamente para nosotros, gracias a las ciencias y a la ingeniería, se han desarrollado formas de análisis notablemente mejores. La recolección, evaluación y el reporte por sí mismo se pueden realizar de forma automática,

de manera que, ahora, lo importante en realidad es cuánto se sabe del proceso y sus elementos.

El conocimiento de las características, tanto de los materiales empleados como de su evolución durante el proceso, es una necesidad imperativa que ha generado una serie de estudios de diferentes sistemas de análisis y detección paramétrica de los procesos en línea. Dentro de las técnicas de análisis en continuo más cotizadas se encuentran la espectrofotometría y la potenciometría con electrodos selectivos acopladas al análisis por inyección en flujo (FIA).

La potenciometría es un método analítico extremadamente versátil que puede servir de apoyo en el análisis químico, donde generalmente se desea medir la actividad o la concentración de una sustancia simple más que el valor combinado de dos o más componentes. La interpretación del método radica en la medición de la diferencia de potenciales generada al poner en contacto dos *semiceldas*. Dicha diferencia se puede asociar, mediante la ecuación de Nernst^[1], a un cambio en la actividad de las *semiceldas* involucradas. Sin embargo, si se desea asociar el cambio de potencial al cambio en la actividad de una sola especie en solución, se requiere que dicha solución contenga únicamente a la especie de interés (lo que es prácticamente imposible en un proceso real), o que los electrodos utilizados respondan exclusivamente a tal especie, es decir, sin importar los demás componentes de la solución. Esto, estrictamente hablando, tampoco es posible ya que muchos electrodos responden a una especie química, pero también ofrecen respuesta a otras sustancias (aunque en menor grado). Esta conducta es a menudo aceptable y tales electrodos se conocen como selectivos.

Mientras que la potenciometría ha estado presente por muchos años, son los avances en el campo de los electrodos selectivos a iones (ESI) los que la hacen una técnica invaluable no sólo en el laboratorio moderno, sino también en el campo industrial. Así, se puede realizar el análisis de alguna especie en particular, utilizando por ejemplo, un electrodo selectivo para análisis sanguíneos^[2] de contenido en calcio o magnesio, o para conocer el contenido alcohólico de un vino^[3].

Por otro lado, el análisis por inyección en flujo (FIA) es una técnica relativamente nueva para el análisis automatizado, con alta reproducibilidad de

volumen de inyección y dispersión de la muestra. Esto permite reducir considerablemente los tiempos de análisis.

Una muestra bajo condiciones de FIA se puede manipular en forma muy versátil. Esta flexibilidad da al analista un amplio intervalo de condiciones para llevar a cabo la química deseada, ya sea en laboratorio o en la corriente de proceso industrial.

Lo anterior permite que, mediante electrodos selectivos acoplados a un sistema de FIA y utilizando la técnica de potenciometría, sea posible el control de un parámetro tal como la concentración de una especie en solución y en flujo continuo.

Una de las industrias que requiere de un control de este tipo, es la minería, donde la fuga constante de un metal precioso puede generar grandes pérdidas económicas. El proceso de recuperación de metales, a pesar de realizarse desde hace muchos años^[4], sigue siendo parcial. Para ello se han estudiado métodos alternativos^[5] que requieren de un control durante y después del proceso para evaluar su eficiencia. Aunado a esto se encuentra el impacto ecológico que ocasiona, por ejemplo, la descarga de cianuros de un baño lixivante hacia el medio ambiente. Para resolver este último problema se han propuesto varios tipos de baños de lixiviación no contaminantes^[6,7,8] y también se han diseñado sistemas de recuperación aplicables a estos medios^[9]. Sin embargo, aún se requiere de un control durante y después del proceso de recuperación.

Por lo anteriormente expuesto, en este trabajo se realiza la construcción de electrodos de matriz cristalina heterogénea selectivos a plata(I); se analizan algunas de sus interferencias, utilizando para ello un baño de lixiviación no contaminante^[8], con la intención de una posterior aplicación en la detección potenciométrica de plata en corrientes de un proceso de recuperación de metales preciosos. Y, finalmente, se propone un sistema de análisis por inyección en flujo (FIA) como estudio preliminar hacia la aplicación de los electrodos selectivos para la detección de plata en solución en un flujo continuo.

II OBJETIVO

El objetivo del presente trabajo es construir electrodos de matriz rígida heterogénea selectivos a plata(I) que se puedan utilizar en condiciones en las cuales se encuentren presentes especies que proporcionan cierta interferencia en la medición potenciométrica de la concentración de plata(I) en solución.

III GENERALIDADES DEL ANÁLISIS POTENCIOMÉTRICO CON ELECTRODOS SELECTIVOS DE MEMBRANA CRISTALINA HETEROGÉNEA

III.1 Introducción

Hasta la década pasada, la detección de especies en solución se realizaba principalmente mediante las técnicas de espectrofotometría y la espectrometría de absorción atómica (EAA)^[10], ya que en ellas no se requerían dispositivos con configuraciones especiales. El avance en los estudios de los sensores electroquímicos permite ampliar el uso de técnicas tales como la potenciometría y realizar análisis no solo en lotes, sino además en continuo; de esta manera, ahora se puede realizar la determinación de especies en solución de corrientes de proceso utilizando esta técnica y el análisis por inyección en flujo (FIA) introducido por Ruzicka en 1978^[11].

La detección potenciométrica en sistemas automatizados y de control industrial de procesos, que generalmente se lleva a cabo en sistemas de flujo continuo, se encuentra en pleno desarrollo y se usan detectores con diferentes configuraciones que permiten un acoplamiento de las técnicas de análisis antes mencionadas. Ahora se tienen buenos diseños en los sistemas de flujo y los electrodos para los mismos de manera que, aun cuando son muy recientes, encuentran un amplio campo de aplicación en la detección de especies en solución.

En el ámbito tecnológico, las características del sistema a utilizar dictarán puntos de diseño tales como la forma y dimensiones del electrodo, el volumen y el tipo de muestra, el tipo de medida a realizar; por mencionar algunos.

La forma y dimensiones de los electrodos están subordinadas a las aplicaciones posteriores. Así, a veces las medidas electroquímicas se efectúan en disoluciones que están en condiciones estáticas, mientras que en otras

están en condiciones dinámicas de flujo. Por otro lado la configuración vendrá impuesta por la aplicación, por el tipo y por el tamaño de la muestra.

III.2 Clasificación de los electrodos selectivos de iones.

Recientemente se han desarrollado diferentes tipos de electrodos indicadores con características distintas a las de los electrodos que se utilizan comúnmente (mercurio, oro, platino, entre otros). Dentro de los electrodos indicadores que han tenido mayor avance en su desarrollo, se encuentran los electrodos selectivos de iones, para los cuales se tiene la siguiente clasificación^[12] comúnmente aplicada y que satisface las recomendaciones de la IUPAC de acuerdo al tipo de membrana:

- Membranas sólidas (sitios de intercambio iónico fijos).

Homogéneas: membrana de vidrio, membrana cristalina.

Heterogéneas: sustancias cristalinas en una matriz inerte.

- Membrana líquida (sitios de intercambio iónico móviles).

Intercambiador iónico clásico.

Acarreador cargado.

Acarreador neutro.

- Membranas en electrodos especiales.

Electrodo sensor de gases.

Electrodos de enzimas.

Electrodos microbianos.

Electrodos de tejido.

Los sensores químicos tienen que cumplir las mismas condiciones que cualquier transductor: bajo costo, moldeable al sistema incluso si se desea miniaturizar; sensibilidad, confiabilidad y estabilidad respecto al medio externo (ambientes industriales agresivos, vibraciones, temperatura, susceptibles de esterilización, etc.). Todos estos requisitos prácticos han condicionado y desarrollado en gran manera la investigación en este campo.

Respecto a la forma de los electrodos utilizados se han tenido muy pocas variantes, por ejemplo Ruzicka y cols.^[13] emplearon la configuración denominada en "cascada" donde se utilizan los electrodos cilíndricos al final de la línea, lo cual limitaba el número de parámetros a detectar. Los electrodos de

hilo recubierto, también colocados al final de línea, se han utilizado en configuración convencional, como detectores potenciométricos de flujo.

Los avances en el desarrollo de electrodos selectivos, incluyen el desarrollo de electrodos de membranas transportadoras de iones, como las membranas sin sitios cargados que han permitido obtener electrodos de portadores neutros, selectivos de iones alcalinos y alcalinotérreos. También así, los transistores de efecto de campo selectivos de iones (ISFET) o sensibles químicamente (CHEMFET) los cuales funcionan de manera similar a los capacitores.

Por otro lado están, también, las membranas con sitios cargados fijos que han proporcionado los electrodos primarios, como los electrodos con membranas de vidrio para cationes monovalentes (H^+ , Na^+ , K^+ , Li^+ , NH_4^+), a partir de vidrios de silicatos y óxidos de metales alcalinos; como los electrodos con membranas cristalinas (o de disco prensado) de estado sólido (electrodos cristalinos de membrana homogénea), a partir de fluoruros de tierras raras o de sulfuro de plata y de mezclas de éste con haluros y otros compuestos de plata o sulfuros metálicos (selectivos de F^- , Ag^+ , S^{2-} , haluros, SCN^- , CN^- , Cu^{2+} , Cd^{2+} y Pb^{2+} , principalmente); también como los electrodos con membrana heterogénea de estado sólido (electrodos cristalinos de membrana heterogénea), con los mismos sistemas sensores que los antes mencionados.

Finalmente, están las membranas con sitios cargados móviles que han hecho posibles los electrodos de portador móvil, ya sea mediante membranas intercambiadoras líquidas, constituidas por estructuras voluminosas liposolubles (sales de cationes o de aniones, o de complejos de cationes) disueltas en solventes inmiscibles en agua, o mediante membranas donde el intercambiador y el solvente están inmovilizados en matrices inertes (acetato de celulosa, PVC, Goma de silicona, etc.); que han permitido ampliar las posibilidades de detección a diversos iones, especialmente aniones.

Los electrodos que ofrecen ventajas respecto a los tradicionales que contienen sólo a la fase conductora^[14], son los modificados química o físicamente, entre los que se encuentran los de tipo *composite*, que se consideran como materiales que contienen al menos una fase conductora y una fase aislante.

Dentro de los electrodos de tipo composite más utilizados se encuentran los electrodos de matriz cristalina heterogénea, que se describen en la siguiente sección.

III.3 Electrodos de membrana cristalina heterogénea

Los electrodos que cumplen en mayor grado con las características expuestas anteriormente son los electrodos de membrana cristalina heterogénea, que consisten generalmente de una mezcla íntima de la sustancia electroactiva y una matriz inerte (o lo más inerte posible) que tiene la función de aglomerar y sostener al elemento sensor que se encuentra reducido a polvo.

Otras membranas cristalinas heterogéneas se basan en la adhesión de un fragmento de la sustancia electroactiva a un soporte de grafito hidrofobizado. Este tipo de ESI's fueron propuestos por Ruzicka ^[13] y comercializados y registrados más tarde como "Selectrodes" por Radiometer.

Las características necesarias para que un material se comporte como una matriz ideal en la construcción de membranas cristalinas se resumen en que sean inertes químicamente, que sean insolubles en agua, que tengan hidrofobicidad, buenas propiedades mecánicas, resistencia al tratamiento y a la introducción en soluciones acuosas.

Los materiales que superan los requisitos anteriores son muchos y se pueden citar ejemplos de ESI's con matrices de parafina, goma de silicón, poliestireno, resinas epóxicas; aunque las más empleadas son estas últimas porque cumplen con la mayoría de los requisitos antes mencionados.

III.3.1 Las resinas epóxicas como matrices inertes

De los diferentes métodos existentes para la fabricación de membranas cristalinas heterogéneas, cabe mencionar las que usan un proceso de polimerización de la matriz inerte en la incorporación de la sustancia electroactiva, donde se necesita disponer únicamente de la resina epóxica y de la sustancia electroactiva.

Las resinas epóxicas se constituyen de dos partes: un prepolímero y un endurecedor, aunque el término de resinas epóxicas se aplica a ambos. Su utilización es cada vez mayor en la fabricación de electrodos selectivos ya que aceptan la incorporación de otras especies químicas, entre las cuales se pueden encontrar metales en polvo, agentes quelantes y material biológico como enzimas^[15], células, tejidos, antígenos o anticuerpos.

La innovación en la tecnología de las resinas epóxicas involucra la síntesis de las mismas con características específicas. Igualmente importante ha sido el desarrollo de los endurecedores que dependen de su reactividad con los grupos epóxicos.

Existen varias formas para sintetizar al prepolímero, pero la más utilizada es a partir de bifenoles utilizando ácido sulfúrico al 75% como catalizador. La pureza de la resina así obtenida es del 95% y el 5% restante corresponde a isómeros inertes y metales pesados como arsénico, hierro y plomo, provenientes del ácido sulfúrico.

Con respecto a los endurecedores o agentes de entrecruzamiento se usan las aminas primarias, secundarias, terciarias y polifuncionales, mercaptanos, ácidos carboxílicos y algunos compuestos inorgánicos. Ya que cada endurecedor proporciona características específicas a la resina epóxica al momento de realizarse el endurecimiento o curado, su uso dependerá del sistema en que se utilice la resina.

Cuando se emplean las aminas de cualquier tipo se obtiene una resina epóxica con mucha adherencia, resistencia a cambios drásticos de temperatura, además de la posibilidad de trabajar a altas temperaturas por largos periodos. Al utilizar mercaptanos, se pueden trabajar bajas temperaturas (abajo de la temperatura ambiente), sin que se tengan fracturas en la resina una vez curada.

Por otro lado, cuando se usan los compuestos orgánicos se obtienen flexibilidad y dureza pero, en contraste, el costo de producción es muy alto y se necesita irradiar luz ultravioleta al momento de mezclar el prepolímero y el endurecedor para que el curado se lleve a buen término.

Durante el proceso de curado, una mezcla líquida o fluida de prepolímero – endurecedor se convierte en un sólido.

El curado de las resinas epóxicas involucra la formación de una rígida red tridimensional debida a la reacción de los endurecedores que tienen más de dos grupos funcionales. Se puede visualizar el proceso en la figura 1, donde se observan tres tipos de vidrio conforme aumenta la temperatura de curado a diferentes tiempos, pero a temperaturas arriba de la temperatura de transición (T_g) viene la degradación de la resina^[16].

El efecto de vitrificación ocurre conforme la temperatura de transición (T_g), se aproxima a la temperatura de curado (T_c). Si T_c es muy baja, la vitrificación puede ocurrir antes de la gelación y las reacciones posteriores pueden ser inhibidas.

Durante el proceso, es necesario asegurar que se lleve a cabo un mezclado completo antes de la gelación, ya que la viscosidad aumenta rápidamente en el punto de gelación y la resina no fluirá después de la formación de una red incipiente. Para reducir la viscosidad y permitir que el endurecedor se mezcle en la resina, se puede elevar la temperatura.

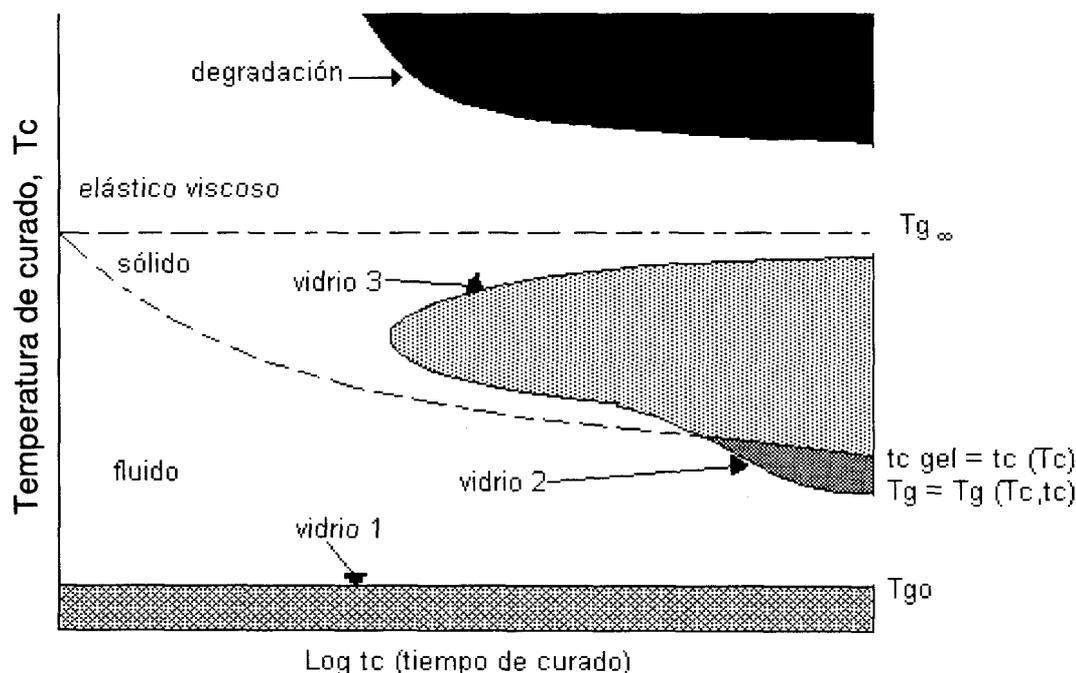


Fig. 1 Diagrama simplificado de transición Tiempo – Temperatura. $T_{g\infty}$ es la temperatura de transición del vidrio de la mezcla de prepolímero – endurecedor – aditivo. Para la temperatura de curado $T_c < T_{g0}$, la mezcla es vidrio (1) y la reacción de grupos epóxicos es inhibida. En el vidrio (2) la resina epóxica se vitrifica antes de la gelación. Para el vidrio (3) la temperatura de transición se incrementa con el aumento de entrelazamiento de la red. $T_{g\infty}$ es la temperatura de transición límite conforme la concentración del grupo epóxico tiende a 0.

Inicialmente hay una reacción entre los grupos epóxicos y los grupos reactivos del endurecedor, de manera que se forman las moléculas más grandes. Conforme continúa el curado, se forman moléculas cada vez más grandes pero se hace notar que el tamaño molecular promedio es todavía pequeño, aun cuando ya haya reaccionado la mitad de los grupos reactivos. Cuando el tamaño molecular se incrementa, mientras sigue el curado, se forman moléculas altamente ramificadas y se desarrollan estructuras más y más complejas. El punto crítico es la gelación, cuando las estructuras ramificadas se extienden a través de toda la muestra. Antes de la gelación, la muestra es soluble en solventes adecuados; pero después del punto de gelado, la red no se disolverá, sino que se dilatará conforme se embebe en el solvente. El punto de gelación se debe a que no se lleva a cabo la evaporación total del solvente y queda atrapado en la estructura tridimensional que se está formando con las ramificaciones. De esta forma, hay pequeñas moléculas ramificadas solubles, aquí el curado contiene fracciones sol (porciones de la mezcla donde predominan las partículas sólidas en una fase líquida^[17]), al igual que fracciones gel (porciones de la mezcla donde hay moléculas que tienen dimensiones macroscópicas que se extienden a través de la solución^[17]), con lo que el endurecimiento no es uniforme. El proceso de gelación puede darse al llegar rápidamente a la temperatura de curado, de manera que es muy importante controlar la temperatura, para con ello controlar el tiempo de curado.

Como se dijo antes, las características críticas son la gelación y la vitrificación. El último efecto ocurre cuando la temperatura de transición del vidrio se aproxima a la temperatura de curado. Entre la formación del sólido y el gel, existen diversas estructuras vítreas que dan diferentes propiedades a la resina formada.

El origen de algunas de las características morfológicas de las resinas curadas, se debe a la mezcla incompleta, de manera que hay regiones ricas en endurecedor y viceversa. Cuando, en los sensores además del endurecedor y el prepolímero, se agrega otro componente las propiedades químicas, reológicas y mecánicas de la resina pueden cambiar de manera radical, lo cual puede afectar en gran medida las propiedades del sensor construido y las características de las mediciones realizadas con el mismo.

Los sensores de matriz cristalina heterogénea construidos con resinas epóxicas pueden adaptarse fácilmente a técnicas de análisis como la potenciometría.

III.4 Potenciometría

La potenciometría es una técnica que se utiliza en el campo de la química electroanalítica. Una de las formas de potenciometría más utilizadas para mediciones en sistemas en solución, es aquella en la cual el potencial de la celda se mide bajo condiciones de corriente nula. El potencial medido puede ser usado para determinar la cantidad analítica de interés, generalmente la concentración de algún componente de la solución analito. El potencial que se desarrolla en la celda electroquímica es el resultado del cambio de la energía libre que ocurriría si el fenómeno químico procediera hasta que se satisficiera la condición de equilibrio. Esto es:

$$\Delta G_{\text{celda}} = -nFE_{\text{celda}} \quad \{1\}$$

Donde n es el número de electrones transferidos y F es la constante de Faraday (96 500 C/mol e^-). Este concepto se introduce típicamente en los cursos de análisis cuantitativo con relación a celdas electroquímicas que contienen dos electrodos, un ánodo (el electrodo donde ocurre la oxidación) y un cátodo (el electrodo donde ocurre la reducción). El potencial o fem (fuerza electromotriz) medido en la celda es la suma de los potenciales eléctricos en el cátodo y en el ánodo^[18]:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{cátodo}} + E_{\text{ánodo}} \quad \{2\}$$

Si la reacción se conduce bajo condiciones de estado estándar (1 M de concentración a 1atm de presión y 25°C), esta ecuación permite el cálculo del potencial estándar de la celda.

Es imposible medir el potencial de un solo electrodo, pero si arbitrariamente se asigna el valor de cero al potencial de un electrodo particular, éste puede usarse para determinar los potenciales de otros electrodos relativos a él. Un ejemplo de lo anterior es la escala de potenciales

respecto al electrodo estándar de hidrógeno (EEH) que es la que generalmente se utiliza.

Cuando las condiciones involucran una variación en la actividad de las especies, se puede utilizar la ecuación de Nernst^[1] para determinar el potencial de respuesta de una celda.

$$E_{\text{celda}} = E^{\circ} + (RT/nF) \ln (a_{\text{ox}}/a_{\text{red}}) \quad \{3\}$$

Donde E° es el potencial estándar de la celda, R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta del sistema, a_{ox} y a_{red} son las actividades de las especies oxidada y reducida, respectivamente.

El fenómeno físico que no involucra reacciones redox explícitas, pero cuyas condiciones iniciales tienen una energía libre diferente de cero, también genera un potencial de respuesta en un electrodo. Un ejemplo de esto son los gradientes de concentración iónica a través de una membrana semipermeable, (en cuyo caso se reemplaza el número de electrones n en la ecuación por la carga del ion z_i), los cuales pueden considerarse también como un fenómeno potenciométrico, y es la base de las mediciones con electrodos selectivos a iones.

III.4.1 Potencial de respuesta de los ESI's.

Los ESI's se comportan como parte de una celda de concentración, es decir, si se tienen dos semiceldas compuestas por el mismo material, pero que difieran en la concentración, tal desigualdad genera una diferencia de potenciales que da origen al potencial de la celda. El potencial de las celdas de concentración es generalmente pequeño; disminuye conforme las concentraciones de los dos compartimentos se acercan (esto ocurre en los ESI cuando se tiene un electrodo interno inmerso en una solución de referencia) y permanece constante cuando uno de los dos compartimentos mantiene constante su concentración (lo que sucede cuando se tiene un contacto sólido en el arreglo del ESI).

Un arreglo representativo de una celda de concentración consiste de una membrana selectiva a iones, un electrodo de referencia interno o un contacto sólido, un electrodo de referencia externa y un voltímetro o potenciómetro (fig. 2).

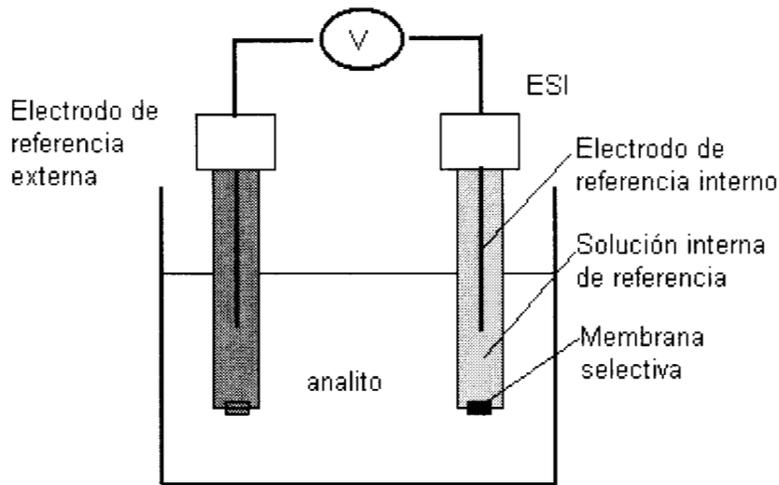
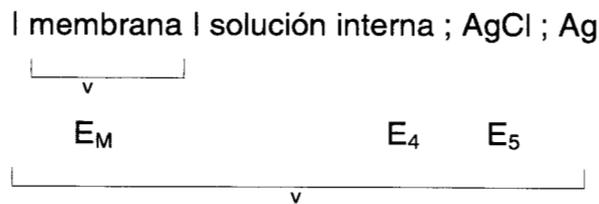


Fig. 2. Arreglo de una celda de concentración que involucra un Electrodo Selectivo de Iones.

Un ESI produce un potencial que es proporcional al logaritmo de la concentración de un analito. Por lo tanto, hacer mediciones con un ESI es una forma de potenciometría.

La diferencia de potencial eléctrico total medido entre las dos terminales de la celda se compone de un número considerable de diferencias de potencial locales E_n , es decir, en las interfaces sólido - sólido, sólido - líquido y líquido - líquido.

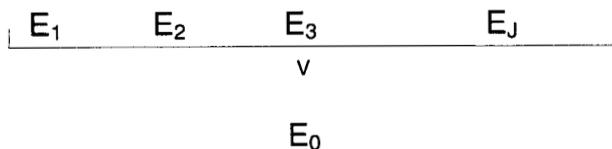
La organización típica de un electrodo selectivo se puede representar, por ejemplo^[19], como:



Electrodo de membrana selectiva a iones (electrodo indicador)

y el electrodo de referencia:

Hg ; Hg₂Cl₂ ; KCl_(sat) | Puente salino | solución



Sistema del electrodo de referencia

La suma de todos estos términos se observa como la respuesta en potencial del ESI y se puede escribir como^[19]:

$$E_{ESI} = (E_1 + E_2 + E_3 + E_4 + E_5) + E_J + E_M = E_0 + E_J + E_M \quad \{4\}$$

donde:

E₀ : Potencial de referencia

E_J : Potencial de unión líquida

E_M : Potencial de membrana

E₁, E₂, E₃, E₄, E₅ son los potenciales arriba esquematizados.

La diferencia de potencial a través de una membrana selectiva a iones es:

$$E_M = C - (2.303RT/z_iF) \log a_i \quad \{5\}$$

donde **C** es una constante que suma todos los otros potenciales, **R** es la constante universal de los gases, **T** es la temperatura absoluta, **z_i** es la carga iónica, **F** es la constante de Faraday y **a_i** es la actividad del ion analito. Por lo tanto una gráfica del potencial medido contra el logaritmo de **a_i** debe dar una línea recta. Sin embargo, no todas las concentraciones del ion analito son visibles para el electrodo, ya que al graficar la respuesta del electrodo ante el logaritmo de la actividad se obtiene una curva que exhibe dos etapas, una de las cuales presenta un comportamiento que depende exclusivamente de la variación de la actividad de la especie de interés; mientras que la otra etapa es una mezcla de la respuesta del electrodo hacia las demás especies presentes.

El ESI más común es el electrodo de pH, que contiene una membrana delgada de vidrio que responde a la concentración de H⁺ en una solución^[20].

III.4.2 Electroodos selectivos del ion plata(I).

De acuerdo con lo anterior, la relación que describe el potencial de la celda en un electrodo selectivo a plata(I), que tiene un contacto sólido en vez de una solución interna, se puede escribir como^[19]:

$$E = E^{\circ}_{Ag^+} + (RT/z_{Ag^+}F) \ln a'_{Ag^+} \quad \{6\}$$

donde a'_{Ag^+} es actividad iónica de plata(I) de la zona frontera entre la solución muestra y el electrodo. El término $E^{\circ}_{Ag^+}$ se puede considerar como el potencial estándar del arreglo del electrodo de membrana. Sin embargo, también incluye al potencial de unión líquida proveniente del sistema del electrodo de referencia externo, y puede, por lo tanto, estar sujeto a variaciones.

La ecuación anterior muestra también que los electrodos de membrana sólida, en principio, son capaces de responder a aquellos tipos de iones que son componentes de la membrana activa del material. Siempre y cuando la actividad de estos iones primarios permanezca constante a través del volumen de la solución muestra, el sensor de iones presentará una conducta Nernstiana de acuerdo con la ecuación:

$$E = E^{\circ}_i + 2.3 (RT/z_i F) \log a_i \quad \{7\}$$

el conjunto de parámetros $2.3 RT/z_i F$ es la pendiente nernstiana cuyo valor es de 59.16 mV/década (aunque en este trabajo se considerarán como nernstianas a las pendientes con $\pm 4\%$ del valor antes mencionado, y correlaciones lineales mayores a 0.95 para tomar en cuenta los errores experimentales), a 25°C, 1 atm de presión y una carga iónica igual a la unidad.

IV CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE LOS ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES

IV.1 Introducción

Actualmente los electrodos selectivos han encontrado un amplio campo de aplicación en la detección de especies en solución con distintos propósitos, como por ejemplo, definir la eficiencia de algún proceso mediante la detección de las impurezas contenidas en el producto final; o determinar la cantidad de un elemento presente en una corriente de proceso, como pueden ser las aguas de desecho.

Cualquiera que sea el sistema elegido para la aplicación de los electrodos, deberá ser caracterizado de una manera adecuada, para conocer todas las condiciones de operación y con base en esto llevar a cabo la construcción de los electrodos selectivos de iones. Entre los parámetros más importantes que se toman en cuenta están la temperatura, el pH y los componentes del medio al que van a ser expuestos.

Para construir electrodos selectivos de iones se han ensayado ya diversas metodologías en otros trabajos, por ejemplo, está la que utiliza aceite de silicón para aglomerar la sustancia electroactiva^[21], o aquella que usa una resina epóxica incorporada a ella^[15, 22].

En este trabajo se adaptó la metodología de Esteve Martínez y cols.^[22] para la construcción de un electrodo selectivo de iones plata(I) con la intención de que en un futuro próximo pudiera ser utilizado para la detección de plata en un proceso de recuperación de metales preciosos.

IV.2 Construcción de los electrodos selectivos.

En el proceso de construcción de los electrodos selectivos de iones que se van a utilizar se distinguen tres etapas principalmente: la obtención de la sustancia electroactiva, la preparación del composite (resina epóxica, sustancia

electroactiva) y, finalmente, la inclusión del mismo en un dispositivo adecuado para hacer las mediciones.

IV.2.1 Obtención de la Sustancia Electroactiva

La preparación del sulfuro de plata que se utilizó como sensor se hizo de la siguiente manera:

Preparación de soluciones 0.1 M AgNO₃ y 0.05M (NH₄)₂S.

Se prepararon 500 ml de una solución de plata con AgNO₃ de grado analítico de la marca BAKER en agua bidestilada y desionizada. El sulfuro de amonio de la misma marca y grado analítico se preparó diluyendo a 500 ml el reactivo hasta tener la concentración deseada.

Precipitación del sulfuro de plata:

Se colocó la solución 0.1 M de AgNO₃ en un recipiente y se agregó lentamente la cantidad estequiométrica necesaria para precipitar toda la plata además de un exceso para asegurar el precipitado total. La solución se mantuvo en agitación continua al agregar el sulfuro de amonio y aproximadamente media hora más. Se decantó el precipitado y se lavó con agua bidestilada y desionizada por un mínimo de cinco veces. Finalmente se dejó secar en la estufa a 110°C durante 24 hrs.

Una vez seco el sulfuro de plata se trituroó en un mortero, lo más finamente posible. Se dejó nuevamente a la estufa y después a un desecador. El sulfuro de plata estuvo protegido de la luz en todos los pasos antes mencionados.

IV.2.2 Preparación del composite e incorporación al cuerpo del electrodo

Para la preparación del composite se utilizó el sulfuro de plata anteriormente obtenido y una resina epóxica (que actúa como soporte) que consiste de un prepolímero (Araldit M) y un endurecedor (HR) de Ciba – Geigy; y que de acuerdo con Esteve Martínez y cols.^[22] observó los mejores resultados de curado y características plásticas.

La relación utilizada para preparar la resina es la recomendada por el fabricante (Araldit M – Endurecedor HR 1:0.4).

En la incorporación de la sustancia electroactiva se probaron diferentes relaciones y en la que se tiene una mezcla completa además de un buen curado es la que lleva una relación de sustancia electroactiva (Ag_2S) - Matriz inerte (resina epóxica) de 3.5:1 respectivamente.

De esta forma, para preparar mezcla suficiente para 4 – 6 electrodos, se utilizan 1.25 g de Ag_2S con 0.2551 g de Araldit M y 0.1020 g de Endurecedor HR.

IV.2.3 Inclusión del composite en el dispositivo para mediciones.

De la mezcla anterior, se toma la cantidad necesaria para que al colocarla en el tubo de PVC se obtenga un espesor de aproximadamente 0.5 cm. En la figura 3 se muestra el diagrama del cuerpo del electrodo, el cual está compuesto por un conector soldado a un disco de plata (99.9% de pureza), la matriz sensora o composite y un tubo de PVC de 0.6 cm de diámetro interno que recubre el arreglo antes mencionado.

Una vez constituido el electrodo de esta forma se debe dejar que la resina cure, para este proceso se siguieron dos opciones:

- Secar a temperatura ambiente, para lo cual se requiere un mínimo de 7 días.
- Secar con temperatura arriba de la temperatura ambiente. Por este medio se logra un curado más rápido, aunque si se utilizan más de 40°C el curado no es uniforme y se obtiene una especie de vidrio que es muy frágil y se fractura al pulirlo. A menor temperatura la resina queda muy blanda y no se puede pulir puesto que toda la membrana se va con la lija.

Debido a lo anterior, se colocaron los electrodos a secar en la estufa a 40°C , después de lo cual se sacaron y se colocaron en un desecador para que se enfriaran. La prueba de que el electrodo ha curado es tratando de hacer una muesca con una espátula. Si se marca el intento, el electrodo no ha curado completamente. El periodo utilizado para el proceso de curado fue de aproximadamente 12 horas, aunque algunas veces el tiempo de curado era menor.

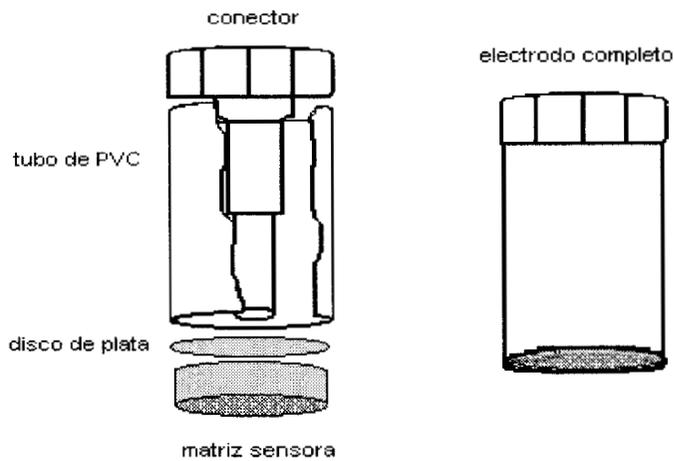


Fig. 3. Diagrama del cuerpo del electrodo cilíndrico

Cabe remarcar que el tiempo y temperatura de curado de la membrana sensora son muy importantes ya que al no tener un buen curado, se pueden tener puntos de expansión y contracción que generarían espacios entre la membrana y el tubo de PVC o incluso dentro de la misma membrana.

Una vez que se tienen los electrodos ya curados y a temperatura ambiente, se pulen con una lija de carburo de silicio de grado 600 y se colocan en una solución de nitrato de plata 0.01 M con el fin de acondicionarlos.

IV.3 Evaluación de la respuesta de los electrodos construidos

Considerando que la matriz contiene Ag^+ y S^{2-} , se elaboraron curvas de calibración para los dos iones, es decir, se realizaron mediciones de potencial vs concentraciones de los iones Ag^+ y S^{2-} , para lo cual se prepararon soluciones de nitrato de plata y sulfuro de sodio.

IV.3.1 Arreglo experimental

El arreglo experimental utilizado para las mediciones consistió de una celda compuesta de dos electrodos: un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y el electrodo selectivo de iones construido en el apartado anterior, ambos conectados a un multímetro Phillips PM2525 y una parrilla de agitación magnética (figura 4).

En la celda de medición se colocó un volumen conocido de la solución de más baja concentración, se mantuvo en agitación durante un lapso de 5 minutos para obtener el equilibrio del electrodo con la solución y se tomó la lectura de potencial. Enseguida se agregó otro volumen conocido de una solución más concentrada. Pasado un período igual al anterior se repitió la operación, y así sucesivamente hasta alcanzar concentraciones del orden de 10^{-2} M, en donde se observó que los cambios de potencial ya eran muy pequeños. Las mediciones se hicieron contra electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). La curva así obtenida muestra el comportamiento del electrodo y el límite de detección del mismo.

Los primeros experimentos de curvas de calibración que se hicieron, produjeron mediciones poco estables. Al revisar el electrodo bajo el microscopio, se observaron imperfecciones como porosidad o áreas en donde no había contacto entre el tubo de PVC y la matriz sensora lo que permitía el paso de la solución en estudio hacia el interior del electrodo, dando como resultado poca estabilidad en el potencial y escasa reproducibilidad en los datos.

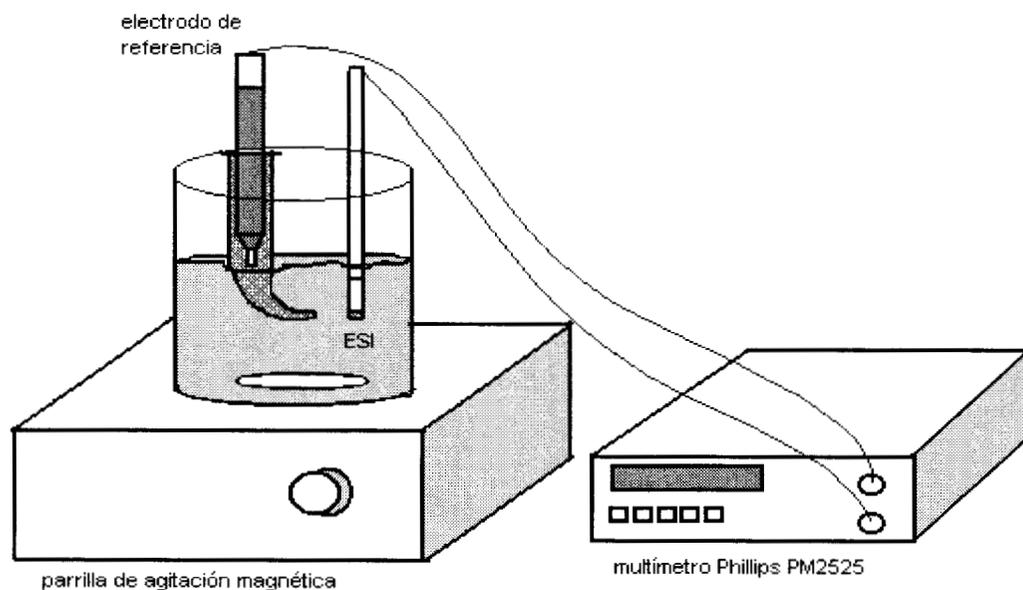


Fig. 4. Arreglo experimental utilizado para las mediciones de potencial.

Por lo anterior, se hizo necesario verificar el buen funcionamiento de los electrodos (después del acondicionamiento al que fueron sujetos), para lo cual se realizaron mediciones de potencial en soluciones de plata. Cuando se

tuvieron respuestas estables y reproducibles, se consideró que el electrodo se encontraba ya en condiciones óptimas de ser utilizado.

IV.3.2 Mediciones de potencial en soluciones de diferentes concentraciones del ion Ag^+ sin interferencias.

Los resultados obtenidos al hacer las mediciones de potencial a las soluciones con diferente concentración de plata(I) fueron bastante estables y muy reproducibles, ya que se realizaron varias curvas de calibración. Tales mediciones mostraron comportamiento lineal en el intervalo de concentraciones del orden de 10^{-6} M a 10^{-2} M. Las mediciones fueron hechas a intervalos de 15 minutos, aún cuando la respuesta del electrodo se estabilizaba, aproximadamente, un minuto después de la adición. Cabe mencionar que en esta etapa del trabajo no se mantuvo un control estricto de la temperatura, y por lo tanto las variaciones de los valores de potencial pueden atribuirse a este hecho.

Con los datos adquiridos, se realizaron curvas de potencial vs logaritmo de la concentración de plata(I), a partir de las cuales se calculó gráficamente el límite de detección del electrodo selectivo. Este límite se encontró en la concentración de 3×10^{-6} M. En la figura 5 se observa una curva promedio de los resultados obtenidos.

Al realizar un análisis de regresión a estos datos, en la parte lineal, se encuentra un coeficiente de correlación de 0.9995 y una pendiente de 59.40 ± 1.23 mV/década, lo cual indica una respuesta Nernstiana del electrodo (ver capítulo III).

Una vez obtenida la curva de la figura 5, se llevan a cabo nuevas mediciones para verificar los resultados pero ahora sólo en la parte lineal, llegando a un error aproximado, con respecto a los datos obtenidos con anterioridad, de ± 5 mV (fig. 6), un coeficiente de correlación de 0.9996 y una pendiente de 61.05 ± 0.87 mV/década. Como se mencionó antes, el tiempo en el cual el electrodo logra una estabilidad, es de aproximadamente 1 minuto.

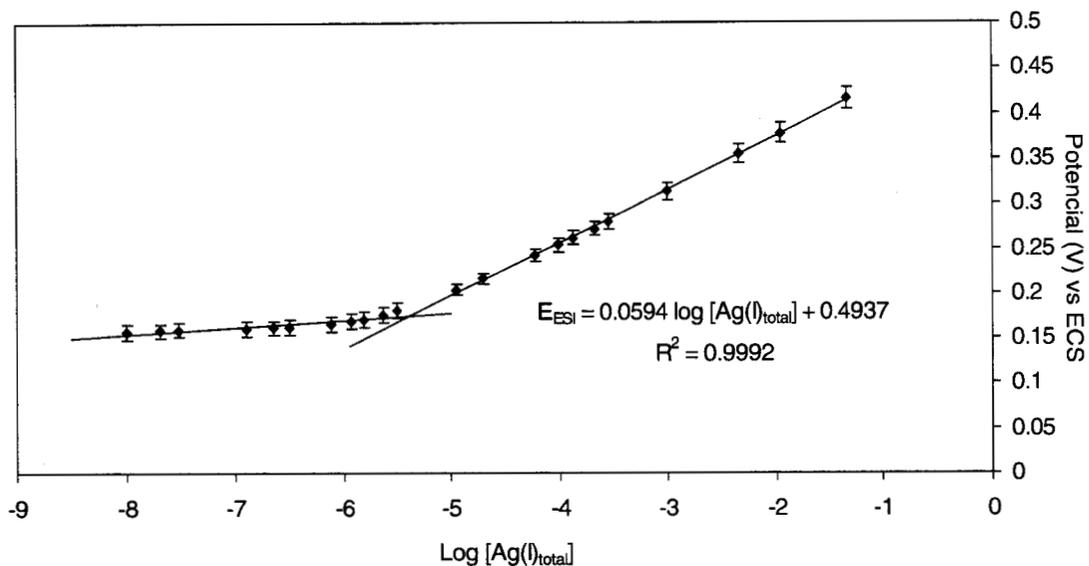


Fig. 5. Potencial vs logaritmo de la concentración de Ag^+ en una solución acuosa (sin interferencias), los puntos corresponden a los valores experimentales

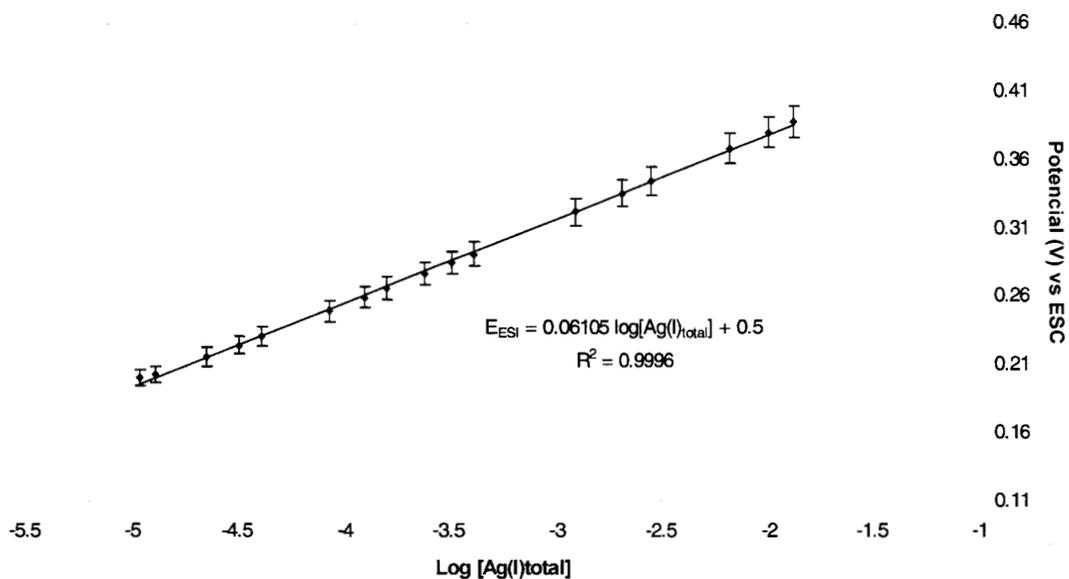


Fig. 6. Potencial vs logaritmo de la concentración de Ag^+ en una solución acuosa (sin interferencias), los puntos corresponden a los resultados experimentales.

IV.3.3 Mediciones de potencial en soluciones de diferentes concentraciones del ion S^{2-} sin interferencias

Se mencionó ya que la membrana del electrodo en estudio también ofrece respuesta a la presencia de iones S^{2-} , por lo que se realizaron

mediciones de potencial para diferentes concentraciones del ion, utilizando soluciones de $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Los resultados obtenidos se grafican en función del logaritmo de la concentración (figura 7), en donde se puede observar que la curva presenta tres etapas, una en el intervalo de concentraciones de 10^{-7} M a 10^{-4} M, hasta los cuales el potencial está influenciado principalmente por la mezcla de las especies presentes. Después se tiene una variación muy grande del potencial al variar muy poco la concentración (entre los órdenes de 10^{-4} M a 10^{-3} M). Y finalmente, la tercera etapa se presenta entre las concentraciones de los órdenes 10^{-4} M y 10^{-3} M, donde el comportamiento del potencial reduce su pendiente. Este comportamiento se atribuye a que la cantidad de sulfuros presentes en la solución depende en gran medida del pH. Este problema se toma en cuenta en la siguiente sección.

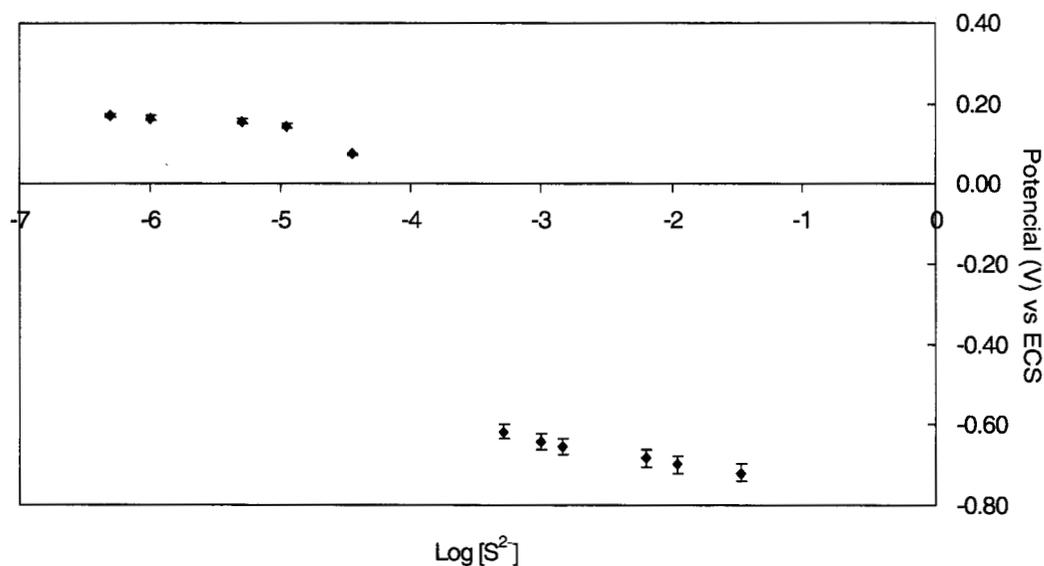


Fig. 7. Potencial vs logaritmo de la concentración de iones S^{2-} .

Todos los resultados presentados en este capítulo fueron obtenidos sin ajuste de la fuerza iónica, por lo que es necesario calcular los coeficientes de actividad para corregir las gráficas. En el capítulo siguiente se muestra con detalle el procedimiento seguido para la evaluación más formal de la respuesta del electrodo a los iones Ag^+ y S^{2-} .

IV.3.4 Evaluación preliminar del comportamiento del electrodo en el baño lixivante.

Las especies presentes en un baño de lixiviación no contaminante^[8] (esto es: NH_3 , NH_4^+ , Na^+ , OH^- y Cl^-), son considerados en este caso como las posibles especies interferentes en el límite de detección y tiempo de respuesta del electrodo selectivo a plata(I), esto es debido a que una de las posibles aplicaciones del electrodo podría ser la corriente de salida de un proceso de recuperación de plata en donde se utilice un baño amoniacal.

Para llevar a cabo la evaluación se prepararon las soluciones de concentración total amonio-amoniaco 1.5 M y Cl^- 1M y se hicieron las mediciones de potencial a diferentes concentraciones de plata (I), conservando constante la cantidad de amoniaco total y cloruros a $\text{pH} = 11$. Los resultados, graficando potencial vs logaritmo de la concentración, se muestran en la figura 8.

En esta gráfica se puede observar que los potenciales de respuesta de las diversas concentraciones, tienen un desplazamiento hacia potenciales más negativos, pero sin perder el comportamiento lineal (correlación 0.9991). Además, la pendiente obtenida (56.43 ± 1.14 mV/década) sigue siendo nernstiana. La figura 9, muestra una comparación de las dos series de datos obtenidos en las condiciones trabajadas. Dicho desplazamiento, debido a la especie en que se encuentre la plata(I) (por ejemplo en forma de complejo), no es constante en todos los puntos debido, quizá, a que el grado de interferencia de las demás especies presentes es diferente en cada concentración.

Con estos resultados se puede deducir que los electrodos selectivos en estudio sí sirven para detectar plata(I) en diferentes condiciones, pero aún es necesario hacer el estudio de interferencias para calcular los coeficientes de selectividad de las especies presentes en el baño de lixiviación. En el siguiente capítulo se lleva a cabo el estudio de coeficientes de selectividad para las especies arriba mencionadas.

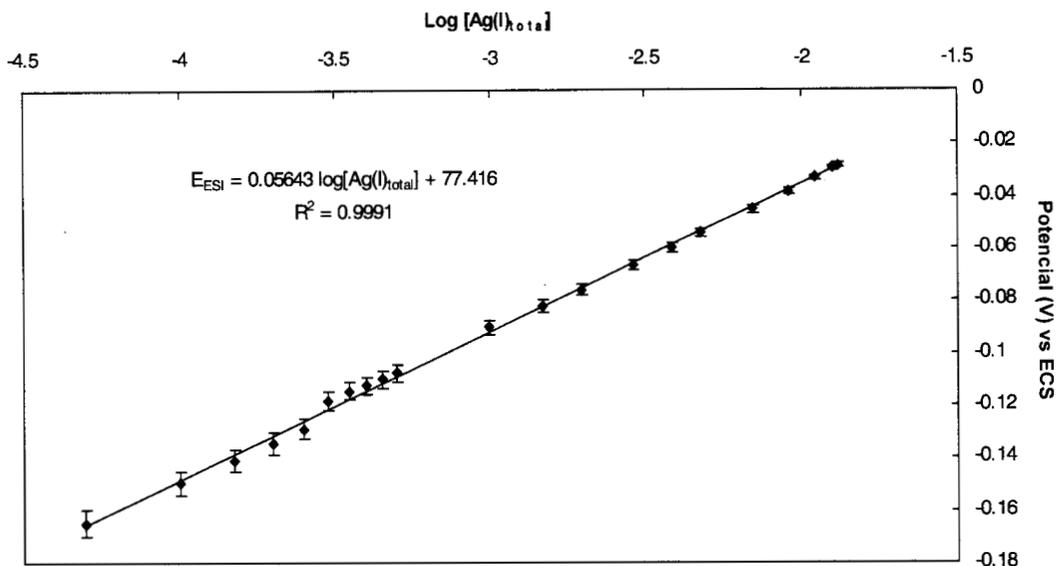


Fig. 8. Potencial vs logaritmo de la concentración de Ag^+ en un baño de lixiviación no contaminante.

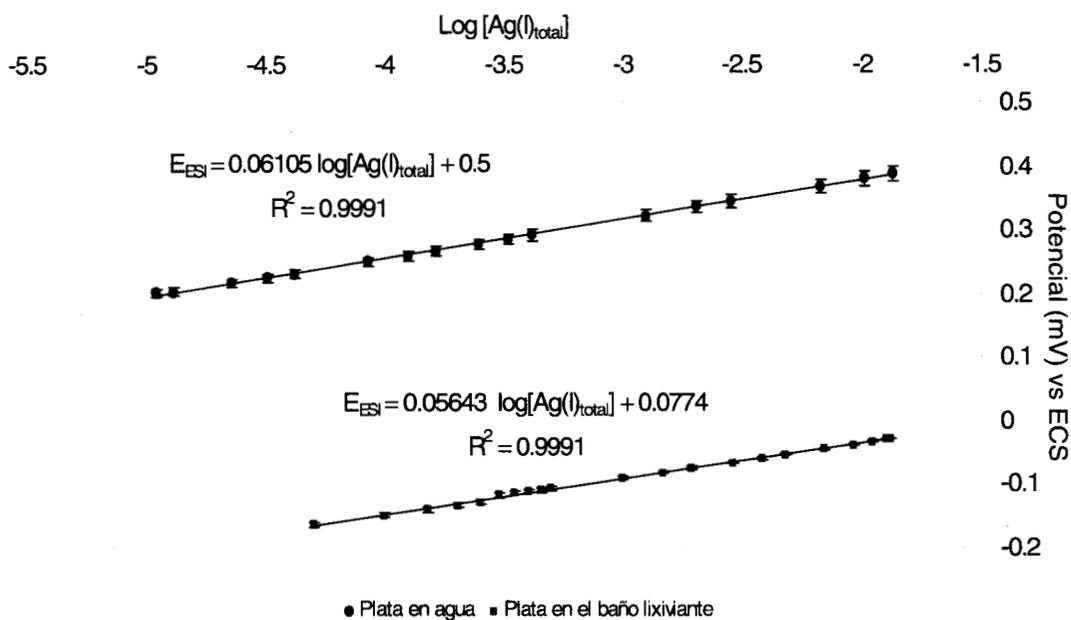


Fig. 9. Potencial vs logaritmo de la concentración de Ag^+ en solución acuosa y baño lixivante (solución amoniacal).

IV.4 Conclusiones preliminares

- La construcción del electrodo es de suma importancia, ya que la calidad de los resultados obtenidos depende en gran medida de un buen contacto entre: el conector y el disco de plata, el disco y la membrana sensora y la

membrana sensora y el tubo de PVC, así como de las condiciones de curado.

- El electrodo construido proporciona una respuesta nernstiana al cambio en la concentración de plata en solución acuosa, obteniéndose un límite de detección gráfico en la concentración de 3×10^{-6} .
- El electrodo presenta comportamiento lineal entre las concentraciones del orden de 10^{-6} M y 10^{-2} M.
- El electrodo presenta una respuesta lineal en la solución del baño de lixiviación amoniacal, aunque los potenciales se ven desplazados hacia potenciales más negativos, lo que indica que, además del potencial de las especies de plata(I), las demás especies presentes proporcionan cierto grado de interferencia que será necesario evaluar.
- Aun cuando el electrodo responde también a la cantidad de iones sulfuro presentes en solución, el intervalo de concentración de S^{2-} total, en el cual se presenta un gran cambio en el potencial del electrodo, es muy pequeño.

V SELECTIVIDAD

Los electrodos selectivos se pueden caracterizar por diferentes parámetros como son la pendiente del potencial de respuesta, el límite de detección en soluciones no amortiguadas, la corriente de intercambio, el tiempo de respuesta o el coeficiente de selectividad; siendo este último uno de los más importantes, ya que basados en él se puede predecir el potencial de respuesta de un electrodo en un sistema dado.

Mientras que un ESI debería tener una respuesta nernstiana a un ion específico, es probable que responda en mayor o menor grado a otros iones presentes en la solución. La selectividad de los ESI's está gobernada por la movilidad de los iones en la membrana y el equilibrio que existe en la interfase membrana – solución (coeficientes de partición, constantes de equilibrio de intercambio de iones, por ejemplo). De manera que el potencial de la membrana queda expresada como:

$$E_M = \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{u_i k_j a_j}{u_j k_i} \quad \{8\}$$

y el potencial de electrodo es:

$$E_{ESI} = E^{\circ} + E_M = E^{\circ} + \frac{RT}{z_j F} \ln \frac{u_i k_j a_j}{u_j k_i} \quad \{9\}$$

donde u_i y u_j son las movilidades de los iones i y j a través de la membrana; k_i y k_j son las constantes de intercambio, cuya relación k_i/k_j es igual a la constante de equilibrio del sistema (K).

En ausencia de un potencial de difusión, las movilidades de la ecuación 9 desaparecen de manera que:

$$E_{ESI} = E^{\circ} + \frac{RT}{z_j F} \ln K a_j \quad \{10\}$$

La ecuación 10 se puede comparar con la ecuación de Nikolsky^[24] (ecuación 11) en donde el coeficiente de selectividad potenciométrico (de una

membrana de estado sólido), $k_{i,j}^{pot}$, es equivalente a la constante de equilibrio del sistema:

$$E_{ESI} = E^{\circ} + \frac{RT}{z_i F} \ln [a_i + (k_{i,j}^{pot} a_j)^{z_i/z_j}]$$

$$= E^{\circ} + 2.3 \frac{RT}{z_i F} \log [a_i + (k_{i,j}^{pot} a_j)^{z_i/z_j}] \quad \{11\}$$

donde E° es el potencial estándar del electrodo, $k_{i,j}^{pot}$ es el coeficiente de selectividad potenciométrica del ESI para un ion j con respecto al ion i .

Si hay más de un ion interferente, entonces podemos sumar los productos de los coeficientes de selectividad y actividades de cada uno de los iones. La ecuación general tiene la forma ^[24]:

$$E_{ESI} = E^{\circ} + (2.3RT/z_i F) \log [a_i + \sum_{j \neq i} k_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j}] \quad \{12\}$$

donde z_i y z_j son las cargas del ion i y el ion j respectivamente.

Existen varios métodos para calcular las constantes de selectividad ^[23, 25, 26, 27], los cuales pueden ser clasificados en dos categorías:

- a) Métodos de soluciones separadas, una que contiene al ion primario y la otra con el ion interferente,
- b) Métodos de solución mezclada, con mediciones del potencial de electrodo en soluciones que contienen ambos iones.

El procedimiento experimental consiste esencialmente de adiciones, paso a paso, de soluciones de un ion primario (o de un ion interferente), o de una solución mezcla de los dos iones, hacia una solución que contenga una mezcla o uno de los dos tipos de iones. Cada método será válido de acuerdo a los iones presentes con los cuales se esté llevando a cabo el experimento.

V.1 Método de soluciones separadas

Al usar la técnica de soluciones separadas, el potencial del electrodo estudiado se determina en experimentos independientes para el ion primario (i)

y para el ion interferente (j) utilizando la misma configuración de la celda potenciométrica.

A partir de los potenciales de electrodo medidos:

$$E_i = E^\circ + (2.3RT/z_i F) \log a_i \quad \{13\}$$

$$E_j = E^\circ + (2.3RT/z_j F) \log k_{i,j}^{\text{pot}} a_j^{z_i/z_j} \quad \{14\}$$

$k_{i,j}^{\text{pot}}$ puede calcularse con los métodos llamados de igualación de actividades o de potenciales.

En ambos casos se presupone que el potencial estándar del electrodo es el mismo en presencia del ion i o del ion j (ya que el electrodo está hecho para ser selectivo a i), y también que la respuesta es Nernstiana para los iones.

De acuerdo con el método de igualación de actividades^[27], (para iones con la misma carga), las soluciones de los iones i y j se preparan a la misma concentración y se llevan a cabo las mediciones potenciométricas. De los valores de potencial obtenidos se puede calcular el coeficiente de selectividad. Para cationes de la misma valencia se mantiene la siguiente ecuación:

$$\log k_{i,j}^{\text{pot}} = F (E_j - E_i) / 2.303 RT \quad \{15\}$$

En el método de igualación de potenciales se hacen mediciones de potencial de electrodo en dos series de soluciones que contienen al ion i y j separadamente. De los resultados se construyen dos curvas de calibración. El coeficiente de selectividad se calcula de las actividades de los iones i y j que corresponden a iguales potenciales como sigue (para iones con la misma carga):

$$k_{i,j}^{\text{pot}} = a_j / a_i \quad \{16\}$$

Este método permite el cálculo de coeficientes de selectividad en un amplio intervalo de actividades. Sin embargo, los resultados pueden ser diferentes dependiendo de los valores de actividad utilizados para el cálculo^[27].

V.2 Método de soluciones mezcladas

En el método de soluciones mezcladas, los potenciales de electrodo se miden en soluciones que contengan juntos al ion primario y al ion interferente. Éste se puede llevar a cabo de dos formas, por el método directo o por el método indirecto.

En el método directo se prepara una serie de soluciones en las que se mantiene constante la concentración del ion i a un valor bajo, mientras se varía la del ion j ; o se mantienen constante la concentración del ion j , generalmente, a un valor alto, mientras se varía la del ion i . Otra aproximación del último se basa en la dilución exponencial y es adecuada para mediciones continuas. El método se realiza como sigue: Un contenedor de volumen constante con una solución en la cual están presentes el ion primario y el ion interferente a una concentración relativamente alta. Esta solución se diluye continuamente a una velocidad de flujo constante con una solución del ion j a la misma concentración del contenedor, y se grafica una curva de potencial contra tiempo. Como resultado se obtiene una curva de dos partes lineales. Reescalando se obtiene una curva de potencial vs. $\log \alpha$.

Si el coeficiente de selectividad del electrodo difiere mucho de la unidad (es menor de 10^{-6})^[27], entonces se debe emplear el método de titulación potenciométrica para su determinación.

Como titulador se usa una sal soluble del contraion del precipitado de la membrana. Por ejemplo, si se va a determinar la selectividad del ion cloruro de un electrodo selectivo de yoduro construido con yoduro de plata, entonces se titula una solución de cloruro y yoduro a la misma concentración, con nitrato de plata y se realiza una curva de titulación usando un electrodo selectivo de yoduro y un electrodo de referencia. La curva de titulación generalmente tendrá dos puntos de inflexión, el primero correspondiente a la titulación del yoduro y el segundo al cloruro. La concentración del ion yoduro se calcula por el punto de coprecipitación considerando la concentración inicial del yoduro, el cambio de potencial y la respuesta Nernstiana del electrodo, mientras la concentración del cloruro es igual a la originalmente presente.

De acuerdo con esto, lo anterior se puede considerar como una variación del método de soluciones mezcladas donde la concentración del ion primario se varía mientras que la del ion interferente se mantiene constante.

El coeficiente de selectividad se calcula de las actividades de los iones en el punto del cambio de pendiente, B (ver figura 10), como sigue:

$$K_{i,j}^{\text{pot}} = a_{iB}^{z_j} / a_{jB}^{z_i} \quad \{17\}$$

Se debe mencionar que si la concentración del ion *j* es constante y la del ion *i* se varía, entonces la segunda línea recta (la que es paralela a la abcisa) no siempre se muestra. Entonces se involucra en el significado del coeficiente que el efecto de los dos iones en el punto de cambio de pendiente (que se localiza a una distancia de $17.8/z_i \text{ mV}^{[27]}$ a partir de la extrapolación de la línea recta superior), es el mismo. Esto ofrece posibilidades para la determinación del coeficiente de selectividad aún si la segunda línea recta no se observa en la gráfica. También se debe enfatizar que este método arroja un valor solamente aproximado para $k_{i,j}^{\text{pot}}$.

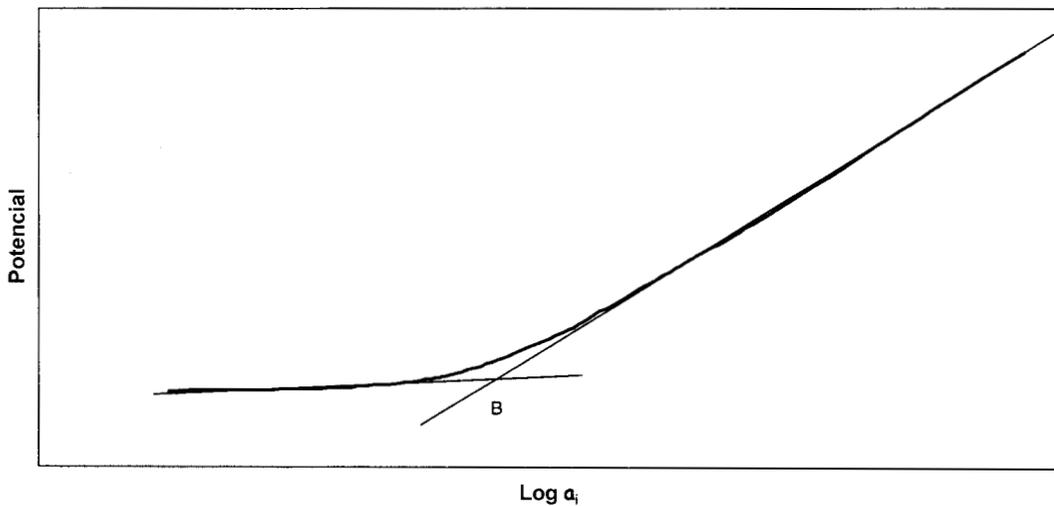


Fig. 10. Gráfica de potencial vs logaritmo de la actividad de *i*, con una concentración constante del ion interferente.

En conclusión se hace notar que los datos del coeficiente de selectividad dependen mucho del método usado para la determinación, la concentración del

ion primario al igual que la del ion interferente y además de la naturaleza de la membrana del electrodo.

Para nuestros propósitos, resulta muy práctico el método de soluciones separadas ya que el baño de lixiviación no contaminante que se utiliza contiene iones cloruro que pueden precipitar a la plata, además de que permite calcular muchos valores de $k_{Ag^+,j}^{pot}$ basándose en diferentes actividades.

V.3 Procedimiento experimental

El electrodo de Ag_2S que se utiliza fue preparado como se describió en el capítulo IV. Y, como se mencionó antes, este electrodo además de dar respuesta a la concentración de iones Ag^+ , también es sensible a los iones S^{2-} , por lo que se realizan mediciones para observar la respuesta del electrodo hacia dichos iones utilizando para ello soluciones de $AgNO_3$, $(NH_4)_2S$ y Na_2S .

Dado que se pretende utilizar el electrodo en un baño de lixiviación no contaminante^[8] que contiene iones Cl^- , NH_4^+ , Na^+ y OH^- , además de NH_3 en grandes cantidades, se consideran dichos componentes como interferencias y se realiza el estudio para calcular las constantes de selectividad de los mismos. Para tales propósitos se prepararon soluciones de $NaCl$, NH_4Cl , NH_4NO_3 , $NaNO_3$, NH_3 , $NaOH$ y una solución amortiguadora de NH_3/NH_4^+ de concentración 1.5 M total a pH 9, esto es con el fin de mantener un pH constante y poder variar la concentración total de amoníaco. El objetivo de preparar varias soluciones con aniones o cationes comunes, es que al hacer las mediciones (y comparaciones de las mismas), se observará claramente cuál elemento de la solución es el causante del cambio en el potencial.

Debido a que las soluciones preparadas para calcular coeficientes de selectividad contienen cloruros que pueden precipitar con la plata, se utiliza el método de soluciones separadas e igualación de potenciales sugerido por Gadzekpo y Christian^[27].

Para calcular los coeficientes de selectividad del electrodo de sulfuro de plata hacia los componentes del baño de lixiviación, se utilizan los potenciales medidos de acuerdo con la relaciones 13 y 14 donde i es el ion de plata(I) y j se refiere al ion interferente. El coeficiente de selectividad para la plata, $k_{Ag^+,j}^{pot}$ se calcula igualando con las ecuaciones 15 y 16

El arreglo experimental que se emplea para las determinaciones es el mismo que se utiliza en la evaluación de la respuesta del electrodo de Ag_2S (fig. 1), donde se tienen el electrodo de referencia y el ESI en una celda con agitación continua, conectados a un multímetro PM2525 de Phillips.

Las concentraciones utilizadas para realizar las mediciones de potencial son corregidas mediante el cálculo de los coeficientes de actividad.

V.3.1 Coeficientes de actividad

Los coeficientes de actividad son valores medidos indirectamente, esto es, son calculados y pueden obtenerse, por ejemplo, de datos del punto de congelación^[28] (en este trabajo no se utiliza).

La necesidad que se tiene de métodos de estimación y correlación de coeficientes de actividad de iones, se refleja en el gran número de expresiones y ecuaciones propuestas en la literatura. En principio, los métodos pueden dividirse en dos grupos: *estimaciones* y *correlaciones*. Los métodos de estimación se utilizan cuando no existen datos experimentales, mientras que las ecuaciones de correlación se aplican para la representación de los datos experimentales en cálculos computacionales. La mayoría de los métodos que hay se basan en cuatro expresiones básicas para estimar dichos coeficientes. Tales ecuaciones utilizan los valores de fuerza iónica en ellas y son las que se emplean aquí para corregir los valores de concentraciones a actividades.

Las ecuaciones utilizadas son ^[29]:

LEY LÍMITE DE DEBYE-HUCKEL: La ecuación de la Ley límite de Debye & Huckel fue planteada en 1923 y considera la fuerza iónica en soluciones acuosas diluidas, el coeficiente de actividad de la especie i (γ_i) se puede calcular de la concentración expresada en términos de molalidad:

$$-\log \gamma_i = A_m |z_i| I_m^{1/2} \quad \{18\}$$

donde

γ_i = coeficiente de actividad de i .

z_i = carga del ion i .

I_m = Fuerza iónica en términos de la molalidad

$$A_m = [2 \pi N d_o / 1000]^{1/2} e^3 / 2.3026(kTD)^{1.5} \quad \{19\}$$

N = num. de Avogadro ($0.60225 \times 10^{24} \text{ mol}^{-1}$)

d_o = Densidad del solvente g cm^{-3}

e = Carga del electrón ($1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$)

k = Constante de Boltzman ($1.3806 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$)

T = Temperatura absoluta, K.

D = Constante dieléctrica del solvente

a 25°C $A_m = 0.512 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ [30]

ECUACIÓN DE DEBYE-HUCKEL EXTENDIDA: En el mismo año (1923) Debye & Huckel reportan una mejora en el cálculo del coeficiente de actividad medio, tomando en cuenta el tamaño de los iones, surgiendo entonces la ecuación de la Ley de Debye - Huckel extendida:

$$-\log \gamma_i = A z^2 I^{1/2} / (1 + B a_i I^{1/2}) \quad \{20\}$$

donde B está relacionada con el inverso del radio de la atmósfera iónica y se calcula como^[31]:

$$B = [2 \pi N d_o / 1000]^{1/2} e / (kTD)^{1/2}$$

a 25 ° C $B = 0.3287 \times 10^8 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ cm}^{-1}$ [30]

ECUACIÓN DEBYE-HUCKEL EXTENDIDA CON TAMAÑO IÓNICO: Al hacer una aproximación del cálculo considerando el efecto del agua como solvente a una temperatura de 25°C se obtiene un factor de $0.33 \times 10^8 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ cm}^{-1}$, con este valor se puede calcular el coeficiente de actividad, dando como resultado la siguiente ecuación:

$$-\log \gamma_i = A z^2 I^{1/2} / (1 + 0.33 \times 10^8 a_i I^{1/2}) \quad \{21\}$$

ECUACIÓN DE DAVIES: En 1938 C.W. Davies^[30] recopiló los datos acumulados sobre valores experimentales de coeficientes de actividad promedio (en agua), y propuso la siguiente ecuación:

$$-\log \gamma_i = z^2 \left[\frac{A I^{1/2}}{(1 + I^{1/2})} - 0.15 I \right] \quad \{22\}$$

en la que $A = 0.512 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2}$ ^[30] a 25°C.

V.3.2 Respuesta a los iones de Ag^+ .

Para evaluar la respuesta del ESI a la concentración de Ag^+ , se realizan mediciones de potencial en un intervalo de concentraciones de 3.99×10^{-6} a 0.0319 M en una solución de AgNO_3 .

Los coeficientes de actividad para la plata(I) se calculan con las ecuaciones anteriores^[29] y se muestran en la tabla 1, al igual que los valores de actividades calculados con las concentraciones de las soluciones preparadas (se utilizan concentraciones molares aunque las ecuaciones utilizadas contemplan concentraciones molales ya que los intervalos considerados son menores a la unidad y en éste intervalo la desviación no es considerable). Al realizar las mediciones de potencial con el electrodo de Ag_2S contra ECS, se obtienen los valores de potencial mostrados también en la tabla 1.

A partir de los datos de la tabla se construye el gráfico de la figura 11.

Como se muestra en la figura 11, la relación de potencial contra las concentraciones corregidas por los coeficientes de actividad, con los diferentes métodos mostrados en la tabla 1, presenta un intervalo de linealidad entre las concentraciones de 7.66×10^{-6} y 3.19×10^{-2} M

En la regresión lineal se observa que los datos de todos los métodos dan prácticamente los mismos valores de ordenada al origen, pendiente y correlación. Dichos valores son de (0.5514 ± 0.0028) V, (0.0590 ± 0.0032) V/década y 0.9990 respectivamente.

El valor de ordenada al origen es el potencial del electrodo en condiciones estándar (25 °C, 1 atm. y una concentración 1 M), y está dado por (despreciando las uniones líquidas):

$$E_o = E_T - E_R$$

{23}

donde E_T es el potencial de electrodo y E_R es el potencial del electrodo de referencia. Considerando que el valor del electrodo de calomel (ECS) a 25 ° C es de 0.242 V vs EEH^[32] se tiene que:

$$E_T = E_o + E_R = 0.5516 \pm 0.0063 + 0.242 = (0.7936 \pm 0.0063) \text{ V vs EEH} \quad \{24\}$$

El valor anterior se puede explicar si se plantean los equilibrios químicos y electroquímicos que se llevan a cabo en la superficie del electrodo para los diferentes casos, así, para la plata se tiene que la única reacción posible es:



con lo cual se observa que el valor obtenido anteriormente es prácticamente el mismo de la literatura.

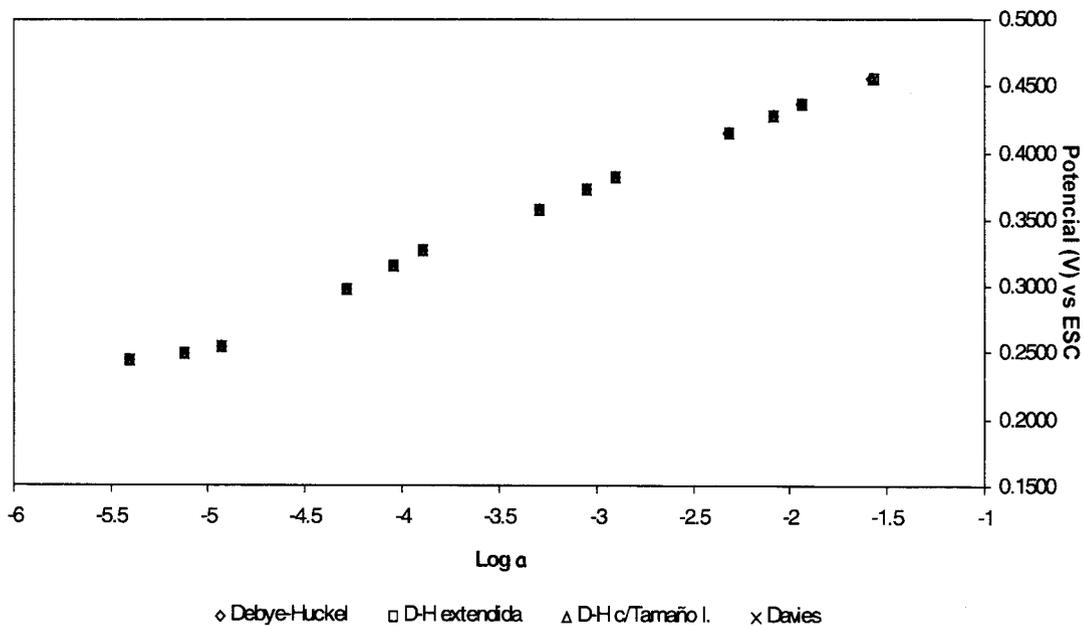


Fig. 11 Gráfica de Potencial vs logaritmo de la actividad obtenida para Ag⁺ con la solución de AgNO₃.

Tabla 1. Valores de concentración, coeficientes de actividad, actividades y potencial obtenidos para las mediciones con AgNO_3 .

Concentración (M)	Fza. Iónica	Coeficientes de Actividad				Actividad				Potencial
		Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	
0.0319	0.0319	0.8107	0.8369	0.8327	0.846	0.0258	0.0267	0.0265	0.0270	0.4560
0.0130	0.0130	0.8746	0.8866	0.8846	0.8906	0.0114	0.0115	0.0115	0.0116	0.4360
9.13E-03	9.13E-03	0.8937	0.9025	0.9010	0.9053	8.16E-03	8.24E-03	8.23E-03	8.27E-03	0.4280
5.24E-03	5.24E-03	0.9184	0.9237	0.9223	0.9253	4.81E-03	4.84E-03	4.83E-03	4.85E-03	0.4150
1.31E-03	1.31E-03	0.9583	0.9598	0.9595	0.9602	1.26E-03	1.26E-03	1.26E-03	1.26E-03	0.3820
9.20E-04	9.20E-04	0.9650	0.9660	0.9658	0.9663	8.88E-04	8.89E-04	8.89E-04	8.89E-04	0.3730
5.25E-04	5.25E-04	0.9734	0.9740	0.9739	0.9742	5.11E-04	5.11E-04	5.11E-04	5.11E-04	0.3570
1.30E-04	1.30E-04	0.9867	0.9868	0.9868	0.9869	1.28E-04	1.28E-04	1.28E-04	1.28E-04	0.3270
9.11E-05	9.11E-05	0.9888	0.9889	0.9889	0.9890	9.01E-05	9.01E-05	9.01E-05	9.01E-05	0.3160
5.17E-05	5.17E-05	0.9916	0.9916	0.9916	0.9917	5.13E-05	5.13E-05	5.13E-05	5.13E-05	0.2980
1.20E-05	1.20E-05	0.9959	0.9960	0.9959	0.9960	1.19E-05	1.19E-05	1.19E-05	1.19E-05	0.2540
7.66E-06	7.66E-06	0.9968	0.9968	0.9968	0.9968	7.64E-06	7.64E-06	7.64E-06	7.64E-06	0.2490
3.99E-06	3.99E-06	0.9977	0.9977	0.9977	0.9977	3.98E-06	3.98E-06	3.98E-06	3.98E-06	0.2440

V.3.3 Respuesta a los iones de S^{2-} .

Como se mencionó anteriormente, la membrana del electrodo responde también a la presencia de iones S^{2-} , por lo que se realizan mediciones de potencial para diferentes concentraciones del ion, utilizando soluciones de $(NH_4)_2S$ y Na_2S .

De la misma forma que para la solución de $AgNO_3$, se utiliza la fuerza iónica y se hacen las correcciones con los coeficientes de actividad obtenidos mediante las ecuaciones antes mencionadas. Los valores se muestran en las tablas 2 y 3.

Con las tablas anteriores se construyen los gráficos 12 y 13, en los que se observa claramente el comportamiento del electrodo reportado en la literatura^[19] para un electrodo de Ag_2S en presencia de iones S^{2-} .

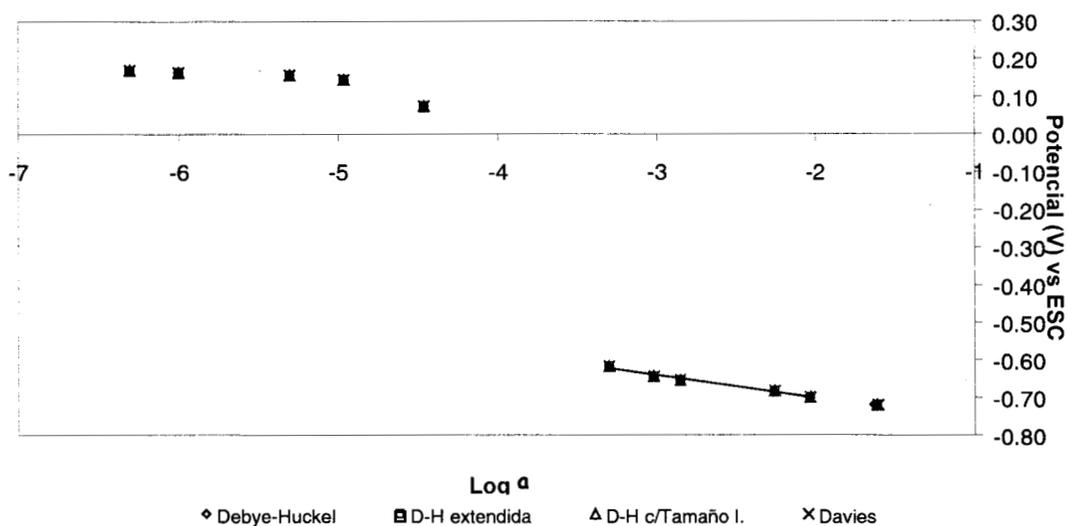


Fig. 12 Gráfica de Potencial vs logaritmo de la actividad obtenida para S^{2-} con la solución de $(NH_4)_2S$.

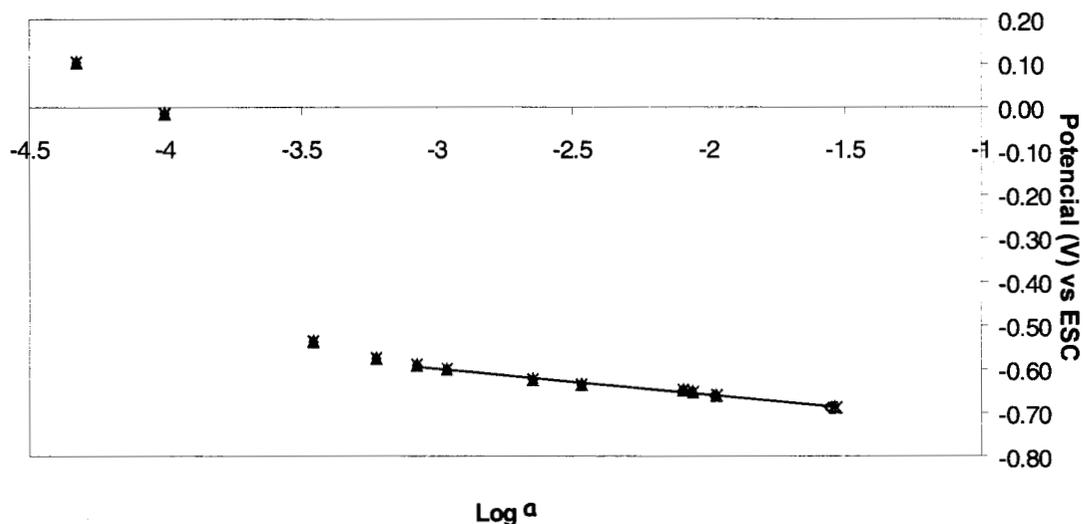
Realizando la regresión a los datos de las tablas 2 y 3 se obtienen los valores de correlación, ordenada al origen y pendiente para el ion S^{2-} los resultados se presentan en la tabla A. También, considerando que al pH de las soluciones, la especie que se encuentra en solución es HS^- , se muestran los valores del coeficiente de selectividad (k_{Ag^+, HS^-}^{pot}) calculados para las mismas.

Tabla 2. Valores de concentración, coeficientes de actividad, actividades y potencial obtenidos para las mediciones con $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Concentración M	Fza. Iónica	Coeficientes de Actividad					Actividad					Potencial
		Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies			
0.0337	0.0101	0.2241	0.3215	0.3056	0.3694	7.55E-03	0.0108	0.0103	0.0124	-0.7200		
0.0110	0.0330	0.4255	0.4852	0.4754	0.5077	4.68E-03	5.34E-03	5.23E-03	5.58E-03	-0.6990		
6.27E-03	1.88E-02	0.5246	0.5671	0.5600	0.5818	3.29E-03	3.56E-03	3.51E-03	3.65E-03	-0.6830		
1.48E-03	4.44E-03	0.7310	0.7454	0.7428	0.7498	1.08E-03	1.10E-03	1.10E-03	1.11E-03	-0.6540		
9.99E-04	3.00E-03	0.7230	0.7834	0.7815	0.7865	7.22E-04	7.83E-04	7.81E-04	7.86E-04	-0.6430		
5.17E-04	1.55E-03	0.8309	0.8368	0.8357	0.8385	4.30E-04	4.33E-04	4.32E-04	4.34E-04	-0.6170		
3.48E-05	1.04E-04	0.9531	0.9535	0.9534	0.9537	3.32E-05	3.32E-05	3.32E-05	3.32E-05	0.0750		
1.09E-05	3.27E-05	0.9735	0.9736	0.9736	0.9736	1.06E-05	1.06E-05	1.06E-05	1.06E-05	0.1450		
4.97E-06	1.49E-05	0.9820	0.9820	0.9820	0.9821	4.88E-06	4.88E-06	4.88E-06	4.88E-06	0.1570		
9.99E-07	3.00E-06	0.9919	0.9919	0.9919	0.9919	9.91E-07	9.91E-07	9.91E-07	9.91E-07	0.1650		
4.99E-07	1.50E-06	0.9943	0.9943	0.9943	0.9943	4.96E-07	4.96E-07	4.96E-07	4.96E-07	0.1710		

Tabla 3. Valores de concentración, coeficientes de actividad, actividades y potencial obtenidos para las mediciones con Na₂S.

Concentración M	Fza. Iónica	Coeficientes de Actividad					Actividad					Potencial
		Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies			
0.0358	0.1074	0.2141	0.3132	0.3407	0.3630	0.0077	0.0112	0.0122	0.0130	-0.6880		
0.0121	0.0364	0.4077	0.4707	0.4881	0.4947	0.0049	0.0057	0.0059	0.0060	-0.6610		
0.0097	0.0291	0.4483	0.5039	0.5193	0.5243	0.0043	0.0049	0.0050	0.0051	-0.6530		
0.0085	0.0255	0.4221	0.5234	0.5377	0.5420	0.0036	0.0044	0.0046	0.0046	-0.6480		
0.0036	0.0107	0.6146	0.6433	0.6514	0.6527	0.0022	0.0023	0.0023	0.0023	-0.6360		
0.0023	0.0070	0.6745	0.6953	0.7013	0.7019	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	-0.6245		
0.0011	0.0033	0.7635	0.7748	0.778	0.7782	8.38E-04	8.50E-04	8.53E-04	8.54E-04	-0.6005		
8.48E-04	2.54E-03	0.7888	0.7979	0.8005	0.8006	6.69E-04	6.76E-04	6.79E-04	6.79E-04	-0.5910		
5.99E-04	1.80E-03	0.8193	0.8259	0.8279	0.8279	4.91E-04	4.95E-04	4.96E-04	4.96E-04	-0.5755		
3.49E-04	1.05E-03	0.8587	0.8629	0.864	0.864	3.00E-04	3.01E-04	3.02E-04	3.02E-04	-0.5370		
9.99E-05	3.00E-04	0.9218	0.9231	0.9234	0.9234	9.21E-05	9.22E-05	9.22E-05	9.22E-05	-0.0145		
5.00E-05	1.50E-04	0.944	0.9447	0.9449	0.9449	4.72E-05	4.72E-05	4.72E-05	4.72E-05	0.1025		



◇ Debye-Huckel ▣ D-H extendida △ D-H c/Tamaño I. × Davies

Fig. 13 Gráfica de Potencial vs logaritmo de la actividad obtenida para S^{2-} con la solución de Na_2S .

Tabla A. Valores de correlación, ordenada al origen y pendiente calculados utilizando los datos obtenidos de la ecuación de Davies, así como los coeficientes de selectividad para el ion HS^- .

SOLUCIÓN	R ²	ORDENADA AL ORIGEN (V) vs ESC	PENDIENTE (V/década)
(NH ₄) ₂ S	0.991	-0.822 ± 0.012	-0.060 ± 0.004
Na ₂ S	0.994	-0.778 ± 0.007	-0.060 ± 0.003

Utilizando el mismo método que para la plata, tenemos que para (NH₄)₂S:

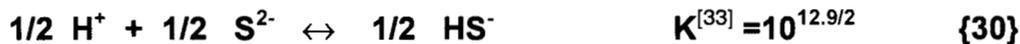
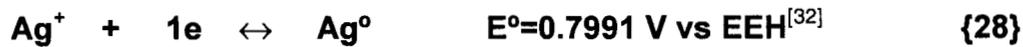
$$E_T = E_o + E_R = -0.822 \pm 0.012 + 0.242 = -0.58 \pm 0.012 \text{ V vs EEH} \quad \{26\}$$

y para Na₂S:

$$E_T = E_o + E_R = -0.778 \pm 0.007 + 0.242 = -0.536 \pm 0.007 \text{ V vs EEH} \quad \{27\}$$

Como se puede observar los resultados obtenidos para el potencial estándar de sulfuros, son muy similares entre sí.

Al igual que con la plata se plantea el equilibrio en la superficie del electrodo cuando existen iones S^{2-} en contacto, sin embargo, los iones de esta manera son muy inestables (dependen del pH) y se presentan como HS^- , así que el equilibrio dependerá también del pH de la solución. Las reacciones posibles son:



lo cual nos da la reacción total:



En donde la ecuación del potencial de electrodo es:

$$\begin{aligned} E &= E^0_{Ag_2S/Ag} + 0.06 \log Ag_2S \downarrow [H^+]^{1/2} / Ag^0 \downarrow [HS^-]^{1/2} \\ &= -0.287 - (0.06/2) \text{ pH} - 0.06 \log [HS^-]^{1/2} \end{aligned} \quad \{32\}$$

La concentración de 1 M de sulfuros da como resultado una concentración de 0.485 M de HS^- , con un pH de 13.685, por lo tanto el potencial de electrodo es:

$$E = -0.287 - 0.03 (13.685) - 0.03 \log (0.485) = -0.688 \text{ V} \quad \{33\}$$

Como se puede observar el potencial obtenido teóricamente se encuentra un poco alejado del potencial que se obtuvo mediante los datos experimentales (ver ecuaciones 26 y 27), lo cual podría ser debido a la variación del pH durante el experimento.

V.3.4 Interferencia de Cl⁻.

Como se mencionó anteriormente en el baño de lixiviación no contaminante se tienen iones Cl⁻ presentes, al igual que iones de sodio, amonio e hidróxidos, además de amoníaco en grandes cantidades. Dichos componentes pueden hacer que el potencial de electrodo se mueva, ocasionando algún error en las mediciones de concentración de plata en las corrientes de salida del proceso de recuperación de la misma.

Para ver la interferencia generada por los iones cloruros se manejan las soluciones de NaCl y NH₄Cl, de esta manera se observa si la presencia del ion Cl⁻ es más importante que los otros dos iones. Lo anterior se puede suponer ya que dicho ion tiende a formar un precipitado del compuesto de AgCl.

Con las mediciones hechas a varias concentraciones de Cl⁻, se generan curvas de calibración de las soluciones que van desde 5X10⁻⁵ M hasta 1 M en ambos casos.

También esta vez, como antes, se hacen las correcciones de actividad con los diferentes métodos ya mencionados, los datos se muestran en las tablas 4 y 5 para NaCl y NH₄Cl respectivamente.

Con los valores de la tabla 4 se construye la gráfica de la figura 14, con los de la tabla 5, la figura 15; en ambas se ve que a altas concentraciones (o bajas actividades), se tiene una desviación de la tendencia de las líneas provocada por los métodos utilizados para el cálculo de los coeficientes de actividad, sin embargo los resultados obtenidos con la ecuación de Davies presentan un mayor intervalo de linealidad que los otros. También se ve que las dos gráficas son muy similares.

Después de la elaboración de las curvas se hace la regresión a los datos obtenidos de la ecuación de Davies, para ambos casos. En las figuras se muestra también el intervalo de actividades considerado para calcular los coeficientes de selectividad de acuerdo con los métodos de igualación de potenciales e igualación de actividades (ecuaciones 15 y 16) Los resultados se muestran en la tabla B.

Tabla 4. Valores de concentración, coeficientes de actividad, actividades y potencial obtenidos para las mediciones con NaCl.

Concentración M	Fza. Iónica	Coeficientes de Actividad						Actividad				Potencial
		Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies			
1.0021	1.0021	0.3082	0.5553	0.5535	0.7847	0.3088	0.5565	0.5547	0.7863	-0.0235		
0.8125	0.8125	0.3465	0.5727	0.5709	0.7579	0.2815	0.4653	0.4639	0.6158	-0.0145		
0.6181	0.6181	0.3967	0.596	0.5944	0.7376	0.2452	0.3684	0.3674	0.4559	-0.0055		
0.4235	0.4235	0.4652	0.629	0.6277	0.7279	0.1970	0.2664	0.2658	0.3083	0.0065		
0.2290	0.2290	0.5697	0.6835	0.6825	0.7395	0.1305	0.1565	0.1563	0.1693	0.0240		
0.0345	0.0345	0.8038	0.8318	0.8314	0.8416	0.0277	0.0287	0.0287	0.0290	0.0740		
0.0109	0.0109	0.8845	0.8948	0.8946	0.8981	9.64E-03	9.75E-03	9.75E-03	9.79E-03	0.0995		
6.00E-03	6.00E-03	0.9129	0.9189	0.9188	0.9208	5.48E-03	5.51E-03	5.51E-03	5.52E-03	0.1135		
1.09E-03	1.09E-03	0.9619	0.9631	0.9631	0.9635	1.05E-03	1.05E-03	1.05E-03	1.05E-03	0.1520		
5.96E-04	5.96E-04	0.9717	0.9737	0.9723	0.9725	5.79E-04	5.80E-04	5.79E-04	5.80E-04	0.1660		
1.00E-04	1.00E-04	0.9883	0.9884	0.9884	0.9885	9.88E-05	9.88E-05	9.88E-05	9.89E-05	0.2025		
5.00E-05	5.00E-05	0.9917	0.9918	0.9918	0.9918	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	0.2140		

Tabla 5. Valores de concentración, coeficientes de actividad, actividades y potencial obtenidos para las mediciones con NH_4Cl .

Concentración M	Fza. Iónica	Coeficientes de Actividad					Actividad					Potencial
		Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies			
1.0021	1.0021	0.3082	0.5553	0.5535	0.7847	0.3088	0.5565	0.5547	0.7863	-0.0245		
0.6796	0.6796	0.3793	0.5878	0.5862	0.7431	0.2578	0.3995	0.3984	0.5050	-0.0075		
0.3570	0.3570	0.4953	0.6442	0.6429	0.7285	0.1768	0.2300	0.2295	0.2601	0.0120		
0.0345	0.0345	0.8038	0.8318	0.8314	0.8416	0.0277	0.0287	0.0287	0.0290	0.0655		
0.0109	0.0109	0.8845	0.8948	0.8946	0.8981	9.64E-03	9.75E-03	9.75E-03	9.79E-03	0.0990		
6.00E-03	6.00E-03	0.9129	0.9189	0.9188	0.9208	5.48E-03	5.51E-03	5.51E-03	5.52E-03	0.1155		
1.09E-03	1.09E-03	0.9619	0.9631	0.9631	0.9635	1.05E-03	1.05E-03	1.05E-03	1.05E-03	0.1600		
5.96E-04	5.96E-04	0.9717	0.9737	0.9723	0.9725	5.79E-04	5.80E-04	5.79E-04	5.80E-04	0.1755		
1.00E-04	1.00E-04	0.9883	0.9884	0.9884	0.9885	9.88E-05	9.88E-05	9.88E-05	9.89E-05	0.2100		
5.00E-05	5.00E-05	0.9917	0.9918	0.9918	0.9918	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	0.2180		

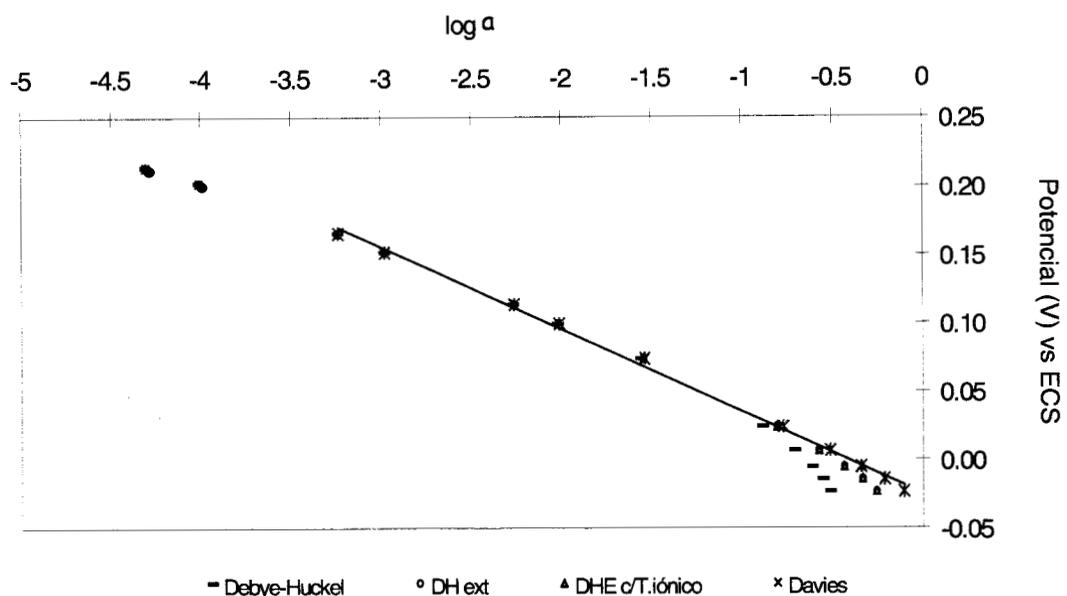


Fig. 14 Gráfica de Potencial vs logaritmo de la actividad de Cl⁻ con la solución de NaCl.

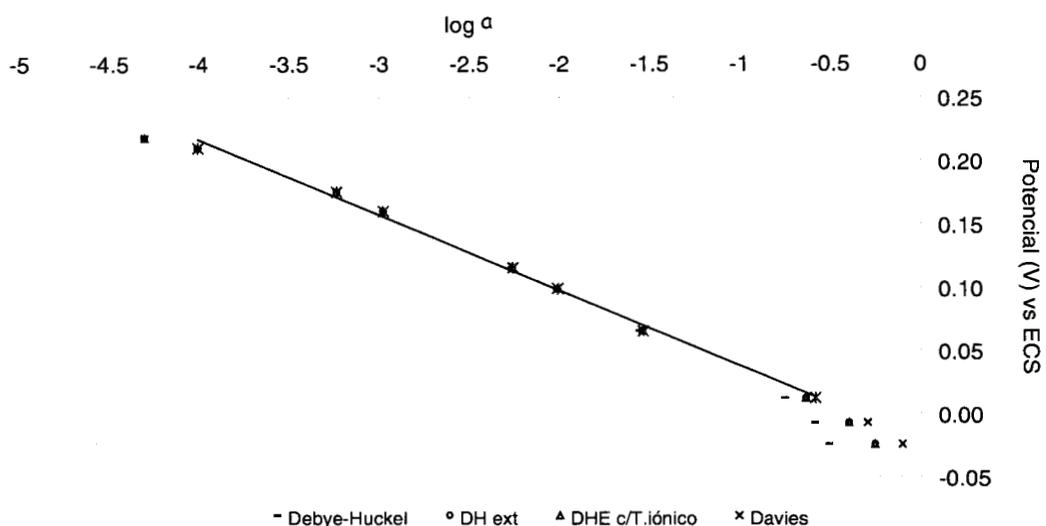


Fig. 15 Gráfica de Potencial vs logaritmo de la actividad de Cl⁻ con la solución de NH₄Cl

Tabla B. Valores de coeficientes de selectividad para Cl⁻; correlación, ordenada al origen y pendiente calculados utilizando los datos obtenidos con la ecuación de Davies.

SOLUCIÓN	R ²	ORDENADA AL ORIGEN (V) vs ESC	PENDIENTE (V/década)	k _{Ag⁺,Cl⁻} ^{pot}	
				Δa=10 ⁻³ M	ΔE= 0.3743V
NaCl	0.999	-0.025 ± 0.002	-0.060 ± 0.001	2.05x10 ⁻⁴	2.44x10 ⁻⁴
NH ₄ Cl	0.998	-0.022 ± 0.004	-0.059 ± 0.002	2.13x10 ⁻⁴	2.27x10 ⁻⁴

En la tabla B se puede observar que ambas soluciones los valores de la ordenada al origen son prácticamente iguales. Con ello podemos suponer que el potencial es causado como respuesta a la presencia de los iones Cl^- . Además con los valores de los coeficientes de selectividad se comprueba lo anterior.

Al realizar la operación de sumar el potencial del electrodo de calomel a los valores de las ordenadas al origen obtenidas experimentalmente se tienen

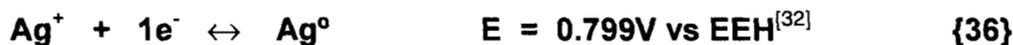
$$E_T = E_o + E_R = -0.025 \pm 0.002 + 0.242 = 0.267 \pm 0.003 \text{ V vs EEH} \quad \{34\}$$

y

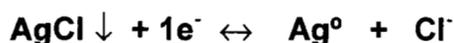
$$E_T = E_o + E_R = -0.022 \pm 0.004 + 0.242 = 0.264 \pm 0.004 \text{ V vs EEH} \quad \{35\}$$

para las soluciones de NaCl y NH_4Cl respectivamente. Estos valores son muy similares entre sí de manera que se considera que el electrodo da respuesta preferentemente al ion de Cl^- , y no a los contraiones.

Al igual que con la plata y el sulfuro, se plantea el equilibrio en la superficie para los iones de Cl^- :



La reacción resultante es:



El potencial total se calcula de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} E &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + E_{\text{interf}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}^0} + (RT/F) \log K_{ps} \\ &= 0.799 + 0.06 \log 10^{-9.6} = 0.223 \text{ V vs EEH} \quad \{38\} \end{aligned}$$

Este último valor tiene una diferencia aproximada de 40 mV con los valores obtenidos experimentalmente a partir de las curvas de calibración (ecuaciones 34 y 35). Sin embargo no se encuentra muy alejada.

V.3.5 Interferencia de NH_4^+ y NH_3 .

Otra de las interferencias que debe considerarse muy en serio, es la presencia de amonio y amoniaco, ya que este último forma el complejo diamín - plata(I) y por lo tanto mueve el potencial del electrodo hacia valores más negativos.

Para evaluar la magnitud de la interferencia se realizan mediciones de potencial a diferentes concentraciones de soluciones de NH_4NO_3 , NH_4OH y una solución amortiguadora de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ a $\text{pH} = 9$ y una concentración total 1.5M. En la primera domina el amonio y en las dos últimas, debido al pH básico, predomina el amoniaco.

De la misma forma que antes, se hacen las correcciones con coeficientes de actividad a las concentraciones manejadas obteniéndose las tablas 6, 7 y 8 para NH_4NO_3 , NH_4OH y la solución amortiguadora de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ respectivamente.

En las figuras 16, 17 y 18 se muestran las curvas obtenidas con los valores de las tablas 6, 7 y 8 en ellas se puede advertir que la tendencia de las dos últimas, con respecto a la primera, es distinta. En las gráficas de las figuras. 17 y 18 se observan potenciales muy similares, en la primera se encuentra predominando a la especie NH_3 y en la segunda (debido al pH) hay un ligero exceso de NH_4^+ . Sin embargo, para la figura 16 se tiene muy poca variación del potencial aún a muy altas actividades de NH_4^+ .

Cuando se hace la regresión a los datos de las figuras 16, 17 y 18, y se calculan los coeficientes de selectividad de igual manera que en la sección anterior, se obtiene la tabla C:

En la tabla C se observa que en la solución que predomina el amonio se tiene una pendiente muy baja, por lo que se puede pensar que no genera una fuerte interferencia en las mediciones de potencial para la plata(I). Por el contrario, para las soluciones de NH_4OH y la solución amortiguadora se tienen pendientes casi nernstianas en los intervalos considerados. Por otro lado, al

observar los valores de los coeficientes de selectividad calculados, se tiene un orden más bajo de diferencia en la solución de NH_4OH . El efecto puede deberse al cambio de pH en el curso del experimento y por lo tanto a que hay presencia de amonio y amoniaco en diferentes relaciones. La acción del pH se verá más adelante cuando se estudie la interferencia generada con una solución de NaOH .

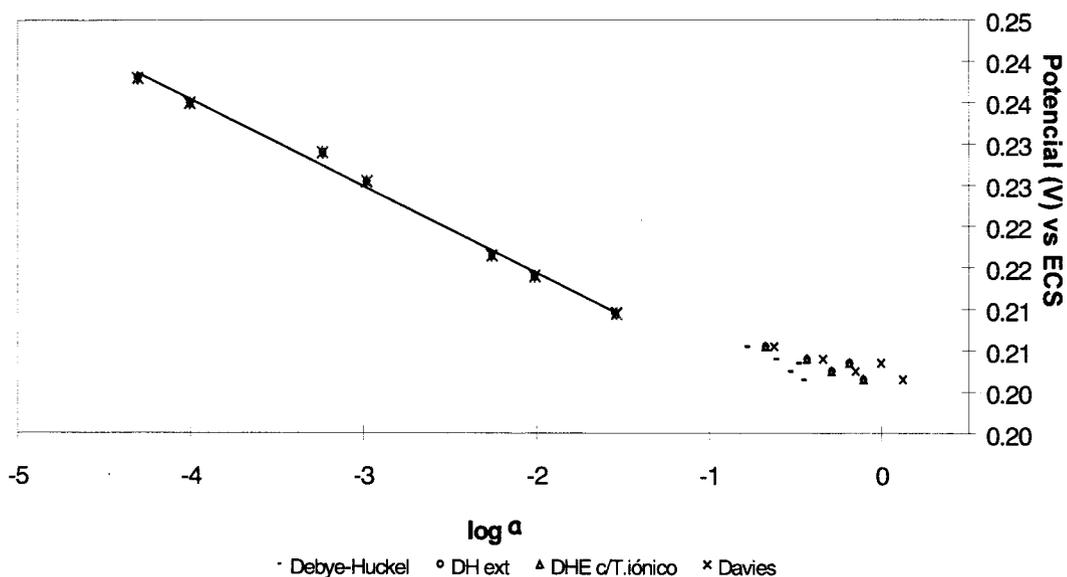


Fig. 16 Gráfica de Potencial vs logaritmo de la actividad obtenida para NH_4^+ con la solución de NH_4NO_3

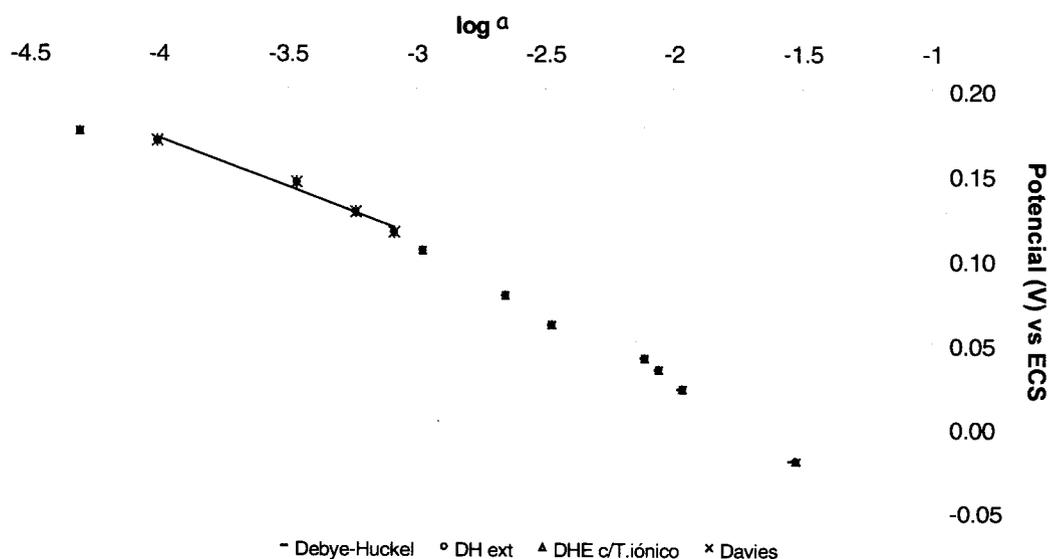


Fig. 17 Gráfica de Potencial vs logaritmo de la actividad obtenida para NH_3 con la solución de NH_4OH .

Tabla 6. Valores de concentración, coeficientes de actividad, actividades y potencial obtenidos para las mediciones con NH_4NO_3 .

Concentración M	Fza. Iónica	Coeficientes de Actividad					Actividad				Potencial
		Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies		
1.5000	1.5000	0.2369	0.5234	0.5214	0.8784	0.3554	0.7851	0.7821	1.3176	0.2015	
1.2070	1.2070	0.2748	0.5403	0.5384	0.8195	0.3317	0.6521	0.6498	0.9891	0.2035	
0.9138	0.9138	0.3250	0.5629	0.5611	0.7715	0.2970	0.5144	0.5127	0.7050	0.2025	
0.6209	0.6209	0.3959	0.5956	0.5940	0.7378	0.2458	0.3698	0.3688	0.4581	0.2040	
0.3265	0.3265	0.5107	0.6521	0.6509	0.7297	0.1667	0.2129	0.2125	0.2382	0.2055	
0.0345	0.0345	0.8038	0.8318	0.8314	0.8416	0.0277	0.0287	0.0287	0.0290	0.2095	
0.0109	0.0109	0.8845	0.8948	0.8946	0.8981	9.64E-03	9.75E-03	9.75E-03	9.79E-03	0.2140	
6.00E-03	6.00E-03	0.9129	0.9189	0.9188	0.9208	5.48E-03	5.51E-03	5.51E-03	5.52E-03	0.2165	
1.09E-03	1.09E-03	0.9619	0.9631	0.9631	0.9635	1.05E-03	1.05E-03	1.05E-03	1.05E-03	0.2255	
5.96E-04	5.96E-04	0.9717	0.9737	0.9723	0.9725	5.79E-04	5.80E-04	5.79E-04	5.80E-04	0.2290	
1.00E-04	1.00E-04	0.9883	0.9884	0.9884	0.9885	9.88E-05	9.88E-05	9.88E-05	9.89E-05	0.2350	
5.00E-05	5.00E-05	0.9917	0.9918	0.9918	0.9918	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	0.2380	

Tabla 7. Valores de concentración, coeficientes de actividad, actividades y potencial obtenidos para las mediciones con NH_4OH .

Concentración M	Fza. Iónica	Coeficientes de Actividad				Actividad				Potencial
		Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	
0.0358	0.0358	0.8005	0.8294	0.8290	0.8396	0.0287	0.0297	0.0297	0.0301	-0.0210
0.0121	0.0121	0.8785	0.8899	0.8897	0.8936	0.0107	0.0108	0.0108	0.0108	0.0220
0.0097	0.0097	0.8906	0.8999	0.8998	0.9029	0.0086	0.0087	0.0087	0.0088	0.0335
0.0085	0.0085	0.8973	0.9056	0.9054	0.9082	0.0076	0.0077	0.0077	0.0077	0.0405
0.0036	0.0036	0.9321	0.9358	0.9358	0.9370	0.0033	0.0033	0.0033	0.0033	0.0605
0.0023	0.0023	0.9447	0.9472	0.9472	0.9480	0.0022	0.0022	0.0022	0.0022	0.0780
0.0011	0.0011	0.9618	0.963	0.963	0.9633	1.06E-03	1.06E-03	1.06E-03	1.06E-03	0.1045
8.48E-04	8.48E-04	0.9663	0.9673	0.9672	0.9675	8.19E-04	8.20E-04	8.20E-04	8.20E-04	0.1150
5.99E-04	5.99E-04	0.9716	0.9723	0.9723	0.9725	5.82E-04	5.82E-04	5.82E-04	5.82E-04	0.1270
3.49E-04	3.49E-04	0.9783	0.9787	0.9786	0.9788	3.42E-04	3.42E-04	3.42E-04	3.42E-04	0.1445
9.99E-05	9.99E-05	0.9883	0.9884	0.9884	0.9885	9.87E-05	9.87E-05	9.87E-05	9.88E-05	0.1690
5.00E-05	5.00E-05	0.9917	0.9918	0.9918	0.9918	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	0.1745

Tabla 8. Valores de concentración, coeficientes de actividad, actividades y potencial obtenidos para las mediciones con la solución amortiguadora de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$.

Concentración M	Fza. Iónica	Coeficientes de Actividad					Actividad				Potencial
		Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies		
1.0050	0.0157	0.8631	0.8773	0.875	0.882	0.8674	0.8817	0.8794	0.8864	-0.1440	
0.8580	0.0134	0.8728	0.8852	0.8831	0.8892	0.7489	0.7595	0.7577	0.7629	-0.1470	
0.6280	0.0106	0.8861	0.8961	0.8944	0.8994	0.5565	0.5628	0.5617	0.5648	-0.1250	
0.4364	6.81E-03	0.9075	0.9143	0.9131	0.9164	0.3960	0.3990	0.3985	0.3999	-0.1070	
0.1241	1.94E-03	0.9496	0.9516	0.9513	0.9523	0.1178	0.1181	0.1181	0.1182	-0.0520	
0.0587	9.15E-04	0.9651	0.9661	0.9659	0.9663	0.0567	0.0567	0.0567	0.0567	-0.0160	
0.0235	3.67E-04	0.9777	0.9781	0.978	0.9782	0.0230	0.0230	0.0230	0.0230	0.0130	
0.0163	2.54E-04	0.9814	0.9817	0.9816	0.9818	1.60E-02	1.60E-02	1.60E-02	1.60E-02	0.0290	
9.01E-03	1.41E-04	0.9861	0.9863	0.9863	0.9864	8.88E-03	8.89E-03	8.89E-03	8.89E-03	0.0540	
1.63E-03	2.55E-05	0.9941	0.9941	0.9941	0.9941	1.62E-03	1.62E-03	1.62E-03	1.62E-03	0.1260	
8.95E-04	1.40E-05	0.9956	0.9956	0.9956	0.9956	8.91E-04	8.91E-04	8.91E-04	8.91E-04	0.1520	
1.50E-04	2.34E-06	0.9982	0.9982	0.9982	0.9982	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	1.50E-04	0.2080	
7.49E-05	1.17E-05	0.9987	0.9987	0.9987	0.9987	7.48E-05	7.48E-05	7.48E-05	7.48E-05	0.2160	

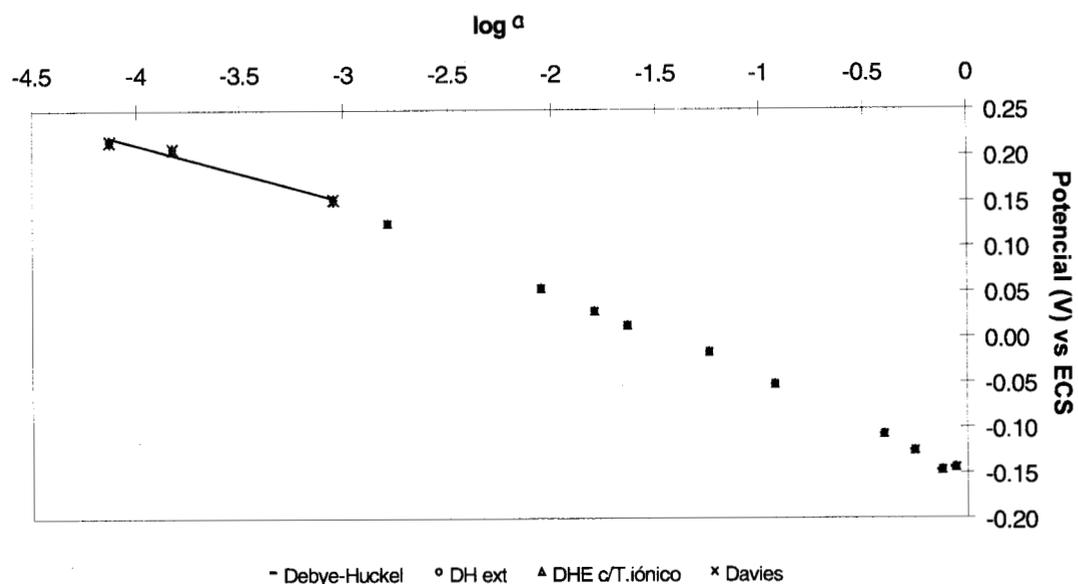


Fig. 18 Gráfica de Potencial vs logaritmo de la actividad obtenida para NH₃ y NH₄⁺ con la solución amortiguadora de NH₃/NH₄⁺.

Tabla C. Valores de correlación, ordenada al origen y pendiente calculados utilizando la ecuación de Davies, así como los coeficientes de selectividad para NH₃ y NH₄⁺.

SOLUCIÓN	R ²	ORDENADA AL ORIGEN (V) vs ESC	PENDIENTE (V/década)	K _{Ag+,i} ^{pot}	
				Δa=10 ⁻³ M	ΔE= 0.3743V
NH ₄ NO ₃	0.997	0.193 ± 0.001	-0.010 ± 0.000	**	**
NH ₄ OH	0.989	-0.059 ± 0.002	-0.057 ± 0.006	3.86x10 ⁻⁵	2.93x10 ⁻⁵
NH ₃ / NH ₄ ⁺	0.987	-0.035 ± 0.036	-0.062 ± 0.01	1.65x10 ⁻⁴	2.47x10 ⁻⁴

Los potenciales estándar que se tienen con la tabla anterior son:

$$E_T = E_o + E_R = 0.193 \pm 0.001 + 0.242 = 0.435 \pm 0.001 \text{ V vs EEH} \quad \{39\}$$

$$E_T = E_o + E_R = -0.059 \pm 0.002 + 0.242 = 0.183 \pm 0.002 \text{ V vs EEH} \quad \{40\}$$

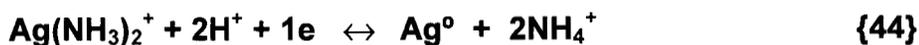
$$E_T = E_o + E_R = -0.035 \pm 0.036 + 0.242 = 0.207 \pm 0.036 \text{ V vs EEH} \quad \{41\}$$

para las soluciones de NH₄NO₃, NH₄OH y NH₃ / NH₄⁺ respectivamente.

Al igual que antes se suponen los equilibrios que se llevan a cabo en la superficie del electrodo. Para el NH_4^+ no se puede tener ninguna reacción con la plata, sin embargo está presente y da origen al NH_3 , de manera que:



La reacción total es:



El potencial de electrodo es:

$$\begin{aligned} E &= 0.7991 + 0.06(2*9.24) - 0.06(7.2) - 0.06(2*\text{pH}) + 0.06 \log [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = \\ &= 1.4759 - 0.12 \text{pH} + 0.12 \text{pNH}_3' \quad \{44'\} \end{aligned}$$

En el caso de la solución de NH_4OH



La reacción total es:



En la que el potencial resultante queda como:

$$E = 0.7991 - 0.06(7.2) + 0.06*2*\text{pNH}_3 = 0.3671 + 0.12 \text{pNH}_3' \quad \{46\}$$

En las ecuaciones 44' y 46 se puede ver que el potencial depende de la concentración de plata presente en la superficie, la cual se consideró

constante, pero se advierte que hay una variación en ella ya que los potenciales teórico y experimental no son semejantes. Además, como se puede observar en la ecuación 44', el potencial tiene la influencia del pH de la solución. Debido a lo anterior, se realizaron experimentos para observar este efecto sobre el potencial del electrodo.

V.3.6 Interferencia de los iones OH^- y NO_3^- .

Como se mencionó anteriormente se presupone que el ion OH^- tiene un efecto sobre el potencial del electrodo, generando así una interferencia para la determinación de la concentración de plata en solución. Una vez que se han realizado los estudios a los principales iones del baño de lixiviación, se procede a realizar mediciones para determinar el grado de interferencia que dan los iones de OH^- , por lo tanto se hacen mediciones de potencial a soluciones de NaOH y NaNO_3 , esta última con el fin de determinar si el ion Na^+ es causante o no de interferencia. Los potenciales obtenidos y los coeficientes de actividad calculados se muestran en las tablas 9 y 10.

Con los valores de las tablas se construyen las dos gráficas correspondientes de potencial contra logaritmo de la actividad del ion interferente. En las figuras 19 y 20 se muestran las curvas de calibración y se observa que, mientras que para la solución de NaNO_3 se tiene un comportamiento de muy poca variación en los valores de potencial para las diferentes actividades del ion Na^+ , en el caso de la solución de NaOH se ve una respuesta con un comportamiento bien definido que aumenta su pendiente conforme se tienen actividades mayores.

Al hacer la regresión lineal a los datos de las tablas 9 y 10 se tiene los parámetros de la tabla D.

Con el valor de la pendiente en el caso de la solución de NaNO_3 , se observa que ni los iones de Na^+ ni los de NO_3^- generan un cambio de potencial considerable. Sin embargo, no se puede asegurar lo mismo para la solución de NaOH ya que el cambio del potencial es mucho más importante. La pendiente de los valores es cercana a la pendiente nernstiana, sin embargo, el cálculo de los coeficientes de selectividad no es confiable.

Tabla 9. Valores de concentración, coeficientes de actividad, actividades y potencial obtenidos para las mediciones con la solución de NaNO_3 .

Concentración M	Fza. Iónica	Coeficientes de Actividad					Actividad					Potencial
		Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies			
1.0060	1.0060	0.3075	0.5550	0.5531	0.7853	0.3094	0.5583	0.5564	0.7900	0.2050		
0.8117	0.8117	0.3467	0.5728	0.5710	0.7578	0.2814	0.4650	0.4635	0.6151	0.2050		
0.6174	0.6174	0.3969	0.5961	0.5945	0.7375	0.2451	0.3680	0.3671	0.4553	0.2050		
0.4231	0.4231	0.4654	0.6291	0.6278	0.7279	0.1969	0.2662	0.2656	0.3080	0.2040		
0.2288	0.2288	0.5698	0.6835	0.6825	0.7396	0.1304	0.1564	0.1562	0.1692	0.2010		
0.0345	0.0345	0.8038	0.8318	0.8314	0.8416	0.0277	0.0287	0.0287	0.0290	0.2245		
0.0109	0.0109	0.8845	0.8948	0.8946	0.8981	9.64E-03	9.75E-03	9.75E-03	9.79E-03	0.2260		
6.00E-03	6.00E-03	0.9129	0.9189	0.9188	0.9208	5.48E-03	5.51E-03	5.51E-03	5.52E-03	0.2270		
1.09E-03	1.09E-03	0.9619	0.9631	0.9631	0.9635	1.05E-03	1.05E-03	1.05E-03	1.05E-03	0.2270		
5.96E-04	5.96E-04	0.9717	0.9724	0.9723	0.9725	5.79E-04	5.80E-04	5.79E-04	5.80E-04	0.2290		
1.00E-04	1.00E-04	0.9883	0.9884	0.9884	0.9885	9.88E-05	9.88E-05	9.88E-05	9.89E-05	0.2300		
5.00E-05	5.00E-05	0.9917	0.9918	0.9918	0.9918	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	0.2325		

Tabla 10. Valores de concentración, coeficientes de actividad, actividades y potencial obtenidos para las mediciones con la solución de NaOH.

Concentración M	Fza. Iónica	Coeficientes de Actividad					Actividad				Potencial
		Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies	Debye- Huckel	DH extendido	DHE c/T. Iónico	Davies		
0.0358	0.0358	0.8005	0.8294	0.8290	0.8396	0.0287	0.0297	0.0297	0.0301	0.1195	
0.0121	0.0121	0.8785	0.8899	0.8897	0.8936	0.0107	0.0108	0.0108	0.0108	0.1430	
0.0097	0.0097	0.8906	0.8999	0.8998	0.9029	0.0086	0.0087	0.0087	0.0088	0.1470	
0.0085	0.0085	0.8973	0.9056	0.9054	0.9082	0.0076	0.0077	0.0077	0.0077	0.1490	
0.0036	0.0036	0.9321	0.9358	0.9358	0.9370	0.0033	0.0033	0.0033	0.0033	0.1570	
0.0023	0.0023	0.9447	0.9472	0.9472	0.9480	0.0022	0.0022	0.0022	0.0022	0.1630	
0.0011	0.0011	0.9618	0.963	0.963	0.9633	1.06E-03	1.06E-03	1.06E-03	1.06E-03	0.1735	
8.48E-04	8.48E-04	0.9663	0.9673	0.9672	0.9675	8.19E-04	8.20E-04	8.20E-04	8.20E-04	0.1745	
5.99E-04	5.99E-04	0.9716	0.9723	0.9723	0.9725	5.82E-04	5.82E-04	5.82E-04	5.82E-04	0.1760	
3.49E-04	3.49E-04	0.9783	0.9787	0.9786	0.9788	3.42E-04	3.42E-04	3.42E-04	3.42E-04	0.1805	
9.99E-05	9.99E-05	0.9883	0.9884	0.9884	0.9885	9.87E-05	9.87E-05	9.87E-05	9.88E-05	0.1885	
5.00E-05	5.00E-05	0.9917	0.9918	0.9918	0.9918	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	4.96E-05	0.1895	

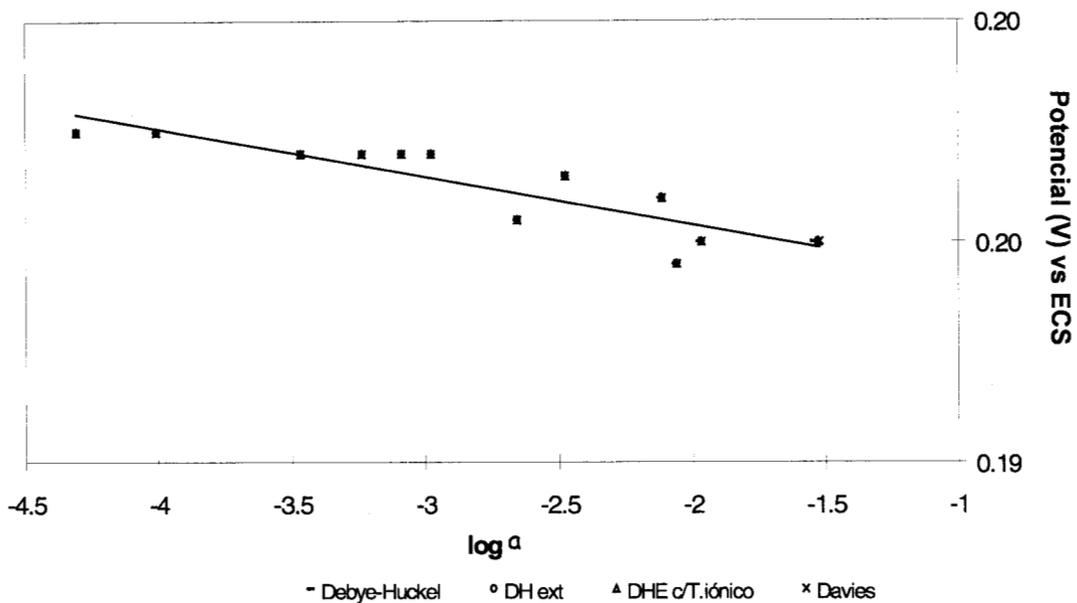


Fig. 19 Gráfica de Potencial vs logaritmo de la actividad obtenida para Na^+ con la solución de NaNO_3 .

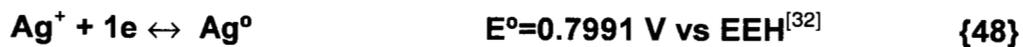
Tabla D. Valores de correlación, ordenada al origen, pendiente y coeficientes de selectividad calculados para NO_3^- y OH^- .

SOLUCIÓN	R^2	ORDENADA AL ORIGEN (V) vs ESC	PENDIENTE (V/década)	$K_{\text{Ag}^+, \text{i}}^{\text{pot}}$	
				$\Delta a = 10^{-3} \text{ M}$	$\Delta E = 0.3743 \text{ V}$
NaNO_3	0.882	0.193 ± 0.000	-0.001 ± 0.000	**	**
NaOH	0.999	0.059 ± 0.002	-0.051 ± 0.001	9.28×10^{-4}	2.94×10^{-4}

Para el cálculo del potencial estándar se utiliza la ecuación 22, de manera que se tiene:

$$E = E_o + E_R = 0.059 \pm 0.002 + 0.242 = 0.291 \pm 0.002 \text{ V} \quad \{47\}$$

Si planteamos los equilibrios que se llevan a cabo en la superficie del electrodo tenemos que:





$$K^{[33]} = 10^{6.3}$$

{49}

La reacción total es:



{50}

Al igual que con los sulfuros, el potencial del electrodo dependerá del pH y se escribe como sigue:

$$E = E^\circ + 0.06 \log \frac{\text{Ag}^0 \downarrow [\text{H}_2\text{O}]^{1/2}}{\text{Ag}_2\text{O}^{1/2} \downarrow [\text{H}^+]} \quad \{51\}$$

$$= 0.9881 - 0.06 \text{ pH} = 0.9881 - 0.06 (14) = 0.1481 \text{ V} \quad \{52\}$$

Como se puede observar (ecuación 52), hay una discrepancia entre este resultado y el obtenido en la ecuación 47, que podría ser el efecto de la variación de pH durante el experimento y, por lo tanto, de los diferentes procesos llevados a cabo en la superficie del electrodo.

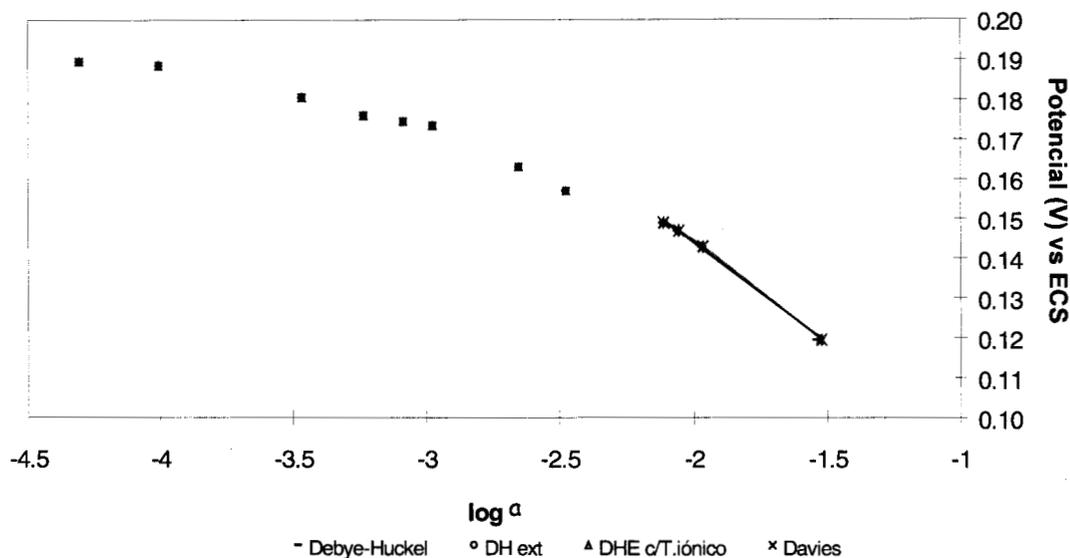


Fig. 20 Gráfica de Potencial vs logaritmo de la actividad obtenida para el ion OH⁻ con la solución de NaOH.

V.4 Conclusiones preliminares

- Se hizo el cálculo del coeficiente de selectividad para cada ion respecto a la plata y los resultados muestran que los iones evaluados en esta parte del trabajo no deben considerarse como una fuerte interferencia, ya que la variación en el potencial se encuentra en el orden de los milivolts. Sin embargo, puede haber un cambio muy fuerte si se hacen cálculos para coeficientes de selectividad en la determinación de sulfuros.
- La respuesta del electrodo depende en gran manera de si los iones presentes en la solución pueden o no tener una reacción electroquímica superficial, es decir, que exista un intercambio electrónico entre los iones presentes en la superficie del electrodo y los iones presentes en la interfase sólido – líquido.

VI SISTEMA DE ANÁLISIS POR INYECCIÓN EN FLUJO (FIA)

VI.1 Introducción

El análisis por inyección en flujo se basa principalmente en la inyección de una muestra líquida hacia una corriente de acarreador continuo de un líquido adecuado. Esta muestra inyectada forma una zona que cuando se transporta hacia un detector, este lee continuamente ya sea absorbancia, potencial u otro parámetro físico que cambiará continuamente como un resultado del paso de la muestra a través de la celda de flujo ^[13].

Como se mencionó en los capítulos anteriores, se pretende utilizar los electrodos selectivos acoplados a un sistema FIA. En este capítulo se analizará y caracterizará el sistema de FIA para la detección de plata en un baño de lixiviación no contaminante^[8] cuyos principales componentes son: cloruros, amonio y amoniaco.

El sistema de FIA puede adaptarse según las necesidades del analista. Sin embargo los principales componentes que un sistema simple de análisis por inyección en flujo debe tener son: la unidad de distribución del líquido, los tubos conductores del flujo, es decir, los tubos de conexión y de bombeo; el sistema de inyección, la forma de detección y de registro, así como (si el sistema lo requiere) una unidad de mezclado o de reacción.

VI.2 Componentes del sistema FIA

VI.2.1 Unidad de distribución del líquido

La unidad de distribución del líquido es un componente crítico del sistema. Sin embargo, ya que un sistema de FIA se opera normalmente a presiones menores de 10 psi, hay tres tipos de elementos de distribución del líquido que se utilizan: una botella presurizada, una bomba peristáltica y una bomba de jeringa; sin embargo la que tiene mayor aceptación es la bomba peristáltica porque puede producir un flujo moderado (a una velocidad mínima de 30 r.p.m.) aunque no libre de pulsaciones. Este tipo de bombas es el más

común y utilizado en FIA ^[10]. Consta de un tambor con una serie de rodillos, cuyo número y diámetro depende del modelo y sobre los cuales se comprimen los tubos flexibles, en cuyo interior circularán las disoluciones cuando los tubos sean comprimidos entre cada dos rodillos por el movimiento del tambor. Los impulsos de flujo serán mayores mientras más grande sea el diámetro de los rodillos. En la figura 21 se muestra un esquema de la situación del tambor en el cuerpo de la bomba.

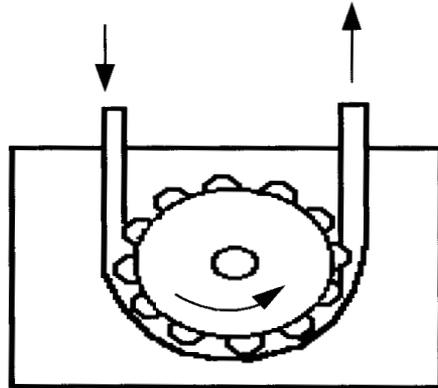


Fig. 21 Esquema de la relación existente entre los rodillos y los tubos de la bomba peristáltica.

Aún cuando no hay un método universal para reducir las pulsaciones en un sistema que usa una bomba peristáltica, la lubricación y el ajuste correcto de la tensión de los tubos son los principales medios para evitarlas.

VI.2.2 Tubos de conexión y de bombeo.

Otro componente importante del sistema FIA son los tubos de conexión y los de bombeo. Unos usados para conectar los contenedores del reactivo y el acarreador con el lado de aspiración de los tubos de bombeo, para conectar el lado de presión de los tubos de bombeo con el inyector y para conectar el detector con el contenedor de desechos. Los otros para conducir a la solución a su paso a través de la unidad de bombeo. Los primeros pueden ser de polipropileno, teflon (PTFE), policloruro de vinilo (PVC) o cualquier otro material inerte. Los más utilizados son los de PTFE.

Los tubos de bombeo se usan ya sea de PVC, silicón o cualquier otro material plástico relacionado. El material más comúnmente utilizado es el llamado Tygon, un material transparente tipo PVC. Estos tubos generalmente

tienen collares de color cuyos propósitos son servir como puntos de apoyo entre los arneses de la bomba y para identificar el diámetro interno y por lo tanto el flujo volumétrico. A este respecto no es lo mismo flujo volumétrico que velocidad de flujo. El flujo volumétrico puede permanecer constante, pero si se emplea un diámetro interno mayor conectado a un tubo de diámetro interno menor, la velocidad de flujo aumenta. Si esto sucede, se pueden observar pequeñas burbujas de aire, ya que la mayoría de líquidos contienen aire disuelto.

VI.2.3 Unidad de mezclado y/o reactor

Para la mayoría de las aplicaciones de FIA una unidad de mezclado y/o de reacción de la muestra y un reactivo es indispensable, esta unidad debe proporcionar un excelente mezclado de manera que se tenga reproducibilidad y se eviten las complicaciones o sorpresas.

Silfwerbrand-Lindh y cols.^[34], en un esfuerzo por optimizar la mezcla de reactivos alcohólicos y muestras acuosas, investigaron diferentes diseños de mezcladores (fig. 22) de los cuales hubo dos que dieron los mejores resultados, una combinación de un tubo Solvaflex relleno con pequeñas piezas de tubo de PTFE (fig.22b), y un tubo de PTFE (de 0.5 mm de diám. Int. y 2 m de long.), firmemente enrollado en un tubo de 2 mm de diámetro externo (fig. 22f).

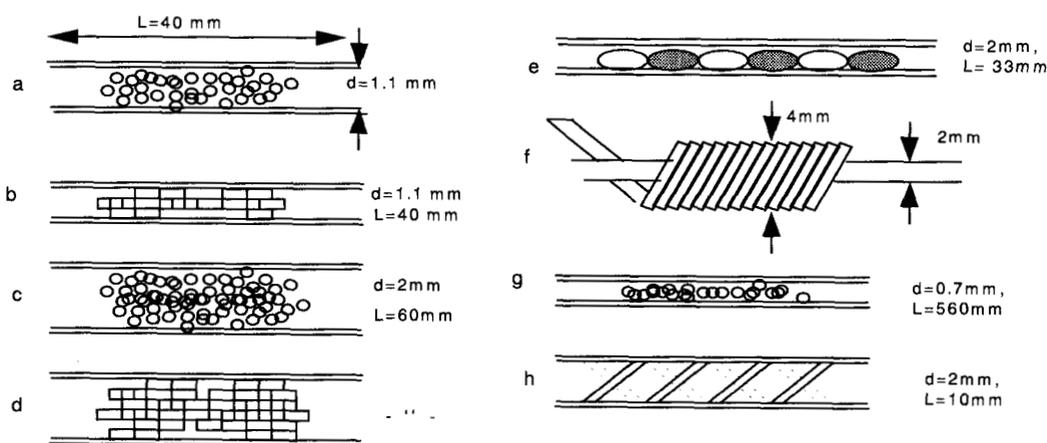


Fig. 22 Diseños de mezcladores para optimizar la mezcla de reactivos alcohólicos y muestras acuosas a) tubo Solvaflex con perlas de vidrio (0.5 mm); b) tubo Solvaflex con pequeñas piezas de tubo de PTFE (0.5mm); c) tubo de PTFE con perlas de vidrio (0.5mm); d) tubo de PTFE lleno con pequeñas piezas de tubo de PTFE; e) tubo de PTFE con una hélice de metal insertada; f) tubo de PTFE enrollado firmemente (0.5mm d.i.); g) tubo de PTFE lleno con una sola hilera de perlas de vidrio (0.5mm); h) agitador magnético, tubo de PTFE con 6 piezas de alambre de hierro.

VI.2.4 Inyector

Otro componente necesario y de gran interés es el inyector, con el cual se obtienen volúmenes de muestra reproducibles. Desde el punto de vista funcional hay dos tipos de inyectores, de válvula rotatoria y de jeringa. El diseño de inyector de válvula rotatoria es comúnmente usado en cromatografía y es el inyector predominante en FIA. En este trabajo se utiliza un inyector de válvula rotatoria de seis vías, aun cuando existen otros. Este inyector consta de tres orificios de entrada y tres de salida; puede adquirir dos posiciones (como se observa en la figura 23): en la posición de llenado la muestra entra en la válvula por el orificio 2 llenando el bucle (orificios 1 y 4) y saliendo continuamente por el orificio de desecho (orificio 3); en tanto la corriente portadora entra en la válvula por el orificio 6 saliendo hacia el reactor por el 5. En la posición de vaciado el orificio 6 de entrada de acarreador en la válvula conecta internamente por el 1 arrastrando el bolo de muestra a través de 4 y 5 hacia el detector, mientras la muestra penetra en la válvula por el 2 saliendo por el 3 hacia el desecho. La figura 23 da una perspectiva de la disposición de estos orificios en el cuerpo de la válvula.

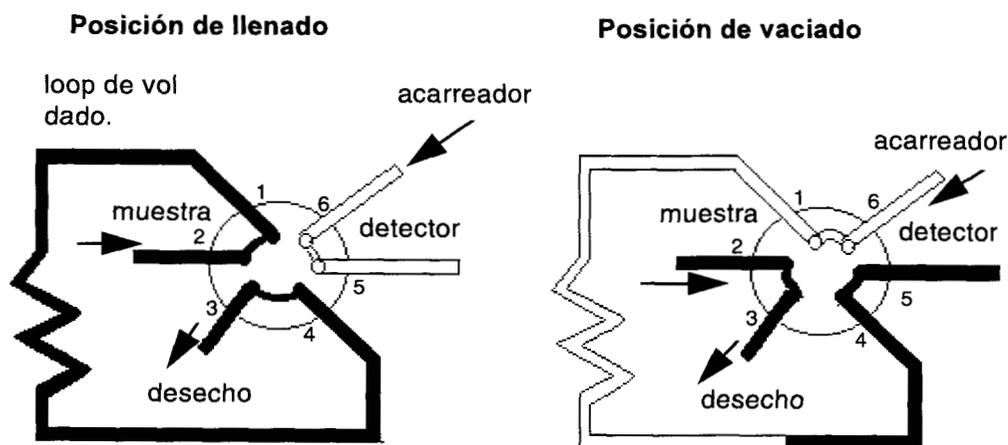


Figura 23. Esquema de funcionamiento de una válvula rotatoria de seis vías en el que se muestran las posiciones de llenado y vaciado de la muestra.

VI.2.5 Detector

Para finalizar con los principales componentes del sistema falta mencionar el detector, el cual puede ser desde un espectrofotómetro, un electrodo selectivo de iones o un par de alambres de platino. Todo dependerá del objetivo del estudio que se lleve a cabo.

Típicamente hablando al pasar la muestra por el detector, la respuesta observada tendrá la forma de un pico como se ve en la figura 24, donde se tiene una línea base de la señal de respuesta mientras que no se inyecta muestra, el aumento de la misma como resultado de la inyección y nuevamente el retorno a la línea base.

Mientras que para la cromatografía el área del pico es lo más importante porque significa la cuantificación de la respuesta del detector, algunos detectores electroquímicos (como los electrodos selectivos de iones) producen señales que se correlacionan con el logaritmo de la concentración del analito, por lo tanto la relación entre área de pico y concentración de analito se vuelve muy compleja^[13]. En tal caso se prefiere la evaluación de la altura de pico. Así que cuando es menos ancho y más alto el pico, se habla de un detector muy sensible y confiable.

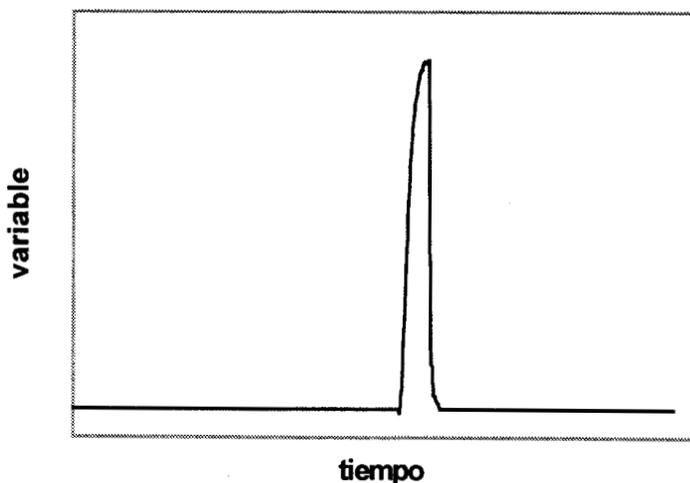


Fig. 24 Respuesta típica de un sistema de inyección de flujo.

La detección electroquímica se basa en el transporte de una especie electroactiva hacia la superficie del sensor. El detector responde *solamente a las especies que están presentes en la absoluta vecindad de la superficie del sensor* ^[13]. Así que estas especies deben ser representativas de cada porción de la solución del analito que pasa por el sensor. Como una consecuencia, el diseño de la celda del detector y de la hidrodinámica del sistema se vuelve más crítica para los detectores electroquímicos que para los detectores fotométricos.

Las condiciones normales de operación en FIA originan una mezcla incompleta del “trozo” de muestra inyectada con el flujo acarreador. Esta mezcla tiene dos aspectos que son característicos: a) es variable con el tiempo, y por lo tanto es distinta en diferentes puntos del sistema FIA; y b) esta mezcla debe ser muy reproducible, lo que significa que cuando se inyecte el mismo volumen de muestra en el sistema cada vez, el grado de mezclado debe ser el mismo en cada uno de los distintos puntos.

VI.3 Velocidad de flujo y características del mismo

Como se puede ver la velocidad del fluido en el sistema es muy importante, ya que un fluido con una velocidad instantánea variando rápidamente tanto en magnitud como en dirección dará como resultado mucha inestabilidad en las mediciones del sistema de FIA.

Reynolds estudió las condiciones para las cuales un cambio en el flujo total del sistema genera diversos tipos perfiles de velocidad ^[35]. Al respecto, consideró dos tipos de perfiles que se desarrollan gradualmente con la distancia a lo largo del tubo y correlacionó la velocidad del fluido con las propiedades de la solución y la geometría del sistema. Dichos perfiles son: a) el flujo laminar que se define como aquél en el que las líneas hidrodinámicas se mantienen bien definidas unas de otras en toda su longitud, y b) el flujo turbulento en el que se generan variaciones en la zona inicial de inestabilidad extendiéndose por todo el fluido, lo cual se resume en una perturbación al patrón general de flujo. De manera que, la velocidad crítica para la que el flujo pasa de laminar a turbulento depende de cuatro variables: el diámetro del tubo, la viscosidad, la densidad y la velocidad del líquido. Dichas variables pueden

combinarse formando un número adimensional que se conoce como **Número de Reynolds (Re)** y es el que relaciona las fuerzas viscosas entre las fuerzas convectivas del sistema^[36]. Dicho grupo de variables se puede escribir en forma de ecuación adimensional como:

$$\text{Re} = D v \rho / \mu \quad \{52\}$$

Donde **D** es el diámetro del tubo, **v**, ρ y μ son la velocidad, densidad y la viscosidad del fluido, respectivamente. Sin embargo, el parámetro que se puede conocer fácilmente es el flujo volumétrico, de manera que, poniendo la velocidad en términos del flujo volumétrico ($v = Q/A$), y el área en función del diámetro ($A = \pi D^2/4$) el número de Reynolds queda expresado como:

$$\text{Re} = 4 Q / D \pi \nu \quad \{52'\}$$

En la que **Q** es el flujo volumétrico del sistema, **D** es el diámetro del tubo, y ν es la viscosidad cinemática del fluido que se define como la relación entre la viscosidad dinámica (μ) y la densidad del fluido (ρ) y tiene unidades de $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$, (para electrolitos acuosos diluidos ν es del orden de $10^{-6} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$)^[31]. El valor obtenido en la ecuación es independiente de las unidades utilizadas, siempre y cuando sean consistentes.

Observaciones adicionales han demostrado que la transición de flujo laminar a turbulento ocurre en realidad para un amplio intervalo de números de Reynolds. Para **Re** inferiores a 2100 se encuentra siempre flujo laminar, pero este puede persistir hasta **Re** de varios millares dependiendo de las condiciones de la entrada del tubo. En condiciones ordinarias de flujo se considera que es turbulento para **Re** superiores a 4000. Entre 2100 y 4000 existe una región de transición, donde el tipo de flujo puede ser tanto laminar como turbulento, dependiendo de las condiciones de entrada del tubo y la distancia a dicha entrada además de la rugosidad del mismo^[36].

La existencia de un régimen de flujo laminar proporciona ventajas muy importantes al sistema, entre ellas se puede contar que la zona o “trozo” está bien definido, un pequeño consumo de reactivo y los caudales reducidos.

Los fundamentos físicos de FIA están relacionados con la “dispersión” de la muestra, que se define como la dilución sufrida por un volumen de muestra inyectado en el flujo de un sistema determinado. Esta se caracteriza por el perfil de concentración que en un momento dado adquiere el “trozo” o bolo intercalado en un lugar determinado del sistema sin interrumpir el flujo. La señal gráfica obtenida o fiagrama es una representación de la dispersión del sistema en la celda del detector.

La dispersión global del sistema se puede considerar como la suma de las dispersiones originadas en las tres partes más importantes del sistema FIA. La dispersión generada por el tipo de transporte siendo ésta la contribución más importante a la dispersión global e incluye la geometría del reactor y del caudal establecido. La dispersión generada tanto por el volumen de muestra, como por los aspectos geométricos del sistema de inyección. Y por último la contribución a la dilución provocada por la geometría de la celda de flujo: su forma y sus dimensiones.

Respecto a la contribución debida al tipo de transporte, se tiene una dispersión en la muestra que puede ser provocada por, al menos, dos mecanismos presentes en el sistema: 1) el transporte por convección que se desarrolla originándose un perfil parabólico de velocidades: las moléculas en las paredes del tubo tienen una velocidad lineal de 0 mientras que las moléculas que están al centro tienen una velocidad doble de la velocidad media. 2) el transporte difusional que se da debido a la existencia de gradientes de concentración en diferentes momentos del transporte anterior. Dentro de éste existen dos posibilidades: a) la difusión axial debida a gradientes de concentración horizontales y b) la difusión radial debida a diferencias de concentración entre dos puntos situados perpendicularmente a la dirección del flujo. La contribución de la difusión radial a la dispersión es mucho más importante que la de la difusión axial. En la figura 25 se esquematizan las dos situaciones de transporte en tubos cerrados.

La señal de respuesta obtenida en el sistema dependerá del tipo de transporte predominante en el mismo. Así, cuando se tiene un transporte por convección, la señal mostrará un pico que llega de manera inmediata al máximo para después caer lentamente. En el transporte por convección – difusión se observa un aumento rápido, pero no inmediato, en la señal y la

caída a la línea base se hace lentamente. Finalmente, cuando se tiene el transporte controlado por la difusión, la señal alcanzada tendrá una forma de campana de Gauss. En la figura 26 se muestran las distintas situaciones de transporte y los tipos de respuesta o “fiagramas” que se producen.

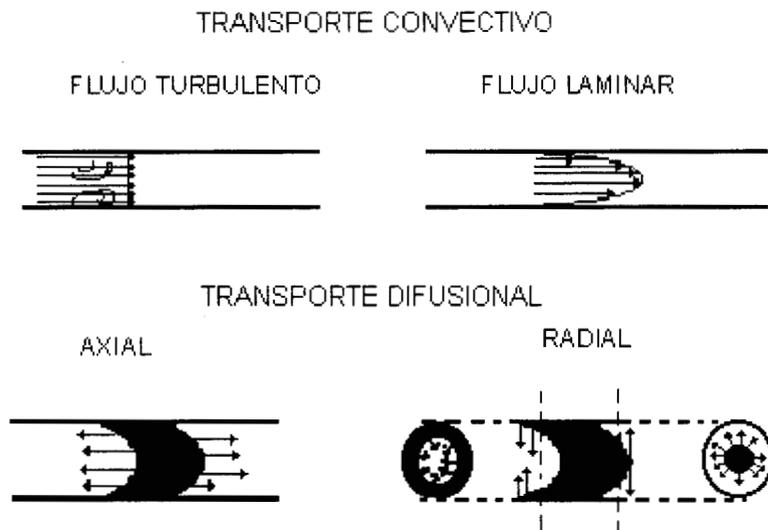


Fig. 25. Tipos generales de transporte en tubos cerrados.

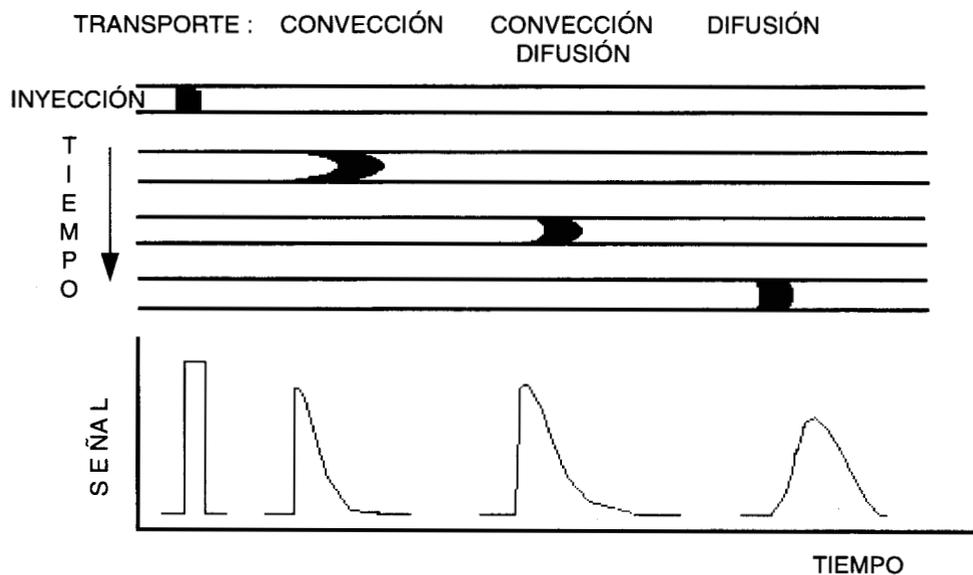


Fig. 26. Situaciones generales en función del tiempo que se producen cuando se inyecta una muestra en el sistema de FIA. Se indica el tipo de transporte, así como el fiagrama correspondiente si se realiza la detección en cada circunstancia.

De lo anterior se puede ver que los dos parámetros más importantes del fiagrama que hay que controlar en cada sistema, aparte de la hidrodinámica, son la altura de pico y el tiempo de retorno a la línea base ya que son los que

definen dos aspectos decisivos para el método analítico: la sensibilidad y la capacidad o velocidad de muestreo.

En esta parte del trabajo se van a establecer las relaciones entre el conjunto de parámetros experimentales de los montajes FIA y las características del fiagrama, que en definitiva definen la dispersión en el momento más importante desde el punto de vista práctico, que es cuando la muestra pasa por el detector.

VI.4 Procedimiento experimental

VI.4.1 Elementos utilizados:

En el montaje del sistema FIA, en este trabajo, se utilizan los siguientes elementos:

- Para la propulsión del líquido se usa una bomba peristáltica de ocho canales marca ISMATEK que puede dar de 0 a 999 revoluciones por minuto.
- Tubos de Tygon para bombeo de $0.8 \text{ cm}^3\text{m}^{-1}$ (0.101 cm de diámetro int.) y $0.6 \text{ cm}^3\text{m}^{-1}$ (0.087 cm de diámetro int.) y tubos de PTFE de 0.5mm de diámetro interno para las conexiones.
- Un reactor de serpentín como el mostrado en la figura 22f. El tubo enrollado es del mismo diámetro que el tubo acarreador, es decir, 0.5 mm. El diámetro total que se logra al enrollar el tubo es de 1.3 cm.
- Una válvula de inyección de seis vías, cuyo funcionamiento fue descrito anteriormente.
- Para la detección se utiliza un electrodo selectivo de Ag_2S y un electrodo de referencia de Ag/AgCl .
- En la lectura y registro de los datos se utiliza un multímetro Phillips modelo PM2525 conectado a una PC por medio de una interfase.

VI.4.2 Determinación del tipo de flujo en el sistema FIA

Como primer paso se realiza la caracterización del flujo del sistema utilizando los dos primeros elementos antes mencionados. Para determinar el flujo volumétrico a diferentes velocidades de la bomba se observa el tiempo

utilizado para llenar un matraz volumétrico de 10 ml. Los resultados obtenidos se grafican en función de la velocidad de la bomba obteniéndose la figura 27. En ella se puede observar que la correlación lineal en los dos casos es bastante alta.

Utilizando los datos del flujo volumétrico se puede calcular el número de Reynolds con la ecuación 52, y con ello determinar si el intervalo en el cual trabaja la bomba peristáltica se encuentra dentro del régimen laminar necesario para el sistema FIA. En la tabla 11 se muestran los valores de flujo volumétrico y número de Reynolds obtenidos en cada velocidad de bombeo para los dos diámetros manejados.

Tabla 11. Resultados obtenidos para el cálculo de Reynolds a diferentes velocidades de bombeo.

Velocidad de la bomba (r.p.m.)	0.087 cm D.I.	Re	0.101 cm D.I.	Re
	Flujo vol ($\mu\text{L/s}$)		Flujo vol ($\mu\text{L/s}$)	
10	0.8480	1.2410	1.2320	1.5531
50	4.3535	6.3713	6.3291	7.9787
80	7.1327	10.4386	10.1215	12.7594
100	8.8496	12.9513	12.6582	15.9574
150	13.3333	19.5132	18.9036	23.8305
200	17.7620	25.9946	25.1889	31.7540
250	22.2222	32.5221	31.3480	39.5183
300	26.3852	38.6146	37.5940	47.3922
350	30.1205	44.0811	43.8596	55.2909
400	33.4448	48.9463	50.2513	63.3484
450	38.9105	56.9453	55.8659	70.4264
500	43.2900	63.3547	62.1118	78.3002
550	48.3092	70.7002	68.0272	85.7574
600	52.3560	76.6227	74.0741	93.3802
650	57.1429	83.6282	80.0000	100.8507
700	61.3497	89.7849	88.4956	111.5605
750	65.7895	96.2825	92.5926	116.7253
800	69.9301	102.3422	97.0874	122.3916
850	72.4638	106.0503	103.0928	129.9622
900	75.1880	110.0371	108.6957	137.0253
950	80.0000	117.0795	116.2791	146.5853
990	84.7458	124.0249	121.9512	153.7358

Como se puede observar, todas las velocidades de bombeo caen dentro del intervalo que se maneja para un flujo laminar, con esto se puede decidir que 80 r.p.m. es la velocidad apropiada para realizar los experimentos, ello es debido a que así se tiene un flujo volumétrico de 7.13 y 10.12 $\mu\text{L/s}$, lo cual reduce el gasto de reactivos y se pueden obtener muy buenos resultados.

La velocidad media que se calculó para los flujos antes mencionados es de 1.19 y 1.26 cm s⁻¹, con lo que la distancia que haya entre la válvula de inyección y el detector será la que determine el tiempo adicional al tiempo de respuesta del electrodo.

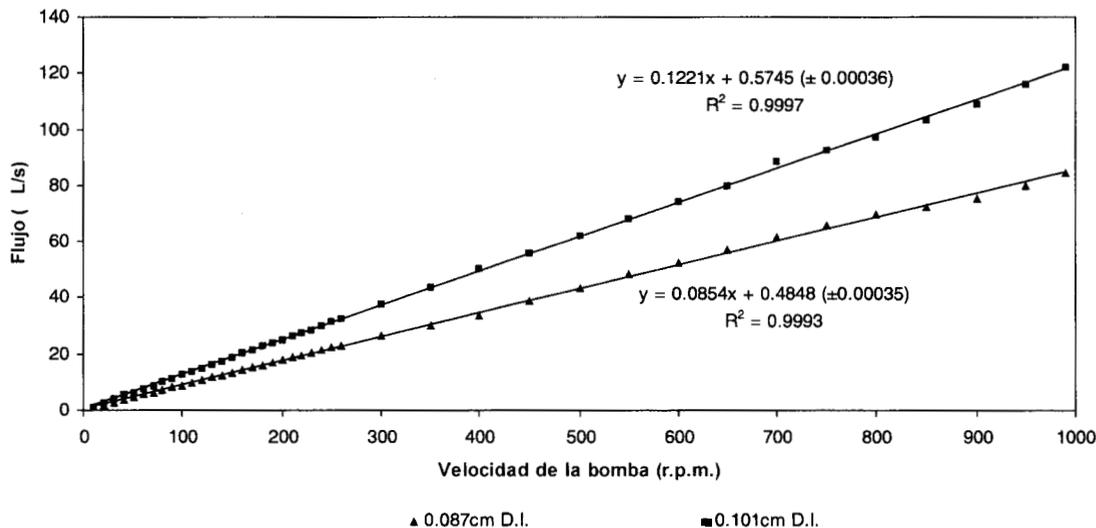


Fig.27. Curva de calibración obtenida con el flujo volumétrico a diferentes velocidades de bombeo en la bomba peristáltica del sistema FIA.

VI.5 Sistema de flujo para la determinación de plata(I) en solución

Una vez que se tiene una velocidad de bombeo se procede a optimizar el sistema determinando las condiciones en las cuales se dan las mejores características del diagrama. Con este fin, se propone utilizar el sistema de la figura 28, donde se bombean: el agua que funge como acarreador y la muestra que se conduce hacia la válvula de inyección.

En el momento de la inyección la solución muestra pasa por el electrodo selectivo llegando finalmente al electrodo de referencia de Ag/AgCl, esto genera una diferencia de potenciales que se lee en el potenciómetro y éste la manda hacia la computadora, la cual se encarga de registrar los datos del proceso. Como detector se utilizó el electrodo cilíndrico descrito en el capítulo IV de este trabajo.

Para observar el comportamiento del sistema y la reproducibilidad del mismo, se hacen dos inyecciones de las diferentes soluciones de Ag^+ . Los resultados que se obtienen son una línea base muy inestable y muy poca reproducibilidad en las alturas de los picos.

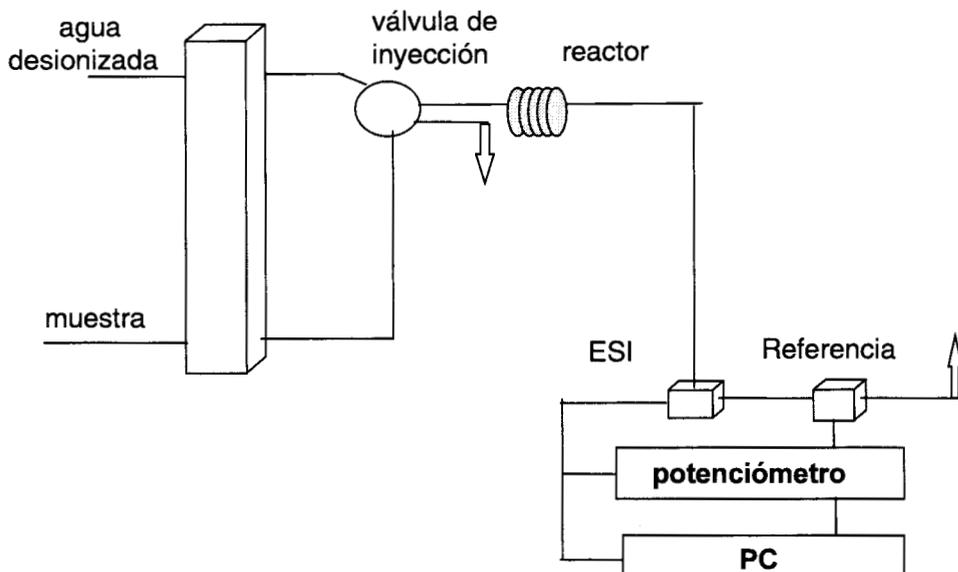


Fig. 28. Arreglo de FIA propuesto.

Las posibles causas de la inestabilidad en la línea base se atribuyen a la solución acarreadora, debido a que mientras no hay paso de muestra, la superficie del electrodo se encuentra en contacto con el agua desionizada, al casi no haber iones hay variación en la respuesta del electrodo y siendo éste un detector electroquímico se necesita que exista un transporte de carga, lo cual es muy difícil en estas condiciones. De manera que se propone cambiar el agua por una solución amortiguadora que proporcione los iones para el transporte de carga en la vecindad de la superficie del electrodo. Como se mencionó anteriormente, el propósito del proyecto es utilizar los electrodos selectivos en condiciones de interferencia de iones, y para ello se propuso utilizar la solución de un baño de lixiviación en medios amoniacales. Por lo tanto se sugiere que la solución amortiguadora que se utilice sea una mezcla de amonio y amoniaco con una concentración total igual a la del baño de lixiviación, es decir, 1.5 M, aunque quedó sin definirse aún el pH.

Por el otro lado, la falta de reproducibilidad de los picos se atribuye a la configuración del electrodo, ya que al pasar la solución en forma tangencial al mismo existe un acumulamiento en los alrededores, lo que resulta en lecturas

de potencial un poco desordenadas e inestables. Debido a lo anterior se hace necesario cambiar la forma del electrodo hacia una que permita el flujo de la solución y a la vez evite la acumulación de la plata. De esta manera, se parte de los diseños de electrodos propuestos en trabajos anteriores ^[21, 22] para sistemas de flujo.

La metodología en la preparación de la matriz sensora es la misma que se describe en el capítulo IV. Los elementos utilizados son: el mismo tipo de conector que en los electrodos cilíndricos y un anillo de metacrilato perforado en uno de sus lados. El conector se introduce en la perforación del anillo de metacrilato y éste se rellena con la mezcla de la matriz sensora. El arreglo se pone a secar en la estufa durante 24 horas y finalmente se realiza una perforación de 0.7 mm de diámetro en el centro del electrodo. La figura 29 muestra el proceso para la construcción del electrodo tubular.

Al observar los datos obtenidos con los cambios propuestos se advierte que el tiempo de respuesta es muy alto, los picos resultantes tienen muy poca reproducibilidad y un alto tiempo de retorno a la línea base (de aproximadamente 10 minutos). Lo anterior es el resultado de que en el inicio se tiene la solución de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ pasando por el electrodo, y cuando se inyecta la muestra (que no tiene los iones de la solución acarreadora) se produce un perfil de concentraciones al principio y al final del “trozo”, lo cual da lugar a un largo tiempo de respuesta y también de retorno a la base.



Fig. 29. Construcción del electrodo tubular diseñado para el sistema FIA.

Como siguiente paso, se utiliza la misma solución acarreadora para mezclar la muestra, con lo que el cambio que ve la superficie del electrodo ya no es tan drástico. Para ello se tiene que proponer una nueva configuración

del sistema, que se muestra en la figura 30, en donde hay tres corrientes de bombeo, de las cuales dos contienen a la solución amortiguadora y la tercera corresponde a la muestra. Una de las dos corrientes se mezcla con la muestra y se hace pasar por el reactor de serpentín de donde sale hacia la válvula de inyección.

Con esta configuración del sistema se pueden hacer determinaciones sencillas como lo son el tiempo de respuesta y el tipo de transporte que se tiene en el arreglo FIA.

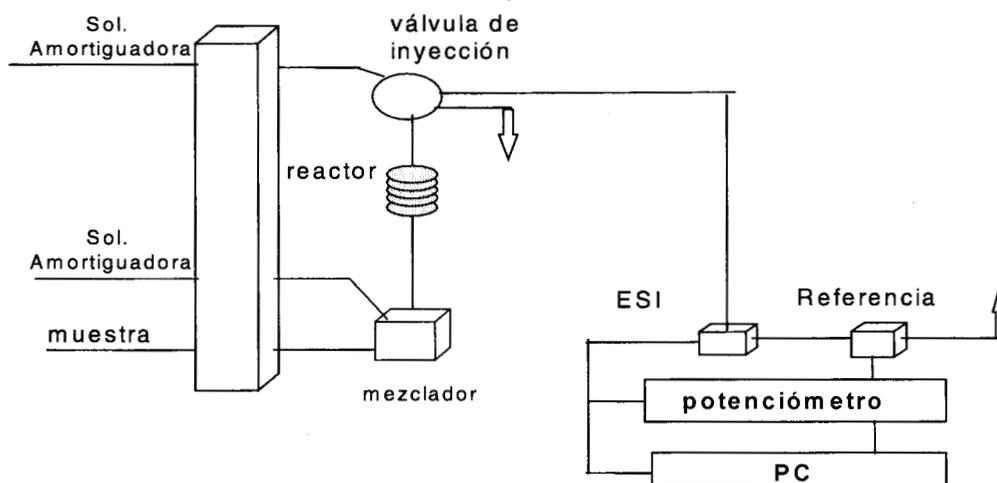


Fig. 30. Esquema del arreglo FIA utilizado.

VI.5.1 Determinación del tiempo de respuesta del electrodo

El tiempo de respuesta práctico, τ_{90} , fue definido por la IUPAC como el tiempo durante el cual el potencial de respuesta del ESI cambia de un valor E_1 a un valor de $E_1 + 0.9(E_2 - E_1)^{[10]}$, esto es, el tiempo durante el cual el potencial del ESI cambia en un 90 % del cambio total de E_1 a E_2 .

Para determinar el tiempo de respuesta del electrodo se hace una inyección de una solución de concentración igual a $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ y se observa el cambio de potencial máximo. Este cambio es de 174.5 mV y el tiempo total gastado para alcanzar este valor es de 35 segundos. Al repetir la inyección se encuentran que los picos obtenidos son muy reproducibles y los valores máximos están en $174 \pm 2 \text{ mV}$, por lo tanto el cálculo será válido en todos los casos. El potencial alcanza el 90 % del cambio máximo en 12 segundos, de manera que se toma este valor como el tiempo de respuesta práctico, τ_{90} . En

la figura 31 se muestra el pico obtenido al graficar la diferencia de potenciales contra el tiempo y se marcan el tiempo total del cambio y el tiempo de respuesta práctico.

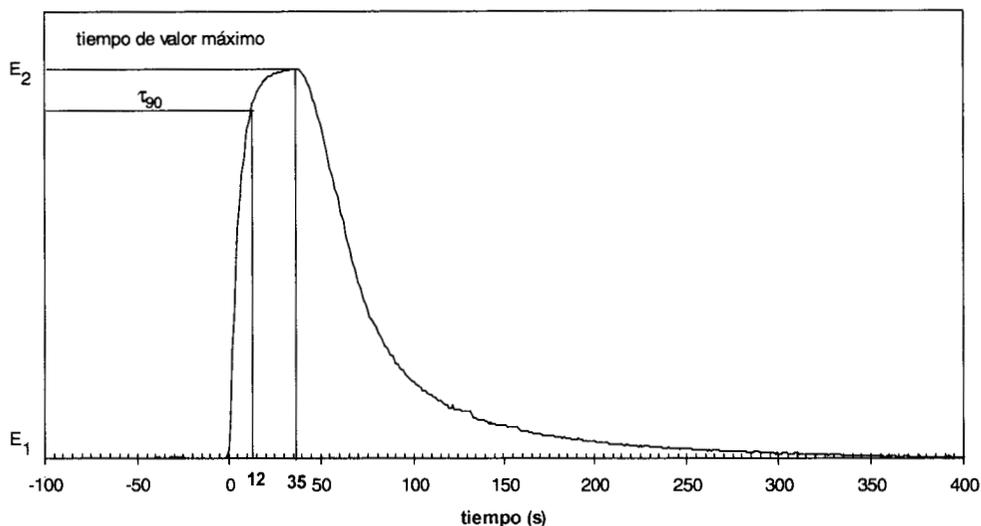


Fig. 31. Gráfico del tiempo de respuesta del electrodo tubular en el sistema FIA.

VI.5.2 Determinación del tipo de transporte en el sistema FIA

Con el fin de caracterizar el tipo de transporte que se tiene en el sistema, en función de la señal producida, se realizaron dos inyecciones de una solución 1×10^{-3} M de plata. La forma del diagrama obtenido se muestra en la figura 32; de aquí se puede decir que, si se comparan ambos picos con la figura 26, el tipo de transporte que tenemos en el sistema diseñado de FIA es por convección - difusión.

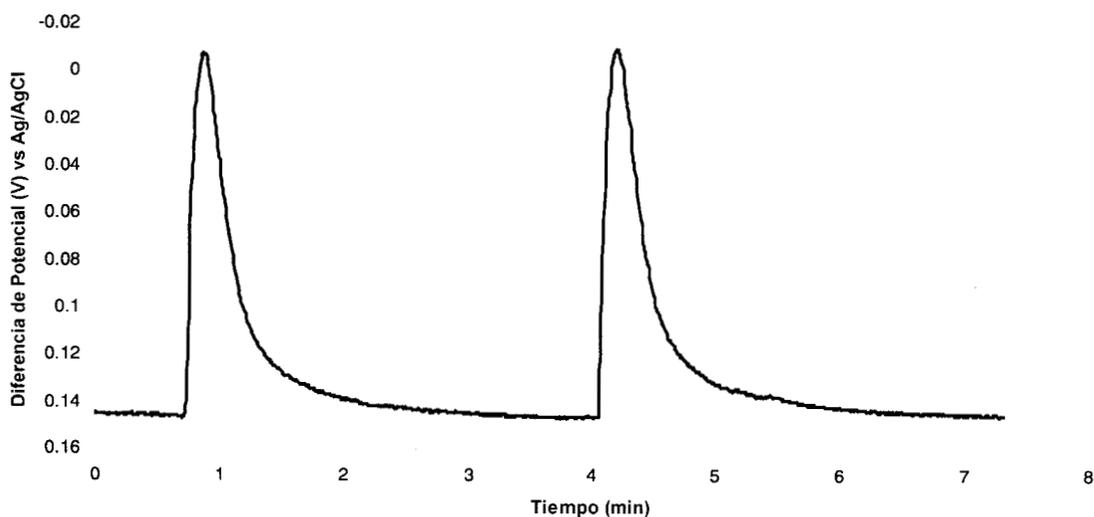


Fig. 32. Picos obtenidos a realizar dos inyecciones de una solución 1×10^{-3} M de plata

VI.5.3 Determinación del tiempo de residencia promedio en el detector

Uno de los factores importantes que se deben caracterizar en el sistema de FIA, es el tiempo de residencia promedio (T) en el detector, que es el tiempo gastado entre la inyección de la muestra y el pico máximo. El cual dependerá, para el caso en estudio, del volumen del detector (V_r) y el flujo volumétrico (Q):

$$T = V_r / Q = \pi(d/2)^2 L / Q \quad \{53\}$$

Los parámetros experimentales son:

d del tubo= 0.07 cm

L = 30cm

Q = 0.0057 cm³ s⁻¹

de manera que:

$$T = \pi (0.07/2)^2 30 / 0.0057 = 20.1 \text{ s}$$

Cuando se tiene un sistema de FIA bien diseñado, el tiempo de residencia promedio está en el intervalo de 5 – 20 s y el tiempo de respuesta es extremadamente rápido, con lo cual se tienen ciclos de muestreo de menos de 30 s, y el número de muestras que pueden ser analizadas se incrementa.

Partiendo de estos resultados, se puede iniciar una optimización del diagrama en las condiciones del sistema FIA. Para llevar a cabo el estudio se variaron los parámetros más importantes del sistema, como son el pH de la solución acarreadora, el volumen de inyección y la longitud del reactor.

VI.6 Optimización del sistema de FIA

Como se mencionó antes, la dispersión de una muestra insertada en el flujo en el momento de la detección viene definida por la situación y la banda del diagrama. Por ello, los parámetros que caracterizan la señal transitoria serán los que se utilicen para definir a la dispersión de manera práctica.

VI.6.1 Variación del pH de la solución acarreadora

Lo primero es ver la respuesta del sistema al variar la composición química de la solución acarreadora. Es decir, se está utilizando una solución amortiguadora de concentración total de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ 1.5 M debido a que esta es la concentración total del baño de lixiviación. Por lo tanto se cambia el pH de la solución variándolo desde 6 hasta 10. Al realizar las mediciones se observa que la altura del pico se va incrementando con el pH pero también el tiempo que tarda en regresar la diferencia de potenciales a la línea base. En la figura 33 se observan los picos obtenidos cuando se inyecta una solución de Ag^+ 10^{-3} M (no se muestra el tiempo completo de estabilización ya que para algunas soluciones era demasiado grande, así que solo se presentan los primeros 5 minutos después de la inyección). En ella se puede ver que aún cuando se tiene una máxima altura de pico utilizando una solución acarreadora de pH 7, el tiempo en que se regresa a la línea base es extremadamente largo, con lo cual los tiempos de muestreo aumentan y la cantidad de muestras que se podrían analizar se reduce. Cabe mencionar que se hacen dos inyecciones de cada solución, aunque sólo se presente el pico correspondiente a una de ellas debido a que hay reproducibilidad en los valores obtenidos.

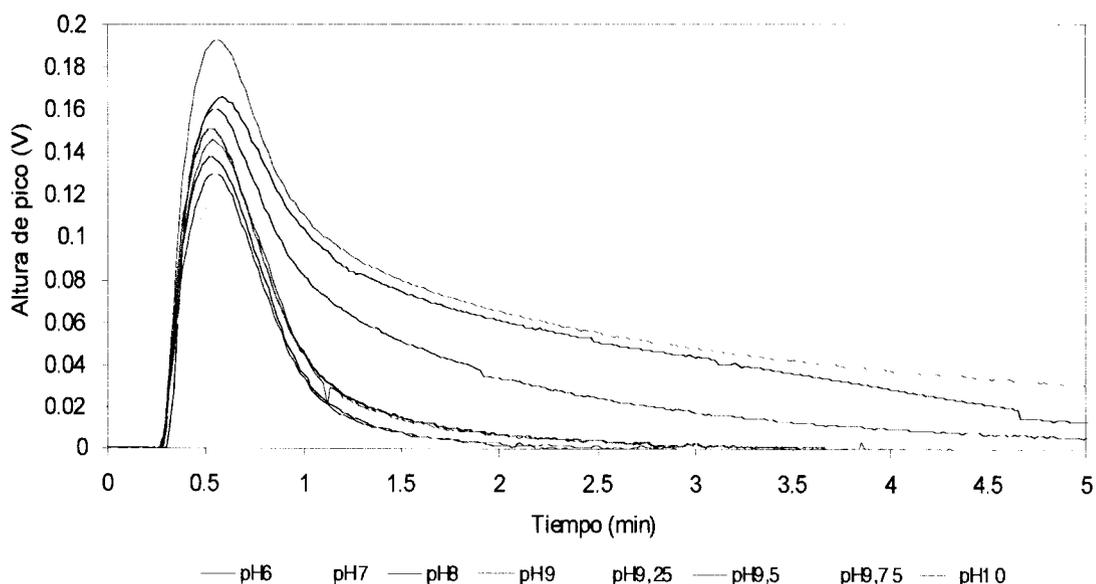


Fig. 33. Diagramas obtenidos con la inyección de una solución de Ag^+ 10^{-3} M variando el pH de la solución acarreadora, en un tubo de 0.7 mm de diámetro interno y a una velocidad de la bomba de 80 r.p.m.

Al graficar la diferencia de potenciales (altura de pico) contra pH se obtiene la figura 34. En ella se puede observar que la máxima sensibilidad se encuentra a un pH de 7, sin embargo la respuesta del electrodo es bastante lenta, lo mismo sucede con las soluciones de pH 6 y 8 en donde se tienen tiempos de retorno demasiado grandes (más de 5 minutos). Sin embargo en la solución de pH 9 se tiene una altura de pico aceptable y un tiempo de retorno a la línea base de 3 minutos, además de una reproducibilidad mayor que en las otras soluciones, es por ello que se toma como valor óptimo el pH de 9.

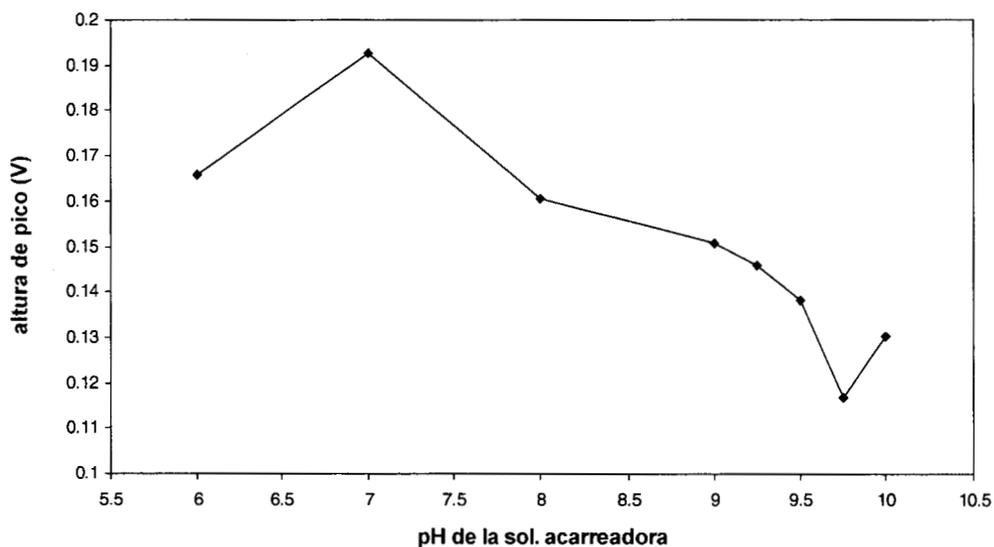


Fig.34. Curva obtenida al variar el pH de la solución amortiguadora.

VI.6.2 Variación de la longitud del reactor

Una vez que se tiene el pH que da mejores resultados, se varía la longitud del reactor de 50 hasta 300 cm y de nuevo se hacen dos inyecciones de la solución de 1×10^{-3} M. De igual forma que antes se obtienen los diagramas que se muestran en la figura 35. En ella se observa que para el sistema que se está trabajando no es muy significativo el cambio de la longitud del reactor, ya que todos los picos tienen casi la misma altura y el tiempo de retorno a la línea base es prácticamente el mismo en todos los casos.

Al graficar la altura de pico contra la longitud del reactor, en la figura 36, se ve un aumento conforme aumenta la longitud del reactor hasta llegar a un máximo en 150 cm y luego decrece para volver a aumentar, sin embargo el valor más alto es el que se obtiene en 150 cm.

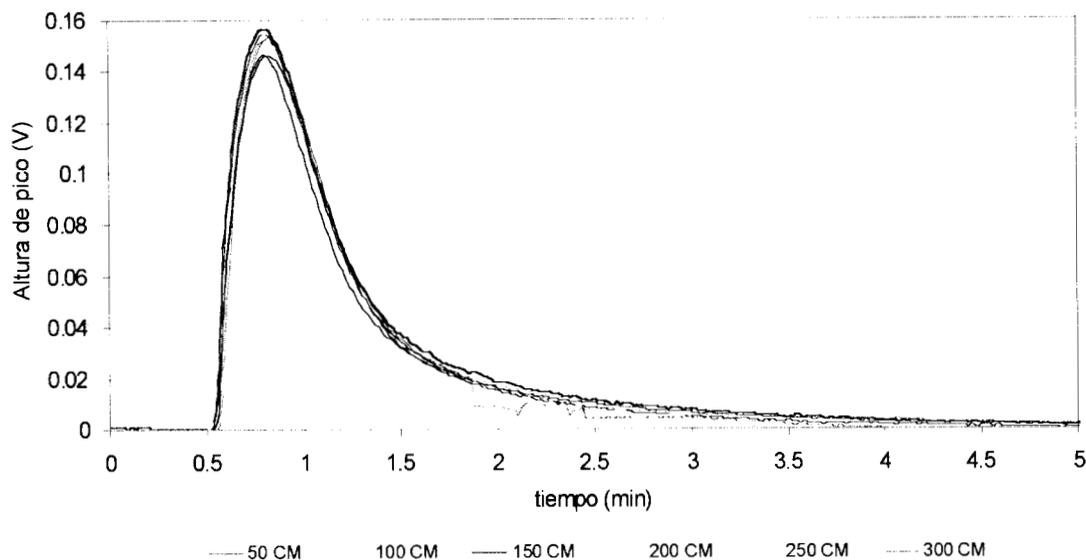


Fig. 35. Diagramas obtenidos con el cambio de longitud del reactor.

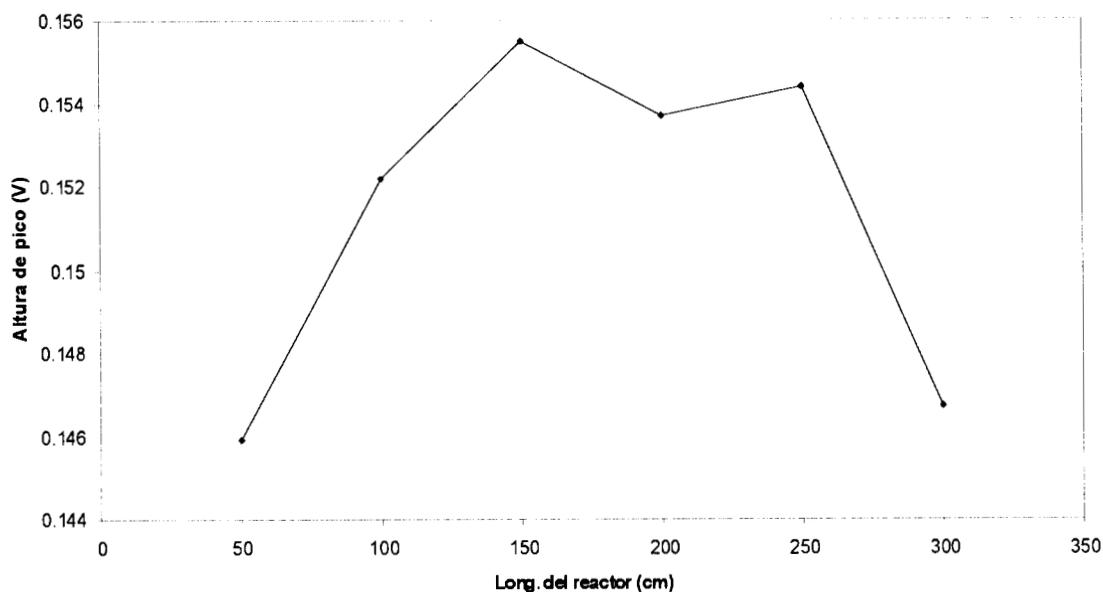


Fig.36. Curva obtenida al variar la longitud del reactor.

VI.6.3 Variación del volumen de inyección

Con los dos parámetros anteriores en valores óptimos, se varía ahora el volumen de inyección. Al realizar las inyecciones de la solución 1×10^{-3} M, nuevamente se observa la tendencia a aumentar hasta que se llega a un volumen de 229 μ L, luego la respuesta disminuye y se ensancha. En la figura 37 se muestran los picos obtenidos para la variación del volumen de inyección.

Cuando se grafican, en la figura 38, las alturas de pico en función del volumen de inyección se observa que la altura de pico en Volts, nuevamente aumenta conforme a la variación del volumen de inyección, llegando a un máximo en 229 μL y después vuelve a decrecer.

Una vez obtenido el valor óptimo de cada variable se forma la tabla 12 en donde se tienen los parámetros que se variaron y las condiciones que se encontraron como óptimas.

Tabla 12. Valores óptimos de los parámetros modificados.

Parámetro	Valor óptimo
Velocidad utilizada	80 r.p.m.
pH de la solución acarreadora	9
Volumen de inyección	229 μL
Longitud del reactor	150 cm

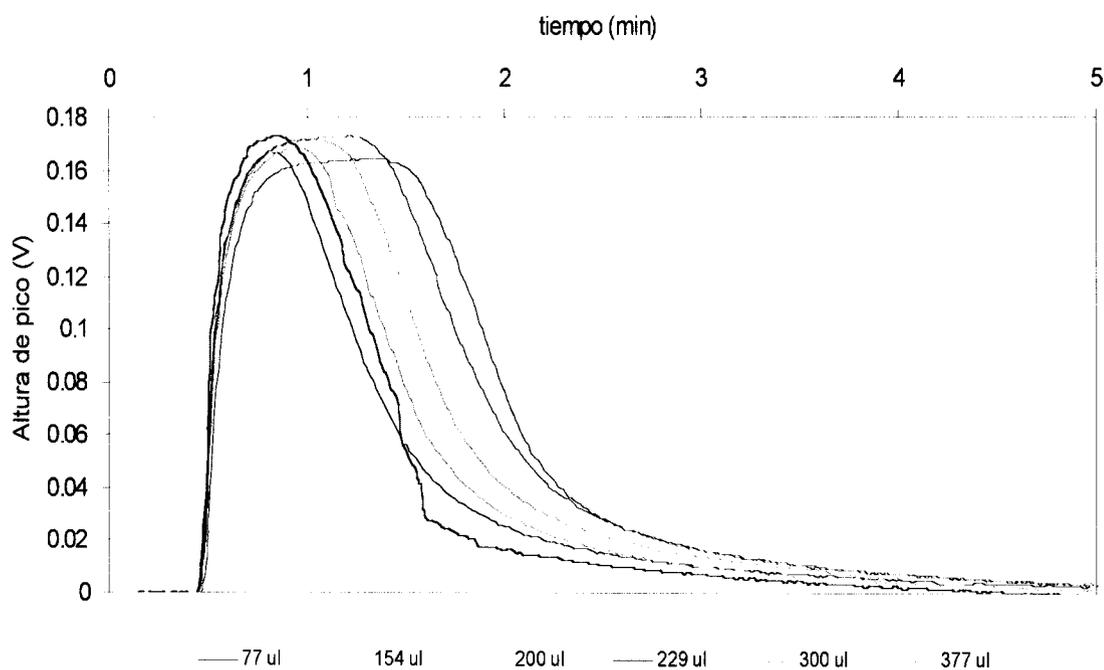


Fig. 37 Picos obtenidos al variar el volumen de inyección en el sistema FIA.

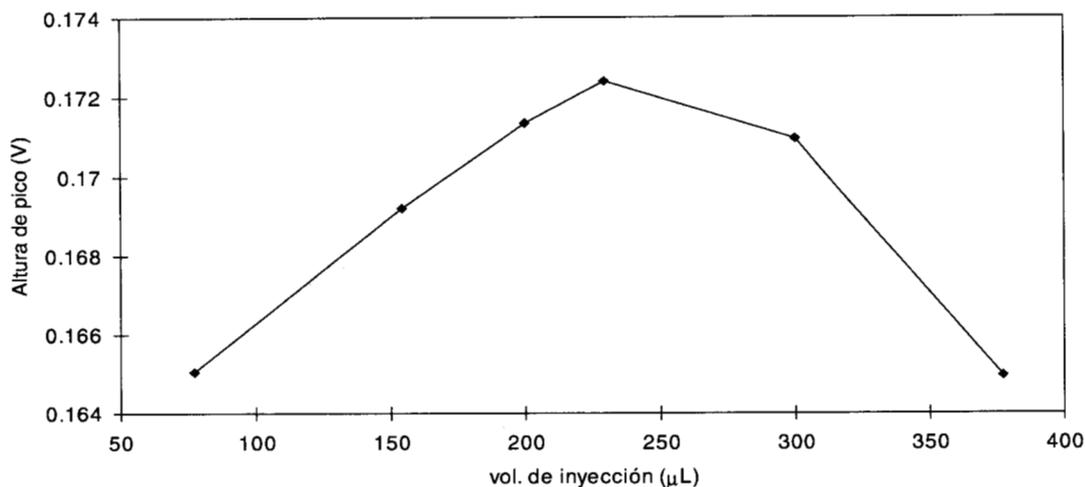


Fig.38. Curva obtenida al variar el volumen de inyección de muestra.

VI.7 Evaluación del sistema FIA

El procedimiento final de la optimización del sistema es la comprobación del funcionamiento de todos los parámetros establecidos realizando una curva de calibración para las diferentes concentraciones de Ag^+ en donde se obtuvo respuesta lineal para el electrodo en el capítulo de Construcción y Evaluación del Electrodo. En la figura 39 se grafican las lecturas obtenidas en función del tiempo y en ella es posible advertir que el potencial se mantiene estable en una línea base hasta el momento en que se hace la inyección, a partir de entonces empieza a decrecer hasta llegar a un mínimo y luego tiende a recuperarse para llegar a la línea base nuevamente. Independientemente de la concentración inyectada se obtiene prácticamente la misma base, esto indica que el electrodo no tiene una deriva considerable.

Cada concentración se inyecta por duplicado produciéndose la misma respuesta de potencial con cada una, lo que muestra una gran reproducibilidad. Lo importante de una respuesta de este tipo es, como se mencionó antes, la altura del pico puesto que es la que habla de la sensibilidad del electrodo en las condiciones en que se está trabajando.

En la figura 40 se grafica la diferencia de potencial, obtenida al restar el potencial mínimo del de la línea base, contra el logaritmo de la concentración de la solución inyectada a través del electrodo tubular.

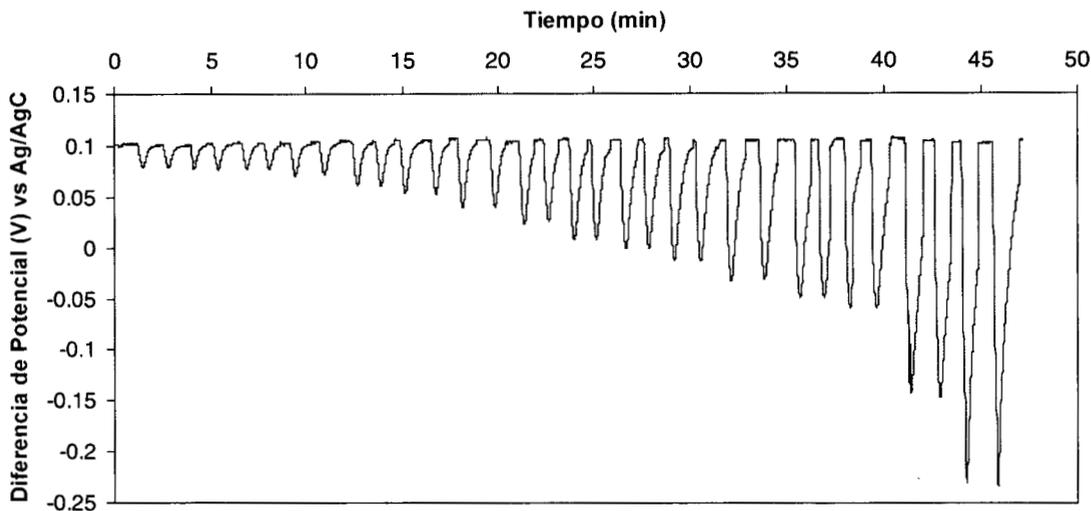


Fig. 39. Respuesta del electrodo tubular a inyecciones de diferentes concentraciones de Ag^+ , con la solución amortiguadora 1.5 M de $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ a pH 9 como acarreador en el sistema FIA.

El límite de detección para el electrodo, bajo las condiciones de flujo continuo, se obtiene por análisis gráfico, y se localiza a una concentración de plata(I) de 1×10^{-5} M. Al hacer el análisis de regresión en la parte lineal se obtiene una pendiente de (0.0591 ± 0.0010) V/década, con una correlación de 0.9956, lo que nos indica que el electrodo tiene una respuesta nernstiana a la concentración del ion Ag(I) en las condiciones del sistema de análisis por inyección en flujo.

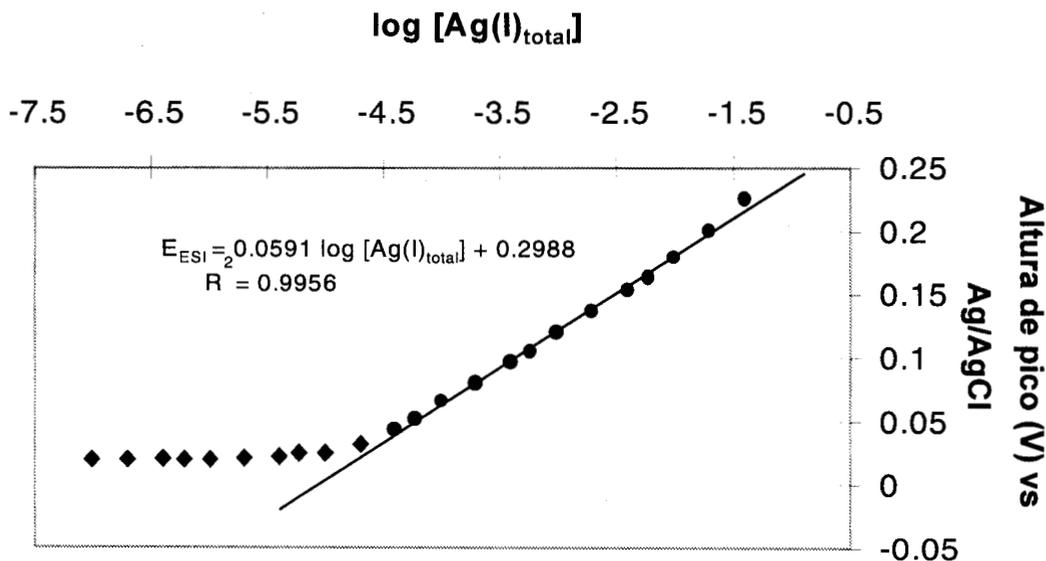


Fig.40. Curva de calibración obtenida con las diferentes respuestas del electrodo tubular en la solución amortiguadora 1.5 M de $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ a pH 9 para el sistema FIA.

Una vez que se ha encontrado el sistema óptimo se procede a realizar el estudio del comportamiento del electrodo en relación con el tiempo. Para ello se realizan curvas de calibración diarias y se obtiene la figura 41.

Debido a la cantidad de datos no se alcanzan a apreciar las tendencias de las mismas, por lo que en la figura 42 se grafican los valores de potenciales (a concentración constante) en función del tiempo transcurrido. En ella se observan tres curvas de las concentraciones inyectadas, en las que se advierte que la respuesta del electrodo a las diferentes concentraciones tiene una ligera variación aunque no hay un cambio significativo del potencial. En general hay una ligera tendencia positiva, aunque el mayor cambio del potencial se encuentra en los días 8, 9 y 15.

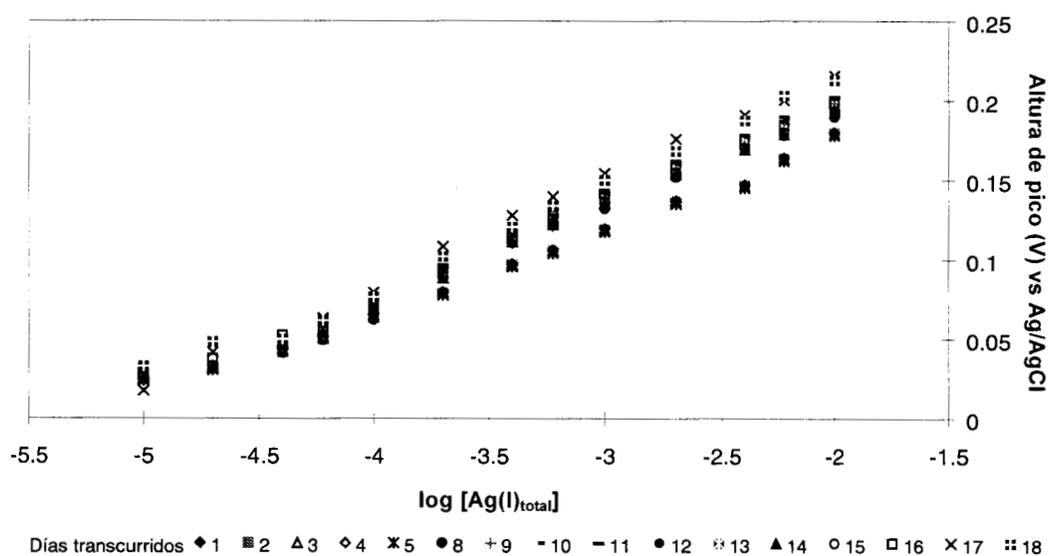


Fig.41. Curvas de FIA obtenidas con el tiempo.

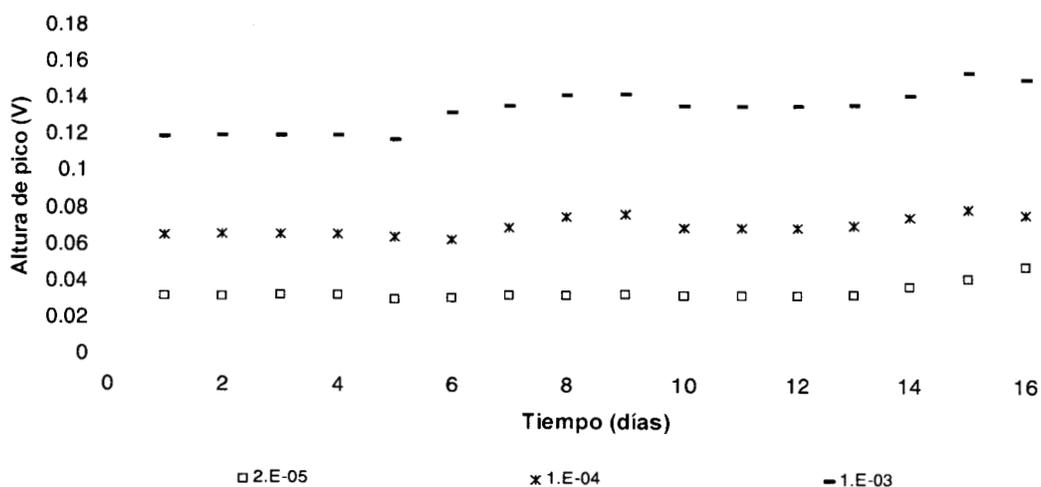


Fig.42. Valores de potenciales en función del tiempo a concentración de Ag^+ constante.

VI.8 Conclusiones preliminares:

- El electrodo tubular es la configuración más adecuada para el sistema FIA, aún cuando se tiene que cuidar mucho la distancia entre la válvula de inyección y el detector, ya que al aumentar ésta, el tiempo de residencia promedio se vuelve inadecuado y el tiempo de respuesta se incrementa.
- La reproducibilidad de los experimentos en FIA es muy adecuada cuando se tienen las condiciones óptimas de operación, que para el caso manejado son (a una velocidad de 80 r.p.m. de la bomba):
 - pH = 9
 - Volumen de inyección de 229 μL
 - Longitud del reactor de 150 cm.
- El tiempo de respuesta obtenido para el electrodo es de 12 segundos, de manera que se puede considerar que los muestreos se realizarán a muy cortos intervalos
- El límite de detección obtenido para FIA es en la concentración de 1×10^{-5} M.
- El intervalo de linealidad de la detección del sistema es entre las concentraciones de 1×10^{-5} M y 1×10^{-2} M, con una pendiente nernstiana de (0.0591 ± 0.0010) V y una correlación de 0.9956.

VII CONCLUSIONES GENERALES

- La construcción del electrodo es de suma importancia, ya que la calidad de los resultados obtenidos depende en gran medida de un buen contacto entre: el conector y el disco de plata, el disco y la membrana sensora y la membrana sensora y el tubo de PVC, así como de las condiciones de curado.
- El electrodo construido proporciona una respuesta nernstiana al cambio en la concentración de plata en solución acuosa, obteniéndose un límite de detección en la concentración de 3×10^{-6} .
- El electrodo presenta comportamiento lineal entre las concentraciones del orden de 10^{-6} M y 10^{-2} M.
- El electrodo presenta una respuesta lineal en la solución del baño de lixiviación amoniaca, aunque los potenciales se ven desplazados hacia potenciales más negativos, lo que indica que las demás especies presentes proporcionan cierto grado de interferencia.
- Aun cuando el electrodo responde también a la cantidad de iones sulfuro presentes en solución, el intervalo de concentración de S^{2-} total, en el cual se presenta un gran cambio en el potencial del electrodo, es muy pequeño.
- Se hizo el cálculo del coeficiente de selectividad para cada ion respecto a la plata y los resultados muestran que los iones evaluados en esta parte del trabajo no deben considerarse como una fuerte interferencia, ya que la variación en el potencial se encuentra en el orden de los milivolts. Sin embargo, puede haber un cambio muy fuerte si se hacen cálculos para coeficientes de selectividad en la determinación de sulfuros.
- La respuesta del electrodo depende en gran manera de si los iones presentes en la solución pueden o no tener una reacción electroquímica superficial, es decir, que exista un intercambio electrónico entre los iones presentes en la superficie del electrodo y los iones presentes en la interfase sólido – líquido.

- Los iones considerados no generan una fuerte interferencia, de acuerdo con los coeficientes de selectividad calculados para ellos.
- El electrodo tubular es la configuración más adecuada para el sistema FIA, aún cuando se tiene que cuidar mucho la distancia entre la válvula de inyección y el detector, ya que al aumentar ésta, el tiempo de residencia promedio se vuelve inadecuado y el tiempo de respuesta se incrementa.
- La reproducibilidad de los experimentos en FIA es muy adecuada cuando se tienen las condiciones óptimas de operación, que para el caso manejado son (a una velocidad de 80 r.p.m. de la bomba):
 - pH = 9
 - Volumen de inyección de 229 μL
 - Longitud del reactor de 150 cm.
- El tiempo de respuesta obtenido para el electrodo es de 12 segundos, de manera que se puede considerar que los muestreos se realizarán a muy cortos intervalos
- El límite de detección obtenido para FIA es en la concentración de 1×10^{-5} M.
- El intervalo de linealidad de la detección del sistema es entre las concentraciones de 1×10^{-5} M y 1×10^{-2} M, con una pendiente nernstiana de (0.0591 ± 0.0010) V y una correlación de 0.9956.

VIII BIBLIOGRAFÍA

1. Costa J.M., Fundamentos de Electrónica, Cinética electroquímica y sus aplicaciones, Ed. Alhambra Universidad, España, 1981.
2. C.C. Young, Journal of chemical education, V74, No. 2, pp. 177-182, 1997.
3. Morales P.A., Céspedes F., Martínez-Fábregas E., Alegret S., Electrochim. Acta, 43,23, 1998.
4. McArthur J.S., Forrest R.W., Forrest W., USA Patent 403202, 1889
5. Reyes V.E., Tesis de Maestría en Química, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 1998.
6. Lamb F.E., Xinghui, USA Patent 5114687,1992.
7. Pyper R., Hendrix J.L., "Extraction of gold from finely disseminated gold ores by acidic Thiourea solution", Extraction Metalurgy I.M.M. London, 1981.
8. Oropeza M.T, González I, Palomar M, Patente Mexicana No. 177685, Instituto Mexicano de la Propiedad Industrial, Abril 1995.
9. Rodríguez T.I., Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, 1996.
10. Valcarcel M, Luque de Castro M.D., Análisis por Inyección en Flujo, Departamento de Química Analítica - Universidad de Córdoba, Monte de Piedad y Caja de Ahorros de Córdoba, Córdoba, 1984.
11. Ruzicka J., Hansen E.H., Anal. Chim. Acta, 99, pp 37-76, 1978.
12. D. Ammann, "Ion-Selective Microelectrodes: principles, design and application", Springer - Verlag Berlin Heidelber, Alemania (1986).
13. Ruzicka J., Hansen E., *Flow Injection Analysis*, 2nd. Edition, Ed. Wiley Interscience (1988).
14. Dong S., Wang Y., Electroanalysis, 99, 1, 1989.
15. Morales P. A., Tesis de Doctorado, Barcelona, 1996.
16. Ellis B., Chemistry and Technology of Epoxi Resins, Blackie Academic & Professional, an Imprint of Chapman & Hall, UK,1993.
17. Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel Science, The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press Inc., USA, 1990.
18. Chang R., Química, McGraw-Hill, 4ª Ed., 1ª en español, 1992.

19. Morf W.E, "The principles of Ion-Selective Electrodes and of Membrane Transport", Elsevier Scientific Publishing Co., Budapest, 1981.
20. Bard A., Faulkner L.; *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, USA, 1980.
21. Ramírez Ma. T., Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, 1996.
22. Martínez E., Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, Bellaterra, Barcelona (1985).
23. Pungor E., Toth K., Hrabéczy-Páll A.; *Pure & Appl. Chem.*, 51 (1979).
24. Evans A., *Potentiometry and Ion Selective Electrodes*, John Wiley & Sons, Great Britain, 1987.
25. Pungor E, Hollós-Rokosinyi E, *Acta. Chim. Hung.* 27, 63 (1961).
26. Macca C., Cakrt M., *Anal. Chim. Acta*, 154 (1983).
27. Gadzekpo V.P.Y., Christian G.D., *Anal. Chim. Acta*, 164 (1984).
28. Oldham M, "Fundamentals of Electrochemical Science", Academic Press Inc., N.Y. 1994
29. Ramírez M. T, Rojas A., Hoja de cálculo para coeficientes de actividad.
30. Ramette R.W., *Equilibrio y análisis químico*, Fondo educativo Interamericano, U.S.A., 1983.
31. Pitzer K.S., *Activity coefficients in electrolyte solutions*, 2nd Ed., CRC Press, USA 1991.
32. Bard A., Parsons R., Jordan J.; *Standard Potentials in Aqueous Solution*, IUPAC, USA, 1985.
33. Perry R.H, Green D.W, Maloney J.O, *Perry Manual del Ingeniero Químico*, Sexta edición (Tercera en español), McGraw-Hill, México, 1992.
34. Silfwerbrand L.C, Nord L, Danielson L.G, Ingman F, *Anal. Chim. Acta*, 160, 11, (1984). [422]
35. McCabe W.L, Smith J.C, Harriott P, *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*, McGraw-Hill, España, 1991.
36. Walsh F, *A first course in Electrochemical Engineering*, The electrochemical consultancy, England, 1993.