

# Universidad Católica de Santa María

## Escuela de Postgrado

### Maestría en Química del Medio Ambiente



### “DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ELECTRODO ION SELECTIVO PARA CADMIO(II)”

Tesis presentada por el Bachiller:

**Brayan Adolfo Mujica Guzmán**

Para optar el Grado Académico de:

**Maestro en Química del Medio Ambiente**

Asesor:

**José Antonio Villanueva Salas, PhD**

**Arequipa – Perú**

**2017**



*Universidad Católica de Santa María*

(5154)251210 (5154)251213 ucsm@ucsm.edu.pe <http://www.ucsm.edu.pe> Aptdo. 1350  
AREQUIPA – PERÚ

*"En la Ciencia y en la Fe esta nuestra Fortaleza para mayor Gloria de Dios"*

Arequipa, 12 de setiembre del 2017

Señor Doctor,  
**Hugo Tejada Pradell**  
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM.  
Presente.

**Ref.: Dictamen de Asesoría de Tesis**

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en atención al nombramiento como ASESOR del Proyecto de Tesis titulado "**DISEÑO, CONSTRUCCION Y EVALUACION DE UN ELECTRODO ION SELECTIVO PARA CADMIO(II)**" con el que el Bachiller **Brayan Adolfo Mujica Guzmán**, pretende optar el Grado Académico de **Maestro en Química del Medio Ambientes**, debo decir que verificado el cumplimiento de los objetivos, y la redacción del informe con los resultados, discusión y conclusiones correspondientes y realizadas las correcciones sugeridas, considero se encuentra **APTO** para continuar con los tramites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la Escuela de Postgrado.

Atentamente,



\_\_\_\_\_  
José A. Villanueva Salas, PhD  
Docente de la Escuela de Postgrado



*Universidad Católica de Santa María*

(51 54) 382038 Fax:(51 54) 251213 ✉ [ucsm@ucsm.edu.pe](mailto:ucsm@ucsm.edu.pe) 🌐 <http://www.ucsm.edu.pe> Apartado: 1350

AREQUIPA - PERÚ

**IN SCIENTIA ET FIDE EST FORTITUDO NOSTRA**

*(En la ciencia y en la fe está nuestra fortaleza)*

Arequipa, 13 de octubre del 2017

Señor Doctor,  
**Hugo Tejada Prádel**  
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM  
Presente.

**Ref.: Dictamen de Borrador de Tesis**

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en atención al nombramiento como JURADO DICTAMINADOR del borrador de la Tesis titulada: **“DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ELECTRODO ION SELECTIVO PARA CADMIO(II)”** con el que el Bachiller **Brayan Adolfo Mujica Guzmán**, pretende optar el grado académico de **Maestro en Química del Medio Ambiente**, debo decir que verificando la redacción del borrador con los resultados, discusión y conclusiones y realizadas las correcciones sugeridas, considero se encuentra **APTO** para continuar con los trámites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la escuela de Postgrado.

Atentamente,

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Gonzalo Dávila del Carpio





*Universidad Católica de Santa María*

(51 54) 382038 Fax: (51 54) 251213 [ucsm@ucsm.edu.pe](mailto:ucsm@ucsm.edu.pe) <http://www.ucsm.edu.pe> Apartado: 1350

AREQUIPA - PERU

**IN SCIENTIA ET FIDE EST FORTITUDO NOSTRA**

*(En la ciencia y en la fe está nuestra fortaleza)*

Arequipa, 13 de octubre del 2017

Señor Doctor,  
**Hugo Tejada Pradell**  
Director de la Escuela de Postgrado de la UCSM  
Presente.

**Ref.: Dictamen de Borrador de Tesis**

De mi consideración,

Me es grato dirigirme a Ud. con el fin de saludarlo atentamente y en atención al nombramiento como JURADO DICTAMINADOR del borrador de la Tesis titulada: **“DISEÑO, CONSTRUCCIÓN Y EVALUACIÓN DE UN ELECTRODO ION SELECTIVO PARA CADMIO(II)”** con el que el Bachiller **Brayan Adolfo Mujica Guzmán**, pretende optar el grado académico de **Maestro en Química del Medio Ambiente**, debo decir que verificando la redacción del borrador con los resultados, discusión y conclusiones y realizadas las correcciones sugeridas, considero se encuentra **APTO** para continuar con los trámites estipulados en el Reglamento de Grados y Títulos de la escuela de Postgrado.

Atentamente,



Jaime Cárdenas García, PhD



## DEDICATORIA

*A Dios, que todas las cosas buenas que me pasan son gracias a su infinita bondad.*

*A todas las personas que me aman y me dan la fuerza para seguir mejorando.*

## AGRADECIMIENTOS

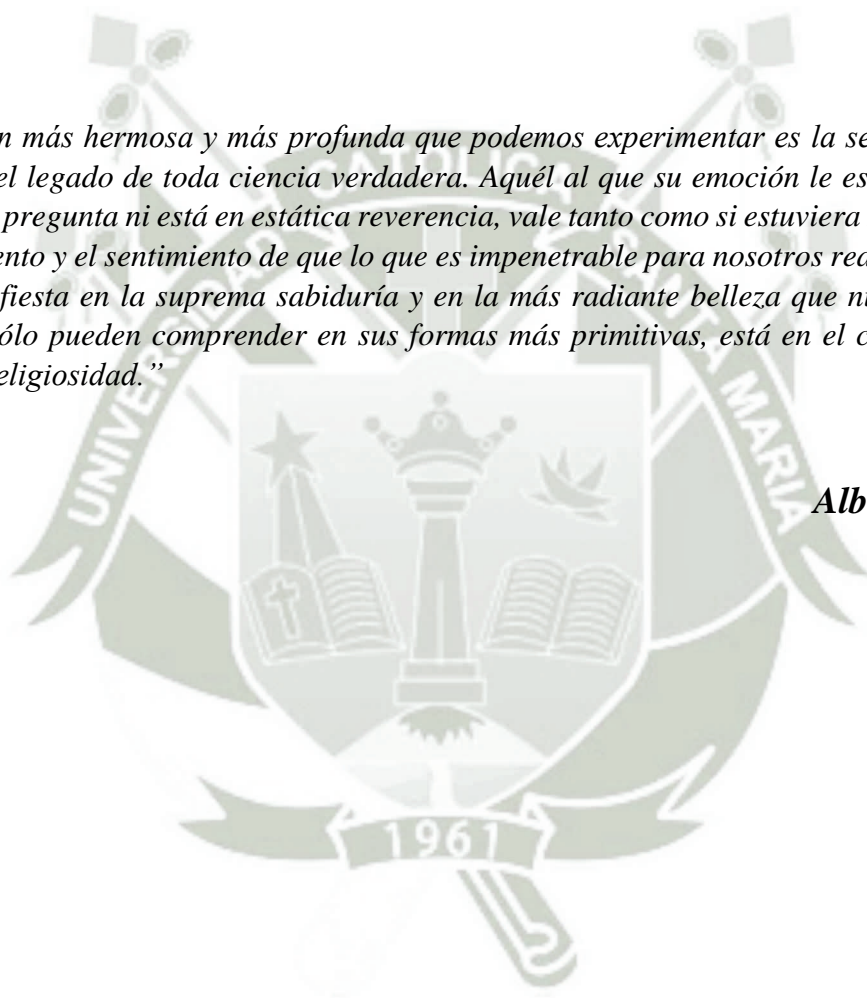
A la Universidad Católica de Santa María y al Consejo Nacional de Ciencia, Tecnología e Innovación Tecnológica (CONCYTEC) por financiar mis estudios de Maestría a través del contrato 033-2015-FONDECYT.

Al Laboratorio de Investigación del Proyecto Mercurio presidido por José Villanueva Salas, Ph.D que nos brindó los ambientes necesarios para nuestra formación académica.

A los profesores de la Maestría en Química del Medio Ambiente, quienes fueron la guía y el ejemplo para mi formación.

*“La emoción más hermosa y más profunda que podemos experimentar es la sensación de lo místico. Es el legado de toda ciencia verdadera. Aquél al que su emoción le es desconocida, que ya no se pregunta ni está en estática reverencia, vale tanto como si estuviera muerto. Tener el conocimiento y el sentimiento de que lo que es impenetrable para nosotros realmente existe, que se manifiesta en la suprema sabiduría y en la más radiante belleza que nuestras torpes facultades sólo pueden comprender en sus formas más primitivas, está en el centro de toda verdadera religiosidad.”*

***Albert Einstein***





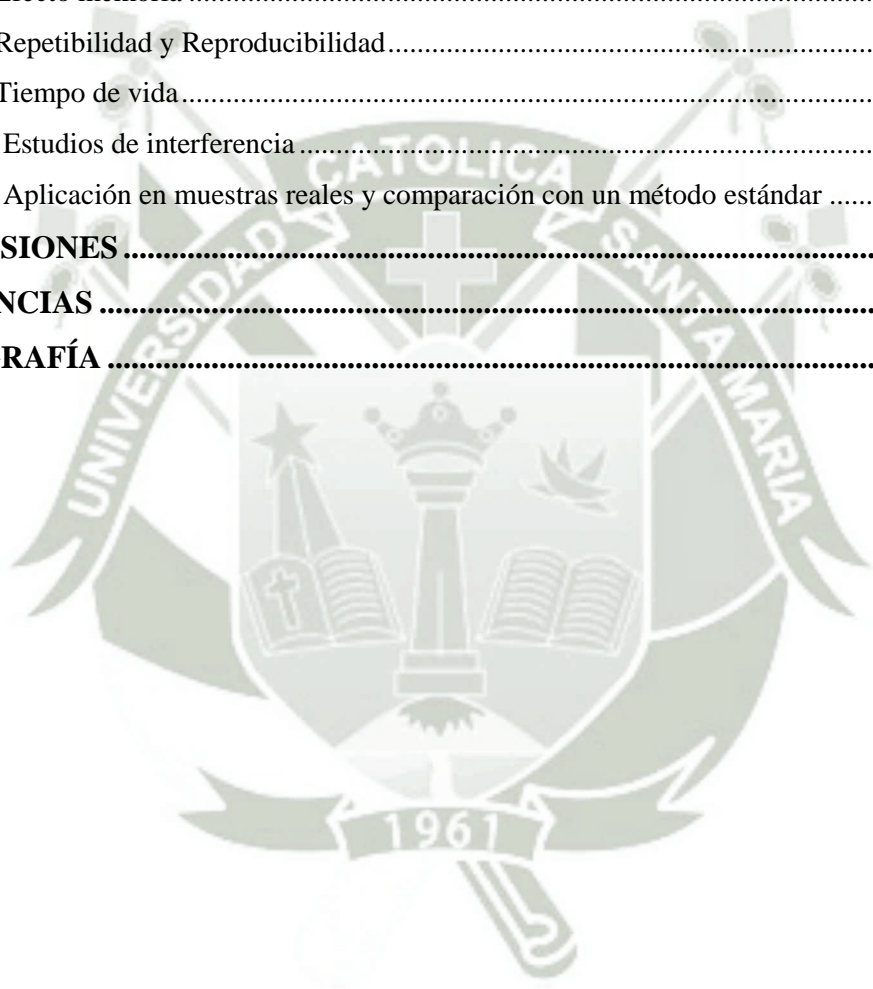
## ÍNDICE

<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>ABSTRAC .....</b>	<b>2</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>3</b>
<b>HIPÓTESIS.....</b>	<b>4</b>
<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>5</b>
<b>CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>6</b>
1.1 Cadmio.....	6
1.1.1 Antecedentes históricos.....	6
1.1.2 Propiedades físicas y químicas.....	6
1.1.3 Fuentes naturales.....	6
1.1.4 Fuentes antropogénicas.....	7
1.1.5 Efectos en el medio abiótico.....	8
1.1.5.1 Agua.....	8
1.1.5.2 Suelo.....	9
1.1.5.3 Aire.....	9
1.1.6 Efectos en el medio biótico.....	10
1.1.6.1 Plantas.....	10
1.1.6.2 Animales.....	10
1.1.7 Metabolismo.....	11
1.1.7.1 Absorción gastrointestinal.....	11
1.1.7.2 Absorción respiratoria.....	12
1.1.7.3 Absorción cutánea.....	12
1.1.8 Transporte y distribución.....	12
1.1.9 Excreción.....	13
1.2 Electrodo ion selectivo.....	14
1.2.1 Definición.....	14
1.2.2 Principio de funcionamiento.....	14
1.2.3 Clasificación de los electrodos ion selectivos.....	16
1.2.3.1 Electrodo de membrana de vidrio.....	17
1.2.3.2 Electrodo de membrana sólida.....	18
1.2.3.3 Electrodo de membrana líquida.....	18
1.2.3.3.1 1-(2-Piridilazo)-2-naftol.....	20
1.2.3.4 Electrodo de membrana modificada.....	21



<b>CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>22</b>
2.1 Reactivos.....	22
2.2 Equipos y materiales .....	22
2.3 Diseño del cuerpo del electrodo.....	22
2.4 Construcción del cuerpo del electrodo.....	23
2.5 Fabricación de las membranas .....	23
2.6 Implementación de las membranas .....	23
2.7 Construcción del electrodo de referencia interno.....	23
2.8 Medición de la fuerza electromotriz .....	23
2.9 Optimización de los componentes de la membrana.....	24
2.10 Evaluación del electrodo.....	24
2.10.1 Acondicionamiento de la membrana .....	24
2.10.2 Efecto de la solución interna.....	24
2.10.3 Efecto del pH sobre el potencial del electrodo .....	24
2.10.4 Gráficos de calibración.....	25
2.10.5 Límite de detección.....	25
2.10.6 Tiempo de respuesta práctico $t(\Delta E/\Delta t)$ .....	26
2.10.7 Efecto memoria.....	26
2.10.8 Repetibilidad y Reproducibilidad .....	27
2.10.9 Tiempo de vida .....	27
2.10.10 Estudios de interferencia .....	27
2.10.10.1 Ecuación de Nikolsky Eisenman .....	28
2.10.10.2 Método de interferencia fija.....	28
2.10.11 Aplicación en muestras reales y comparación con un método estándar.....	29
<b>CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....</b>	<b>30</b>
3.1 Diseño del cuerpo del electrodo.....	30
3.2 Construcción del cuerpo del electrodo.....	32
3.3 Fabricación de las membranas .....	33
3.4 Implementación de las membranas .....	34
3.5 Construcción del electrodo de referencia interno.....	34
3.6 Medición de la fuerza electromotriz .....	35
3.7 Optimización de los componentes de la membrana.....	35
3.7.1 Elaboración del diseño experimental.....	35
3.7.2 Resultados del diseño experimental .....	37
3.7.2.1 Efectos principales.....	37
3.7.2.2 Interacción de efectos .....	38

3.7.2.3 Diagrama de Pareto.....	39
3.8 Evaluación del electrodo.....	41
3.8.1 Acondicionamiento de la membrana.....	41
3.8.2 Efecto de la solución interna.....	43
3.8.3 Efecto del pH sobre el potencial del electrodo.....	44
3.8.4 Gráficos de calibración.....	46
3.8.4.1 Linealidad.....	46
3.8.5 Límite de detección.....	48
3.8.6 Tiempo de respuesta práctico.....	49
3.8.7 Efecto memoria.....	51
3.8.8 Repetibilidad y Reproducibilidad.....	53
3.8.9 Tiempo de vida.....	54
3.8.10 Estudios de interferencia.....	55
3.8.11 Aplicación en muestras reales y comparación con un método estándar.....	57
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>60</b>
<b>SUGERENCIAS.....</b>	<b>61</b>
<b>BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>62</b>



## RESUMEN

Se diseñó, construyó y evaluó un electrodo ion selectivo (ISE) para la determinación de Cd(II), utilizando como mezcla sensora una membrana líquida a base de PVC y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl. El ionóforo usado fue el 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (PAN). Se elaboró un diseño factorial  $2^3$  para optimizar la composición de la membrana variando parámetros como el tipo de PVC, proporción del ionóforo y tipo de repelente de aniones. La composición óptima corresponde a un PVC de bajo peso molecular, una proporción del ionóforo del 5% y usando tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio como repelente de aniones. Antes de ser usado, el electrodo fue acondicionado por 24 h en una solución  $10^{-2}$  mol/L de Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. El ISE mostró una respuesta lineal a los iones Cd(II) dentro del intervalo de concentraciones de  $1.00 \times 10^{-5}$ - $2.19 \times 10^{-3}$  mol/L, con una pendiente de  $28.19 \pm 0.19$  mV ( $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ) y un coeficiente de correlación de 0.9985 (n=8). El límite de detección fue de  $6.08 \times 10^{-6}$  mol/L (0.68 ppm). El tiempo de respuesta del ISE fue menor a 20s. El tiempo de vida de la membrana fue de 29 días, tiempo durante el cual la pendiente no sufre cambio significativo. Se estudió la interferencia de los iones Al(III), Pb(II), K(I), Mg(II), Ca(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III), Co(II), Cu(II) y Zn(II) a través de la determinación de los coeficientes de selectividad potenciométricos, estos fueron  $6.84 \times 10^{-2}$ ,  $2.38 \times 10^{-1}$ ,  $3.23 \times 10^{-2}$ ,  $4.31 \times 10^{-2}$ ,  $2.84 \times 10^{-2}$ ,  $7.08 \times 10^{-2}$ ,  $3.10 \times 10^{-3}$ ,  $9.00 \times 10^{-4}$ ,  $1.57 \times 10^{-2}$ ,  $1.22 \times 10^{-1}$  y  $2.14 \times 10^{-2}$  respectivamente, siendo los iones Pb(II) y Cu(II) los que presentan la mayor interferencia. El ISE fue evaluado en muestras de agua de río y los resultados se compararon con el método estándar (ICP-OES), demostrándose que no existía diferencia significativa entre los datos obtenidos con el electrodo y con el método estándar, por lo que el ISE puede ser aplicado en muestras de aguas naturales.

**Palabras clave:** Electrodo ion selectivo para Cadmio(II), 1-(2-Piridilazo)-2-naftol, membrana de PVC.



## ABSTRACT

A Cadmium(II) ion selective electrode (ISE) was designed, constructed and evaluated, using as a sensor mixture a liquid PVC-based membrane and an Ag/AgCl electrode as reference electrode. The ionophore used was 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol (PAN), a factorial design  $2^3$  was developed to optimize membrane composition varying parameters such as PVC type, ionophore ratio and type of anion repellent. The best composition obtained was a low molecular weight PVC, an ionophore ratio of 5% in the total membrane composition and using potassium tetrakis (4-chlorophenyl) borate as anion repellent. Before be used, the electrode was conditioned for 24 h in  $10^{-2}$  mol/L  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  solution. The ISE showed a linear response to the Cd (II) ions within the concentration range of  $1.00 \times 10^{-5}$ - $2.19 \times 10^{-3}$  mol/L, with a slope of  $28.19 \pm 0.19$  mV ( $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ) and a correlation coefficient of 0.9985 ( $n = 8$ ). The detection limit was  $6.08 \times 10^{-6}$  mol/L (0.68 ppm). The response time was less than 20 seconds. The membrane lifetime was 29 days, during which time slope does not change significantly. The interference of Al(III), Pb(II), K(I), Mg(II), Ca(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III), Co(II), Cu(II) and Zn(II) ions was studied through the determination of the potentiometric selectivity coefficients, these were  $6.84 \times 10^{-2}$ ,  $2.38 \times 10^{-1}$ ,  $3.23 \times 10^{-2}$ ,  $4.31 \times 10^{-2}$ ,  $2.84 \times 10^{-2}$ ,  $7.08 \times 10^{-2}$ ,  $3.10 \times 10^{-3}$ ,  $9.00 \times 10^{-4}$ ,  $1.57 \times 10^{-2}$ ,  $1.22 \times 10^{-1}$  y  $2.14 \times 10^{-2}$  respectively, the ions Pb(II) and Cu(II) present the highest interference. The ISE was evaluated in river water samples and results were compared with the standard method (ICP-OES), it was demonstrated that there was no significant difference between the data obtained by the electrode and the standard method, so ISE can be applied to natural water samples.

**Keywords:** Cadmium(II) ion selective electrode, 1-(2-Pyridylazo)-2-naphthol, PVC membrane.



## INTRODUCCIÓN

La creciente necesidad de sensores en los campos del análisis ambiental, agrícola y medicinal requiere el desarrollo de nuevos dispositivos que permitan la determinación rápida, precisa, reproducible y selectiva de diversas especies. En las últimas décadas se han desarrollado con éxito varios electrodos ion selectivos de membrana líquida que han utilizado distintos tipos de ionóforos.<sup>1-7</sup> Por el contrario, sólo se han publicado algunos estudios sobre el 1-(2-Piridilazo)-2-naftol para su uso en el desarrollo de este tipo de sensores.<sup>8-10</sup>

El cadmio es un elemento del cual no se ha encontrado que desempeñe alguna función esencial en los procesos biológicos, por el contrario, es altamente tóxico para una amplia variedad de organismos vivos, incluyendo el hombre.<sup>11</sup> Una de las principales fuentes de exposición a este contaminante son las aguas superficiales, donde se encuentra como ion libre Cd(II) por lo que la necesidad de fabricar sensores que puedan determinar las concentraciones de Cd(II) en tales fuentes naturales es de gran importancia.<sup>12</sup>

El objetivo del presente proyecto de investigación fue el de diseñar, construir y evaluar un electrodo que permita la determinación de iones Cd(II) en soluciones acuosas utilizando como ionóforo el 1-(2-Piridilazo)-2-naftol.

## HIPÓTESIS

Debido a los diversos estudios realizados respecto a la complejación de Cd-PAN, es factible que este último compuesto funcione como un ionóforo en un electrodo ion selectivo de membrana líquida para la determinación cuantitativa de Cd(II) en soluciones acuosas.



## OBJETIVOS

1. Diseñar y construir un cuerpo para el electrodo ion selectivo.
2. Fabricar y optimizar una membrana a base de PVC para iones  $\text{Cd(II)}$ , utilizando como ionóforo el 1-(2-Piridilazo)-2-naftol, como plastificante el 2-Nitrofenil-octil-éter, además de probar como aditivos dos tipos de repelentes de aniones (tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio y tetrafenilborato de sodio).
3. Evaluar los parámetros de respuesta del electrodo ion selectivo.
4. Realizar pruebas con muestras reales y comparar los resultados con el método estándar de espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES).



## CAPÍTULO I: MARCO TEÓRICO

### 1.1 Cadmio

El cadmio es un elemento que en la naturaleza se encuentra relacionado con muchos otros elementos. Desde que el hombre adquirió la capacidad para tratar metales como el plomo, zinc y cobre, a través de la fundición y refinamiento de los mismos, se han liberado cantidades importantes de cadmio. Actualmente este elemento es considerado uno de los más tóxicos, además es persistente y tiene una vida media larga, acumulándose permanentemente en los seres vivos.<sup>13</sup>

#### 1.1.1 Antecedentes históricos

El cadmio fue descubierto paralelamente por los investigadores Hermann y Strohmeier, de origen alemán, en el año de 1817. Éstos lograron este descubrimiento al examinar muestras de carbonato de zinc provenientes de la ciudad alemana de Zalzgitter, al calentar esta sal inorgánica, obtuvieron un nuevo metal al que llamaron cadmio, que deriva de la palabra griega *kadmeia*, una ciudadela fundada por Cadmo, que fue el primero en reconocer las propiedades del carbonato de zinc.<sup>14</sup>

#### 1.1.2 Propiedades físicas y químicas

Este elemento de número atómico 48, pertenece al grupo II B de la Tabla Periódica, su símbolo es Cd y es un metal pesado. Las principales características que posee el cadmio son puntos elevados de fusión y ebullición (322 – 769 °C), su elevada dureza y ser un buen conductor de electricidad y calor. Las sales de este elemento que son relativamente solubles en agua son el sulfato y nitrato, mientras que el carbonato, el óxido y el hidróxido son prácticamente insolubles.<sup>15</sup>

El cadmio tiene una presión de vapor elevada por lo que durante su refinación y fundición, se libera óxido de cadmio, que constituye un peligro potencial para la salud.

#### 1.1.3 Fuentes naturales

El cadmio está presente prácticamente en todos los concentrados de zinc, los que contienen por lo general entre 0,1 y 0,3% de cadmio. También es hallado en concentrados de cobre y plomo, pero en porcentajes mucho menores.



Las fuentes primarias de este elemento son principalmente rocas, que contienen minerales como asfalerita (blenda de zinc) y otros más. En la asfalerita ( $ZnS$ ), el cadmio se encuentra en estado sólido como sulfuro por lo que algunos concentrados de blenda de zinc llegan a contener hasta 1% de cadmio. Sin embargo, el contenido medio suele ser muy pequeño.<sup>16</sup>

Algunos minerales de importancia no económica que contienen cadmio son el sulfuro de cadmio o greenockita ( $CdS$ ), cuyo nombre se debe a la presencia de este mineral cerca Greenock, Escocia. También hay otros minerales como el óxido de cadmio y un carbonato básico llamado otavita.<sup>17</sup>

Es importante resaltar que las fuentes naturales de cadmio son despreciables en comparación con las fuentes antropogénicas

#### **1.1.4 Fuentes antropogénicas**

En la etapa de desulfuración o cocción del tratamiento del zinc, el cadmio es eliminado y sometido a un tratamiento posterior, por lo general para obtener cadmio metálico de alta pureza como producto final. En ciertos casos, su relación con el zinc es similar a la del arsénico con muchos de los concentrados de cobre ya que ambos son contaminantes menores inevitables. Sin embargo, a diferencia del arsénico, se han descubierto muchas aplicaciones para el cadmio y sus compuestos en el mundo industrializado actual.<sup>18</sup> Hasta hace poco, estas valiosas aplicaciones del cadmio y sus compuestos han correspondido en gran medida a la tasa de producción del metal que a su vez se relaciona con la producción de zinc.<sup>19</sup>

Debido a que los minerales de zinc constituyen la principal fuente de cadmio, este último se obtiene durante los procesos electrolíticos de fundición que se utilizan para la refinación de zinc y otros metales.

En la actualidad el cadmio es liberado al ambiente a través de los usos que se le da a este elemento, como pigmentos y pinturas, baterías, como estabilizadores del policloruro de vinilo (PVC), como recubrimiento de otros metales, en procesos de galvanoplastia, electroplateado, aleaciones, acumuladores, soldaduras, reactores nucleares, joyería, etc.<sup>20</sup> Sus principales productores son los países europeos y otros países como Japón, Estados Unidos y Canadá. La mayor parte de la producción se utiliza en Estados Unidos y en los países europeos.<sup>21</sup>

En las últimas décadas las aplicaciones del cadmio han disminuido enormemente ya que se han identificado bien sus consecuencias como tóxico y el peligro que representa para el medio ambiente.

Un capítulo tan breve como éste, solo puede mostrar algunos de los puntos principales que fueron resultado del gran número de investigaciones y consideraciones que se han realizado sobre este metal y sus compuestos durante los últimos años.

### **1.1.5 Efectos en el medio abiótico**

El cadmio emitido por diferentes procesos al medio ambiente, se deposita principalmente en suelos y aguas que se encuentran cercanas a la fuente de contaminación. El cadmio entra a las cadenas alimenticias por el agua ingerida por distintos organismos y transportado a los distintos niveles de éstas.

#### **1.1.5.1 Agua**

El cadmio se encuentra en aguas naturales principalmente como ion libre, sin embargo, distintos factores (como el pH) afectan la solubilidad del mismo. También puede adherirse a materia particulada a través de sulfuros coloidales de cadmio. Cuando un río contaminado llega al mar, el ion libre Cd(II) tiende a depositarse en los sedimentos de los estuarios o en las costas, lo que representa un peligro potencial pues puede liberarse si el pH disminuye.<sup>22</sup>

Por lo general, las concentraciones de este elemento en agua potable son menores a 5 µg/L, en agua de río menores a 1 mg/L, mientras que en agua de mar, oscilan entre 0,03 y 0,04 µg/L.

La contaminación del agua potable con cadmio puede deberse a la presencia de impurezas de cadmio en las tuberías galvanizadas de zinc, en las soldaduras, en los grifos, etc.

También se han reportado casos de contaminación de manantiales subterráneos por la filtración de cadmio en lodos que contenían óxidos de cadmio.

### 1.1.5.2 Suelo

Por lo general las concentraciones de cadmio en el suelo son menores a 1 mg/kg, principalmente oscilan entre 0,01 y 0,5 mg/kg. La principal razón por la cual estas concentraciones varían es la actividad antropogénica (uso de abonos, fertilizantes, agroquímicos, etc.).

En suelos que son ácidos, el cadmio se encuentra libre y fácilmente se intercambia con otros iones, esto hace que este más disponible para las plantas. Por ejemplo, en distintas ciudades de Japón, en donde existe contaminación por cadmio, se han detectado concentraciones entre 1 y 69 mg/kg en suelos de plantaciones de arroz.

Los superfosfatos usados en la actividad agrícola también pueden contaminar los suelos, se han reportado concentraciones de hasta 100 mg de cadmio por kilogramo de peso seco. En lugares cercanos a industrias, el contenido de cadmio en los suelos también puede ser elevado.<sup>23</sup>

### 1.1.5.3 Aire

Procesos como los de soldadura, liberan altas concentraciones de cadmio a la atmósfera. Los valores promedio de este metal en el aire son de aproximadamente 0,002  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . En Suecia se han encontrado valores muy superiores, hasta en un promedio de 0,3  $\text{mg}/\text{m}^3$ , los valores más bajos que se han encontrado son de 0,001 a 0,003  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ .

Este elemento, al igual que el plomo, se puede transferir de un lugar a otro a través de procesos físicos (viento, erosión) y de procesos biológicos; además, esta transferencia se ve afectada por la intervención del hombre, por lo que se modifica el ciclo biogeoquímico del cadmio.<sup>24</sup>

Como se ha visto, las actividades antropogénicas movilizan cantidades importantes de cadmio, este se deposita en toda la ecósfera, contaminando principalmente suelos y aguas, afectando directamente a especies vegetales y animales. Por lo que se debe prestar atención a estas tendencias y se deben tomar medidas para reducir, hasta donde sea posible, la liberación constante de cadmio en el medio ambiente.



### 1.1.6 Efectos en el medio biótico

En la actualidad, ya se han restringido los usos existentes del cadmio, además del desarrollo de nuevas aplicaciones que impliquen el uso de este metal. Tal decisión se debe a que las investigaciones realizadas han demostrado que el cadmio es potencialmente tóxico incluso en concentraciones pequeñas y persiste fuertemente en las cadenas alimenticias, ya que posee una vida media que puede durar varios años (especialmente en mamíferos).

#### 1.1.6.1 Plantas

Las plantas no poseen un mecanismo que pueda eliminar el cadmio y, una vez que lo absorbieron, lo retienen en sus tejidos. Sin embargo, la acumulación generalmente es mayor en las raíces que en la parte aérea de la planta y esto tiende a restringir el movimiento del catión a las cadenas alimenticias. Algunos vegetales, como arroz y trigo, pueden asimilar cantidades considerables de cadmio a partir de suelos contaminados. Se sabe que en esta asimilación pueden influir una serie de factores como el tipo de suelo, el pH, la concentración de otros minerales, etc., pero la información al respecto es escasa. Por ejemplo, el contenido de cadmio en avena producida en suelos sin fertilizante fue de 0,02  $\mu\text{g/g}$  mientras que en la avena producida en suelos con fertilizante, este contenido fue de 0,28  $\mu\text{g/g}$ . Se supone que esta diferencia se debe a las impurezas de cadmio en el superfosfato que se utilizó como fertilizante.<sup>25</sup>

Los resultados de varios experimentos muestran claramente las diferencias en el grado de toxicidad para diversos cultivos. Por ejemplo, la espinaca, la soya y el mastuerzo chino son más sensibles al cadmio mientras que alimentos como el tomate son altamente resistentes.

Los efectos de la fitotoxicidad del cadmio varían de especie en especie, sin embargo, uno de los efectos más comunes es la clorosis, que reduce el contenido de clorofila en la planta, causando marchitez y en ocasiones hasta necrosis. Este tipo de efecto se debe principalmente a que las altas concentraciones de cadmio inhiben la fotosíntesis y la fijación del dióxido de carbono.<sup>26</sup>

#### 1.1.6.2 Animales

En los organismos marinos, zooplancton, moluscos y otros organismos filtradores, principalmente las concentraciones de cadmio son mucho más elevadas que en el agua de mar.



Los mariscos también acumulan cadmio, por ejemplo, la carne de cierta especie de jaiba comestible contiene entre 5 y 15 mg/kg.

Aún las concentraciones pequeñas de cadmio en comparación con aquellas que resultan tóxicas para los peces adultos, afectan su reproducción y son tóxicas para los alevines. En los peces adultos, el cadmio se va acumulando y ocasionalmente puede darse la muerte por hipoxia, debido a la precipitación de mucina en las branquias.<sup>27</sup>

La información sobre los efectos tóxicos de cadmio en animales terrestres es escasa y se limita a los animales herbívoros mientras que, en cuanto a especies carnívoras, es casi nula.

En los animales domésticos que tienen un período de vida relativamente corto, las concentraciones de cadmio son bajas en comparación con las de algunos animales silvestres, como el conejo, venado y otros mamíferos.<sup>28</sup>

### **1.1.7 Metabolismo**

Actualmente se ha puesto más atención al metabolismo de este elemento ya que sus concentraciones en el medio ambiente han ido aumentando y, por lo tanto, pueden tener efectos adversos sobre el ser humano. Además, su estructura atómica se parece mucho a la del zinc, lo que permite que lo sustituya en algunas enzimas como la carboxipeptidasa, la cual cataliza la degradación de péptidos, en este caso, dicha sustitución podría inhibir la acción enzimática correspondiente.

#### **1.1.7.1 Absorción gastrointestinal**

Cantidades considerables de este elemento se ingieren a través de los alimentos, lo cual es muy importante sobre todo para la población que no está expuesta ocupacionalmente. En varias investigaciones donde se observó la absorción de cadmio por alimentos en ratas, ratones y monos, se encontró que la proporción fluctuaba entre 0,5 y 3%. En los seres humanos, estos porcentajes son más elevados, entre 3 y 8%, aunque los límites son muy amplios (0,5 a 12%).

Las personas que tienen cantidades deficientes de hierro en sangre pueden absorber cadmio en una proporción cuatro veces mayor que aquellas personas que tienen niveles normales de

hierro, este factor y otros, como la deficiencia de proteínas, calcio, etc., pueden favorecer considerablemente la absorción del cadmio.

La dieta proteínica de los seres humanos está constituida en su mayor parte por alimentos de origen animal, en los cuales, el cadmio se encuentra unido a las proteínas, lo que facilita una mayor ingestión de este elemento. Al igual que en el caso del plomo, se ha demostrado que los animales más jóvenes tienden absorber mayores cantidades de cadmio que los más viejos.<sup>29</sup>

#### **1.1.7.2 Absorción respiratoria**

El cadmio, entra al organismo por la vía inhalatoria principalmente en forma de aerosol. Entre el 10 y 50% de las partículas de cadmio que son inhaladas, se depositan en la parte alveolar de los pulmones. En este caso, el porcentaje de absorción es del 15 al 30% en condiciones normales; pero en fumadores y personas expuestas ocupacionalmente, estos porcentajes se elevan hasta fluctuar entre un 25 y 50%.<sup>30</sup>

#### **1.1.7.3 Absorción cutánea**

Se ha estudiado muy poco la absorción de cadmio a través de la piel. No obstante, se ha observado que el cloruro de cadmio se logra absorber en un 4% en la piel luego de una exposición de 5 horas a este compuesto.<sup>31</sup>

#### **1.1.8 Transporte y distribución**

Luego de que el cadmio es absorbido, es transportado a través de la sangre a todas las partes del cuerpo. En animales de experimentación, se ha encontrado que se retiene en los glóbulos rojos, en donde se une con proteínas de bajo peso molecular, probablemente las metalotioneínas.

El cadmio tiene una fuerte afinidad por el hígado y los riñones por lo que se encuentra en ellos en mayores concentraciones que en otros órganos.

Los estudios realizados en humanos que han estado expuestos por periodos largos a pequeñas concentraciones de cadmio han demostrado que el hígado y los riñones retienen aproximadamente el 50% del cadmio, siendo el riñón el órgano que acumula una tercera parte del total de cadmio en el cuerpo.<sup>32</sup>

Ya que el cadmio es acumulativo, las concentraciones en los tejidos alcanzan su máximo de 30 mg cuando el individuo llega a los 50 a 60 años, después existe un ligero descenso. Otros órganos en los que se acumula el cadmio son el páncreas y las glándulas salivales. En madres gestantes, la placenta actúa como una barrera eficaz para el cadmio e impide su paso al feto, por lo que las concentraciones totales en el recién nacido son inferiores a 1  $\mu\text{g}$ .<sup>33</sup>

### 1.1.9 Excreción

La principal vía de eliminación del cadmio en el hombre es la orina, las concentraciones en ella son inferiores a 5  $\mu\text{g}/\text{día}$ .

En animales de experimentación, después de la administración continua de una dosis conocida de Cd(II), la eliminación urinaria de este elemento fue menor al 2% de la cantidad diaria absorbida. Tanto la bilis, como las secreciones de las glándulas parótidas y del páncreas, contribuyen a la eliminación fecal del cadmio.

Solo cantidades menores de cadmio llegan a eliminarse por el sudor, la exfoliación epitelial y el pelo. Los estudios realizados con conejos y ratones demuestran que, cuando existe algún trastorno renal, la eliminación de cadmio en la orina aumenta considerablemente.<sup>34</sup>



## 1.2 Electroodos ion selectivos

### 1.2.1 Definición

Los sensores químicos son dispositivos analíticos, que pueden generar en tiempo real información sobre la presencia de compuestos o iones específicos. Por lo general, un proceso de reconocimiento del analito se lleva a cabo, seguido de la conversión de la información química en una señal eléctrica u óptica. Entre las diversas clases de sensores químicos, los electroodos ion selectivos (ISEs) son una clase de sensores potenciométricos utilizados con mayor frecuencia durante los análisis de laboratorio, así como en la industria, control de procesos, mediciones fisiológicas y el monitoreo medioambiental.

### 1.2.2 Principio de funcionamiento

El principio de funcionamiento de los electroodos ion selectivos está muy bien investigado y comprendido. El componente clave de cualquier sensor potenciométrico es una membrana selectiva de iones, ya que ésta establece la preferencia con la que el sensor va a responder al analito en presencia de varios iones de interferencia que posee la muestra. Si los iones llegan a penetrar el límite entre dos fases, entonces se alcanza un equilibrio electroquímico, en el que se forman diferentes potenciales en las dos fases. Si solo un tipo de ion se puede intercambiar entre las dos fases, a continuación, la diferencia de potencial formado entre las fases se rige únicamente por las actividades de este ion objetivo. Cuando la membrana separa dos soluciones de diferentes actividades iónicas ( $a_1$  y  $a_2$ ) y siempre que la membrana es permeable solamente a este único tipo de iones, la diferencia de potencial ( $E$ ) a través de la membrana se describe por la ecuación de Nernst:

$$E = \frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{a_2}{a_1}\right)$$

Donde  $R$  es la constante de los gases,  $T$  es la temperatura absoluta (escala Kelvin),  $F$  es la constante de Faraday y  $z$  es la carga del ion de interés.

Si la actividad del ion objetivo en la fase 1 se mantiene constante, la actividad desconocida en la fase 2 ( $a_2 = a_x$ ) está relacionada con ( $E$ ) por:

$$E = \frac{RT}{z_x F} \cdot \ln\left(\frac{a_x}{a_1}\right) = \text{const} + S \cdot \text{Log}(a_x)$$



Donde  $S=59.16/z_x$  (mV) a 298 K y  $z_x$  es la carga del analito. En la práctica se mide la diferencia de potencial, es decir, la fuerza electromotriz (FEM) entre un electrodo selectivo de iones y un electrodo de referencia. En la Fig. 1.1 se muestra un sistema para la medición de la fuerza electromotriz. Es importante tener en cuenta que se trata de una medición a corriente nula, es decir, en condiciones de equilibrio. Equilibrio quiere decir que la transferencia de iones es igual desde y hacia la membrana. La señal medida es la suma de diferentes potenciales generados en todas las interfaces, sólido-líquido, líquido-líquido y sólido-sólido.<sup>35</sup>

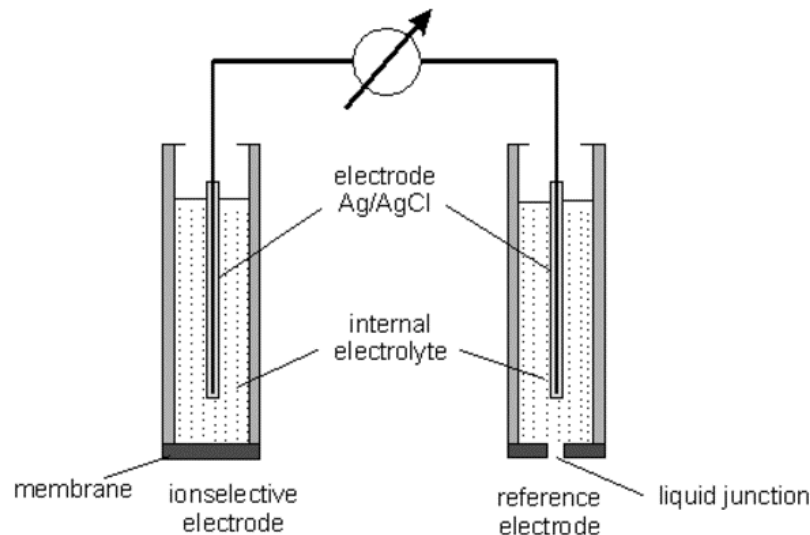


Fig. 1.1 Sistema de medición de un electrodo ion selectivo (ISE). (Tomada de Lorenzo et al., 1999).

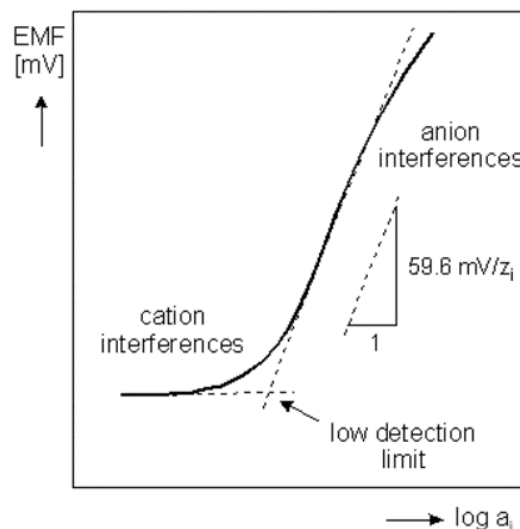


Fig. 1.2 Típico gráfico de calibración de un electrodo ion selectivo (ISE). (Tomada de Rahman et al., 2008).

Utilizando una serie de soluciones de distinta concentración, la gráfica de calibración de un electrodo ion selectivo puede representarse como la señal (fuerza electromotriz) frente a la actividad del analito. En la Fig. 1.2 se muestra una gráfica de calibración típica de un sensor potenciométrico determinado de este modo. El intervalo lineal de la curva de calibración se aplica por lo general para determinar la actividad del ion objetivo en cualquier solución desconocida. Sin embargo, debe señalarse que sólo a fuerza iónica constante se mantiene una relación lineal entre la señal medida y la concentración del analito (debido a la relación clara entre la actividad de iones y concentración, que se producen en tal condición).<sup>36</sup>

Los iones presentes en la muestra para el que la membrana no es selectiva, no deben tener ningún efecto sobre la diferencia de potencial medida. Sin embargo, una membrana selectiva para un solo tipo de ion y completamente no selectiva para otros iones no existe. Por esta razón, el potencial de una membrana se rige principalmente por la actividad del ion primario (ion objetivo) y también por la actividad de otros iones secundarios (iones de interferencia). La influencia de la presencia de especies que interfieren en una solución de muestra en la diferencia de potencial medida se toma en consideración en la ecuación de Nikolski-Eisenman:

$$E = \text{const} + S. \left( \text{Log}(a_x) + \left( \frac{z_x}{z_y} \right) \cdot \log(K_{xy} \cdot a_y) \right)$$

Donde  $a_x$  es la actividad del ion primario,  $a_y$  es la actividad del ion interferente,  $z_x$  es la carga del ion primario,  $z_y$  es la carga del ion interferente,  $S$  es una constante ya definida y  $K_{xy}$  es el coeficiente de selectividad (determinado implícitamente).<sup>37</sup>

### 1.2.3 Clasificación de los electrodos ion selectivos

La membrana que va responder selectivamente al ion de interés, se puede preparar como:

Membrana de vidrio, membrana sólida, membrana líquida (basada por ejemplo en un intercambiador de iones, un portador neutral o cargado, etc.), membrana modificada o especial (detección de gas o electrodo de enzima), en la mayoría de casos, este tipo de membrana posee un componente selectivo que va a ser responsable del reconocimiento.

Dependiendo de los sitios de unión, las membranas pueden ser de dos tipos, las que tienen sitios fijos y las que tienen intercambiadores de iones que son móviles, también llamados

portadores o ionóforos. Los componentes de la membrana determinan sus propiedades mecánicas como la lipofilia o la polaridad interna.<sup>38</sup>

### 1.2.3.1 Electrodo de membrana de vidrio

El ejemplo más conocido de este tipo de electrodos es el electrodo de pH, en la que los sitios de carácter aniónico se van generando por imperfecciones en la membrana de  $\text{SiO}_2$  y las vacantes catiónicas debido a los constituyentes no-sílice del vidrio. Cuando la membrana de vidrio está expuesta al agua, se forma una capa gruesa hidratada (5 - 100 nm) y ésta exhibe una mejor movilidad de los iones. La concentración de tensioactivos aniónicos es estimada entre 3 y 10 mmol/L, que determina la amplia gama lineal de la curva de calibración del ISE (típicamente pH 2-12). La membrana se fabrica como una bombilla de espesor de pared típica desde 0,05 hasta 0,2 mm (el espesor óptimo es el resultado de un compromiso entre las propiedades mecánicas y de resistencia eléctrica). Cuando la membrana entra en contacto con la solución de muestra, se producen dos procesos de interacción, una de intercambio de iones y otra de difusión de todos los iones que participan.

Otro ejemplo de un electrodo de membrana de vidrio es el electrodo de sodio (electrodo pNa). La construcción de este electrodo es esencialmente idéntica a la del electrodo de pH, con la excepción del vidrio utilizado (sílice con 10% de  $\text{Na}_2\text{O}$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y el hecho de que la solución de referencia interna tiene una actividad fija de los iones sodio. Las principales interferencias en este electrodo son los iones de hidrógeno y plata, por lo tanto, las actividades de tales iones deben ser menores que la actividad de los iones sodio a medir. Con las debidas precauciones la gama de actividades medibles se extiende desde 1 hasta  $10^{-8}$  mol/L. Aunque el electrodo pNa es insensible a iones distintos de hidrógeno y plata, no se han construido membranas de vidrio selectivas para otros iones.<sup>39</sup>



### 1.2.3.2 Electroodos de membrana sólida

Otros tipos de membranas con sitios fijos incluyen cristales simples de sal escasamente soluble y membranas heterogéneas en las que la sal insoluble se incorpora en algunos aglomerantes inertes adecuados. Materiales inorgánicos insolubles como:  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{LaF}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$  y  $\text{AgSCN}$  han sido probados como membranas de intercambio catiónico, incorporados en un cuerpo de electrodo en forma de cristal simple o discos de polvo comprimido. Estos materiales son conductores iónicos, la conductividad es extremadamente pequeña y principalmente se lleva a cabo a través de la migración de defectos puntuales en la red. Se pueden construir sensores para  $\text{Ag(I)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{S}^{-2}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  y  $\text{CN}^-$  a partir de estas membranas. La sensibilidad a los iones en estos electrodos surge de los equilibrios de solvatación en la superficie de la membrana. Los rangos de medida de tales electrodos se hallan entre 1 y  $10^{-6}$  mol/L, pero se encuentran con frecuencia efectos de interferencia.

También se demostró que se pueden fabricar sensores por contacto directo entre la membrana y un alambre (llamados electrodos revestidos) para formar un contacto óhmico. Tales sistemas presentan un comportamiento complejo (tiempo y dependencias de temperatura), lo que requiere frecuentes re-calibraciones, pero son extremadamente simples de construir. Un ejemplo es un electrodo selectivo a plata, que ha sido diseñado uniendo un cable a la parte posterior de un disco de grafito, en el lado frontal de los cuales el haluro de plata se frota en la superficie. Otro tipo de electrodo revestido es preparado recubriendo un alambre con una película de membrana de PVC que contiene un intercambiador de iones.<sup>39</sup>

### 1.2.3.3 Electroodos de membrana líquida

Además de las membranas sólidas, fases con propiedades de intercambio iónico pueden utilizarse, éstas son estabilizadas dentro de un polímero o membrana cerámica. El componente principal de la membrana electroactiva es un compuesto neutro o cargado, que es capaz de acomplejar iones reversiblemente y transferirlos a través de una membrana orgánica por la translocación de soporte. Este compuesto se denomina ionóforo o portador de iones. Hay dos clases de ionóforos: portador cargado (generalmente denominado intercambiador líquido) y portador neutral. Ellos son móviles tanto libres como acomplejados, por lo que las movilidades de toda especie son parte del coeficiente de selectividad junto con el equilibrio de intercambio iónico. Los sitios de unión móvil se disuelven con un disolvente adecuado y normalmente

atrapado en una matriz de polímero orgánico (gel). Debido a que las mediciones de ion de interés se realizan principalmente en soluciones acuosas, los componentes de la membrana suelen ser lipofílicos. Por lo tanto, la interacción primaria entre el ion en agua y la membrana lipófila que contiene el ionóforo es el proceso de extracción.

Membranas poliméricas típicas se basan en policloruro de vinilo (PVC) y contienen aproximadamente 66% de plastificante y 33% de PVC. Dicha membrana es bastante similar a la fase líquida, ya que los coeficientes de difusión para ionóforos de bajo peso molecular disueltos están en el orden de  $10^{-7}$  a  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s. Un plastificante adecuado se añade a la membrana con el fin de garantizar la movilidad del ionóforo libre y acomplejado. La polaridad de la membrana le proporciona propiedades mecánicas adecuadas. El ionóforo está presente por lo general en una cantidad de entre 1 y 5%, que es relativamente baja en comparación con el electrodo de vidrio. Una membrana selectiva de cationes puede contener una sal de anión lipófilo y catión hidrófilo (aditivo), lo que mejora los rendimientos de la membrana. Aunque otros polímeros como: polisiloxano, poliestireno, PMMA, poliamida o poliimida se pueden utilizar como una matriz de la membrana, el PVC es la matriz más ampliamente utilizada debido a la simplicidad en la preparación.

Entre los portadores de iones, los ionóforos eléctricamente neutros han encontrado un amplio campo de aplicaciones como componentes en los electrodos ion selectivos de membrana líquida, como por ejemplo en química clínica. Como resultado de la introducción de ionóforos naturales y sintéticos en las membranas selectivas de iones, se han diseñado ISEs para la medición directa de diversos cationes y aniones.<sup>40</sup>

En la Fig. 1.3 se observan los sistemas de medición para electrodos ion selectivos de membrana líquida, membrana de cristal y membrana sólida.

En la presente investigación se fabricó un electrodo de membrana líquida a base de PVC, utilizando como ionóforo (portador de iones neutro) el 1-(2-Piridilazo)-2-naftol, como plastificante el 2-Nitrofenil-octil-eter (NPOE), además se probaron dos sales de anión lipofílico con el fin de mejorar el rendimiento de la membrana.

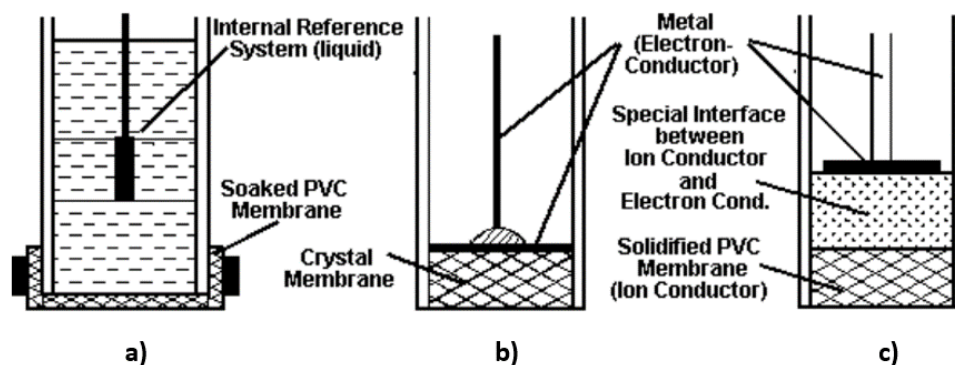


Fig. 1.3 Tipos de electrodos ion selectivos a) membrana líquida, b) membrana de cristal, c) membrana sólida. (Tomada de A Beginners Guide to Ion-Selective Electrode Measurements, 2000).

### 1.2.3.3.1 1-(2-Piridilazo)-2-naftol

La selección del 1-(2-Piridilazo)-2-naftol como un agente específico se basa en el hecho que este ligando terdentado puede coordinar con varios metales de transición formando complejos metálicos de color.<sup>41,42</sup> Dentro de los metales de transición con los cuales el PAN forma complejos se encuentra el Cd(II). La complejación de Cd(II)-PAN se debe a que el grupo hidroxilo y el nitrógeno azoico pueden formar un enlace covalente generando un complejo de color rojo intenso.<sup>43,44</sup> Estequiométricamente, la relación molar de los reactivos para formar el complejo Cd(II)-PAN en agua es de 1:2. La reacción de formación del complejo se puede apreciar en la Fig. 1.4.<sup>45,46</sup>

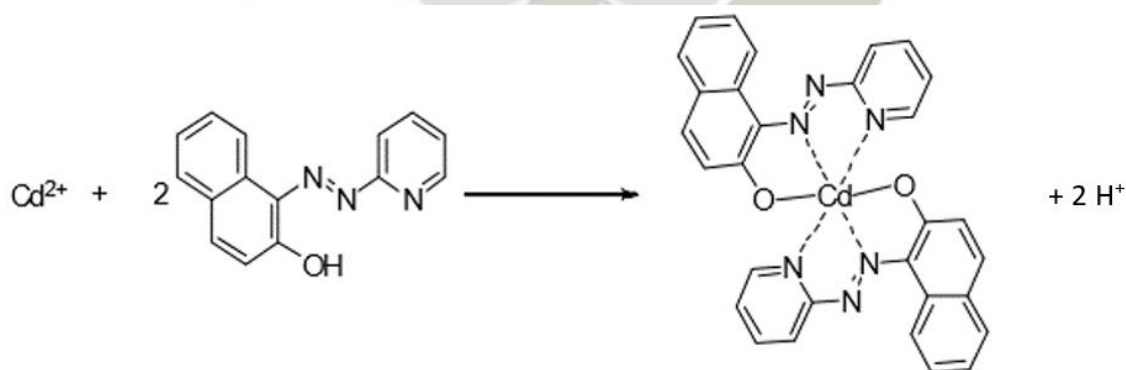


Fig. 1.4 Formación del complejo Cd(II)-PAN.



#### 1.2.3.4 Electrodo de membrana modificada

Estos electrodos se pueden fabricar mediante el uso de membranas de material compuesto, en el que una enzima presente en la parte externa de la membrana cataliza una reacción química específica para generar iones producto. Estos iones pueden ser detectados por una membrana selectiva de iones interna. El ejemplo más conocido es la detección selectiva de urea utilizando ureasa como el catalizador enzimático. El amoníaco generado, a continuación, puede ser detectado por un electrodo de amoníaco o de amonio. Del mismo modo, las reacciones enzimáticas que generan protones pueden ser seguidos con el uso de membranas para medir pH. Hay una multiplicidad de enzima-electrodos que pueden ser fabricados de esta manera, con sustratos que incluyen alcoholes alifáticos, acetilcolina, amigdalina, asparagina, glucosa, glutamina, penicilina y otros.

Electrodos modificados se puede diseñar también como sensores de gas potenciométricos. El concepto original se realizó para detectar dióxido de carbono, pero el principio sobre el que opera este electrodo es general para otros sensores de gas, como  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{HCN}$ , etc. Estos electrodos se basan en la medición de la variación local de la actividad del ion, causada por la penetración de las moléculas de gas (a través de una membrana permeable a los gases hidrófobos) al compartimento de electrodo interior y su posterior interacción con una solución interna. Para el electrodo de  $\text{CO}_2$ , por ejemplo, se dan una serie de equilibrios como la disociación de las moléculas gaseosas entre el electrodo y la muestra (llamado equilibrio de solubilidad) y su posterior hidrólisis que se da en la solución interna y que varía el pH de la solución. El cambio de pH es detectado por un electrodo de pH interno (un electrodo de bicarbonato selectivo también puede aplicarse). Es importante tener en cuenta que si la especie detectada son los iones de hidrógeno, a continuación, todas las especies de ácido/base interfieren.<sup>47</sup>

## CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1 Reactivos

Los productos químicos usados fueron de calidad analítica y no se hizo ninguna purificación adicional. Para la preparación de la membrana se usaron 1-(2-Piridilazo)-2-naftol de la casa Fisher Scientific. Policloruro de vinilo (PVC) (peso molecular 233000 y 43000), 2-Nitrofenil-octil-éter (NPOE) y tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio de la casa Sigma-Aldrich. Tetrafenilborato de sodio (NaTPB) y tetrahidrofurano (THF) de la casa Merck.

Para evaluar la membrana se usaron soluciones de las sales  $\text{CdCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Sigma-Aldrich),  $\text{NaNO}_3$  (Biolab Reagent),  $\text{KNO}_3$  (Merck), además de soluciones estándar de  $\text{Al}(\text{III})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  y  $\text{Zn}(\text{II})$  a concentraciones de 1000 mg/L (Merck). Para preparar todas las soluciones acuosas se utilizó agua destilada. Se preparó una solución madre 0.1 mol/L de  $\text{Cd}(\text{II})$ , disolviendo la sal de nitrato en agua ultrapura, ésta fue valorada utilizando la técnica voltamperométrica.

### 2.2 Equipos y materiales

Para el sistema de medición se usó como potenciómetro un medidor de pH/mV 827 pH lab (Metrohm), como electrodo de referencia un electrodo de  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  (6.0726.100) con puente salino (Metrohm), un baño de agua digital (Premiere) y una celda termostatazada de 100 mL. Se utilizó Ertalyte® PET-P para la construcción del electrodo y un alambre de plata (99.99%) para el sistema interno del electrodo.

### 2.3 Diseño del cuerpo del electrodo

Se diseñará un cuerpo del electrodo que permita: montar membranas de PVC con un diámetro adecuado en cabezales intercambiables, colocar un electrodo de referencia interno, un ensamblado fácil y rápido, una salida para la conexión a una estación potenciométrica y finalmente que este fabricado de un material inerte y resistente. El diseño se realizará en el programa CorelDraw X7.

## 2.4 Construcción del cuerpo del electrodo

Para la construcción del cuerpo del electrodo se usará Ertalyte® PET-P, un material hecho de polietileno tereftalato que presenta una alta rigidez y buena resistencia química, especialmente adecuado para fabricar piezas mecánicas de precisión. Se empleará el diseño previamente elaborado.

## 2.5 Fabricación de las membranas

La preparación de las membranas se realizará en concordancia a los métodos usados en investigaciones previas.<sup>48-53</sup> Se mezclarán cantidades suficientes de policloruro de vinilo (matriz), 1-(2-Piridilazo)-2-naftol (ionóforo), 2-Nitrofenil-octil-éter (plastificante), tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio o tetrafenilborato de sodio (repelente de aniones) y tetrahidrofurano (disolvente).

## 2.6 Implementación de las membranas

Las membranas fabricadas serán cortadas con diámetros adecuados y se pegarán en los cabezales intercambiables con la ayuda de silicona líquida comercial. Estas se dejarán al aire libre hasta que queden completamente secas.

## 2.7 Construcción del electrodo de referencia interno

El electrodo de referencia interno estará constituido por un alambre de Ag revestido con una capa de Ag/Cl sumergido en una solución de  $\text{CdCl}_2$ , para el recubrimiento del alambre de Ag se llevará a cabo un proceso de electrólisis.

## 2.8 Medición de la fuerza electromotriz

Todas las mediciones de la FEM (fuerza electromotriz medida como potencial del electrodo selectivo de iones menos el potencial del electrodo de referencia externo) se llevarán a cabo con el siguiente conjunto de células:

$\text{Ag/AgCl} \mid \text{Solución interna} \mid \text{Membrana} \mid \text{Solución de prueba} \mid \text{Electrodo de ref. externo}$



## 2.9 Optimización de los componentes de la membrana

Con el fin de optimizar la composición de las membranas se realizará un diseño experimental donde se tendrá en cuenta tres factores, el tipo de PVC (de alto o bajo peso molecular), la proporción del ionóforo en la composición total de la membrana y dos tipos de repelentes de aniones, los datos evaluados serán la pendiente y el rango lineal de trabajo. El paquete estadístico que se utilizará será el MINITAB 17.

Cuando se obtenga una composición óptima de la membrana se procederá a realizar pruebas con ésta.

## 2.10 Evaluación del electrodo

### 2.10.1 Acondicionamiento de la membrana

La membrana será sometida a cinco procesos de acondicionamiento antes de ser usada: al aire libre, por inmersión en agua destilada y por inmersión en soluciones  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  mol/L de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Se investigará el tiempo que las membranas necesitan estar sometidas a determinado proceso para obtener potenciales reproducibles y con poco ruido.

### 2.10.2 Efecto de la solución interna

Con el fin de determinar si la concentración de la solución de llenado interna del electrodo afectará el rendimiento de éste, se evaluarán tres concentraciones de solución interna de  $\text{CdCl}_2$  ( $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  mol/L).

### 2.10.3 Efecto del pH sobre el potencial del electrodo

Para evaluar la influencia del pH sobre el potencial del electrodo se fijarán concentraciones de  $\text{Cd}(\text{II})$  en celda, llevadas primero a un pH aproximado de 2 con la adición de  $\text{HNO}_3$  0.1 mol/L, para posteriormente elevar el pH agregando alícuotas de  $\text{NaOH}$  0.01 mol/L, hasta un pH aproximado de 10, se registrarán los cambios en el potencial y estos serán graficados frente al pH.

#### 2.10.4 Gráficos de calibración

Se graficará la FEM del conjunto de células antes descrito frente al logaritmo de la concentración de nuestra especie en interés Cd(II).<sup>54-56</sup> Como se recomienda la FEM se trazará en el eje de las ordenadas (eje vertical) con los potenciales más positivos en la parte superior de la gráfica y el logaritmo de la concentración se representará en el eje de las abscisas (eje horizontal) con la concentración creciente a la derecha.<sup>57</sup> Se utilizará el método de adiciones estándar recomendado por la IUPAC,<sup>58</sup> en un intervalo de concentraciones de  $1.00 \times 10^{-7}$  a  $2.19 \times 10^{-3}$  mol/L del ion Cd(II), por lo que el potencial será registrado luego de cada adición. Se utilizará NaNO<sub>3</sub> como ajustador iónico (para mantener la fuerza iónica constante) a una concentración final de 0.5 mol/L en una celda que contendrá un volumen inicial de 50 mL de agua destilada.

Un gráfico de calibración tiene ordinariamente la forma mostrada en la Fig. 2.1, en ésta se aprecia una zona horizontal donde las concentraciones o actividades del ion de interés son demasiado pequeñas como para producir alguna respuesta en el potencial, y una zona donde se observa una respuesta lineal creciente al aumento de las concentraciones o actividades de nuestro analito.<sup>57,59</sup>

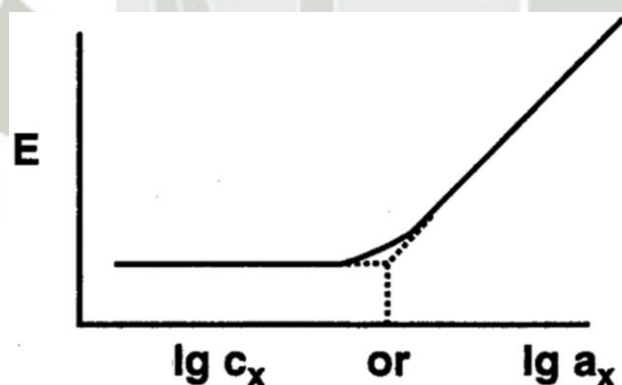


Fig. 2.1 Gráfico de calibración y determinación del límite de detección. (Tomada de Burnett et al., 2000).

#### 2.10.5 Límite de detección

El límite de detección (LD) se define como la concentración (o actividad) del ion de interés en el punto de intersección entre la extrapolación de recta correspondiente a la zona lineal creciente de respuesta y la recta correspondiente a zona horizontal de respuesta, es decir, las concentraciones más bajas de la curva de calibración, como se muestra en la Fig. 2.1 Debido a

que muchos factores afectan al límite de detección, es importante conocer las condiciones experimentales, etc.<sup>57,59</sup>

### 2.10.6 Tiempo de respuesta práctico $t(\Delta E/\Delta t)$

El tiempo de respuesta práctico es el tiempo transcurrido entre el instante en el que el electrodo selectivo de iones y el electrodo de referencia son puestos en contacto con una solución de muestra (o el instante en el que se cambia la concentración del ion de interés) y el primer instante en el que la pendiente de  $E$  contra  $t$  se vuelve igual a  $0,1 \text{ mV/min}$ . Las condiciones experimentales utilizadas deben indicarse, como la velocidad de agitación, la composición de la solución para la que se mide el tiempo de respuesta, el uso previo y el pre acondicionamiento del electrodo.<sup>57,59</sup> La Fig. 2.2 nos muestra el tiempo de respuesta práctico.

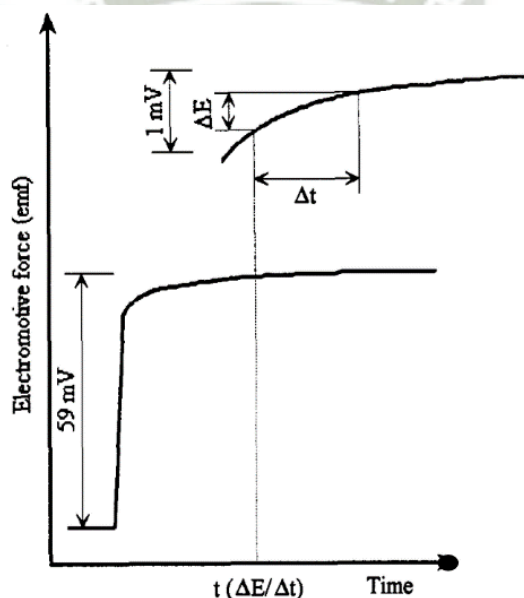


Fig. 2.2 Tiempo de respuesta práctico de un electrodo ion selectivo. (Tomada de Buck et al., 1994).

### 2.10.7 Efecto memoria

Los efectos memoria del electrodo ocurren cuando hay una diferencia entre la FEM que primero se observa en una solución que contiene una concentración “x” y una segunda observación de la FEM en la misma solución después de exponer el electrodo a una concentración diferente de “x”. El error sistemático está generalmente en la dirección de la concentración de la solución en la que el electrodo estaba previamente sumergido. Se esperan



respuestas normales y reversibles cuando se permite un tiempo suficiente para que el sistema vuelva a su estado inicial.<sup>57,59</sup>

### 2.10.8 Repetibilidad y Reproducibilidad

La repetibilidad y la reproducibilidad son las desviaciones estándar de los datos de la FEM recogidos en una serie de mediciones en soluciones de diferentes concentraciones del ion (después de retirar y lavar los electrodos). La diferencia principal entre estos dos términos radica en el hecho que la repetibilidad se refiere a las desviaciones estándar en mediciones realizadas en el mismo día, con el mismo electrodo y con las mismas condiciones de trabajo. Mientras que la reproducibilidad se refiere a las desviaciones estándar en mediciones realizadas en distintos días y variando las condiciones de trabajo (como distintas membranas, distintos analistas, etc).<sup>57,59</sup> Para evaluar si la repetibilidad y la reproducibilidad de un método es aceptable se usa el coeficiente de variación, este no debe ser mayor a 1% en el caso de la repetibilidad y 2% en el caso de la reproducibilidad. Se evaluarán la repetibilidad y la reproducibilidad del electrodo calculando los coeficientes de variación luego de registrar los potenciales al realizar varios gráficos de calibración, en un día y con la misma membrana para el caso de la repetibilidad y en varios días y con distintas membranas para el caso de la reproducibilidad.

### 2.10.9 Tiempo de vida

El tiempo de vida de un electrodo ion selectivo puede definirse como el tiempo en que la pendiente no sufre un cambio significativo, éste se determinará realizando gráficos de calibración y determinando las pendientes a lo largo de distintos días hasta que se observe un cambio estadísticamente significativo.

### 2.10.10 Estudios de interferencia

Se realizarán estudios de interferencia de los iones Al(III), Pb(II), K(I), Mg(II), Ca(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III), Co(II), Cu(II) y Zn(II) a través de la determinación de los coeficientes de selectividad potenciométricos. El coeficiente de selectividad potenciométrico  $K_{xy}$  define la capacidad de un electrodo selectivo de iones para distinguir el ion primario de otros iones en la misma solución. El coeficiente de selectividad se evalúa por medio de la respuesta del potencial del electrodo selectivo de iones en disoluciones mixtas del ion primario “x” y el ion interferente “y”, o en soluciones separadas de éstos. Se deben especificar siempre las

concentraciones o actividades de los iones con los cuales se determinará el coeficiente de selectividad. El valor de  $K_{xy}$  es definido por la ecuación de Nikolsky-Eisenman. Cuanto menor sea el valor de  $K_{xy}$  mayor es la preferencia del electrodo por el ion primario.<sup>37</sup>

#### 2.10.10.1 Ecuación de Nikolsky Eisenman

Si la diferencia de potencial entre un electrodo selectivo de iones (que responde predominantemente a la especie “x”) y un electrodo de referencia adecuado se mide en soluciones mixtas que contienen iones “y” y “z”, por ejemplo, a menudo se obedece la siguiente ecuación empírica

$$E = \text{cste} + \frac{RT \cdot \ln 10}{z_x F} \log [a_x + K_{xy} (a_y)^{\frac{z_x}{z_y}} + K_{xz} (a_z)^{\frac{z_x}{z_z}} + \dots]$$

Donde R, T y F son constantes ya definidas,  $a_x$  es la actividad del ion primario “x”;  $a_y$  y  $a_z$  son las actividades de los iones interferentes “y” y “z”, respectivamente;  $z_x$  es un entero con signo y magnitud correspondiente a la carga del ion primario “x”,  $z_y$  y  $z_z$  son enteros con el mismo signo que  $z_x$  y magnitud correspondientes a las cargas de los iones interferentes “y” y “z”, respectivamente. El término “cste” incluye el potencial estándar del electrodo selectivo de iones, el potencial del electrodo de referencia y el potencial de unión líquida.<sup>59</sup>

A continuación se presenta el método con el cual se calcularán los coeficientes de selectividad.

#### 2.10.10.2 Método de interferencia fija (FIM)

El potencial de una celda que comprende un electrodo selectivo de iones y un electrodo de referencia se mide con soluciones de actividad constante del ion interferente  $a_y$  y variando la actividad del ion primario  $a_x$ . Los valores de potencial obtenidos se representan gráficamente frente al logaritmo de la actividad o concentración del ion primario. La actividad o concentración correspondiente al punto de intersección de la extrapolación de las porciones lineales de esta curva indica el valor de  $a_x$ , el cual se utilizará para calcular  $K_{xy}$  a partir de la ecuación:<sup>60</sup>

$$K_{xy} = \frac{a_x}{(a_y)^{\left(\frac{z_x}{z_y}\right)}}$$

Donde  $z_x$  y  $z_y$  son las cargas del ion primario e interferente respectivamente.

### **2.10.11 Aplicación en muestras reales y comparación con un método estándar**

El electrodo desarrollado se utilizará para la determinación y cuantificación de iones Cd(II) en muestras naturales de agua. La muestra será tomada del río Chili y se cumplirán los criterios del Protocolo de monitoreo de la calidad sanitaria de los recursos hídricos superficiales, establecidos por DIGESA. Además, las concentraciones de Cd(II) también se determinarán por espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES), este será usado como método estándar (método acreditado por el INACAL según la norma EPA 200.7 en el Laboratorio de Ensayo y Control de Calidad de la UCSM). Los resultados de las concentraciones de Cd(II) obtenidos por ambos métodos serán comparados estadísticamente.





## CAPÍTULO III: RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Diseño del cuerpo del electrodo

Para la elaboración del diseño del cuerpo del electrodo se tomó en cuenta los modelos de los electrodos convencionales y las características descritas en el capítulo anterior, una de las limitantes fue la conexión al medidor de pH/mV 827 pH lab, ésta es a través de un cable especial que tiene un cabezal enroscable (6.2104.020) (Fig. 3.1). Por lo que se decidió diseñar una unión que permita esta conexión.



Fig. 3.1 Cable de conexión.

El diseño de la unión se aprecia en la Fig. 3.2a, ésta presenta doble rosca, una para conectarse con el cable antes descrito y otra para la tapa superior del electrodo, en esta conexión además se soldará un alambre de Ag/AgCl que es por donde se enviará la señal eléctrica.

El diseño del electrodo consta de 4 partes:

Una primera parte es la tapa superior del electrodo (Fig. 3.2b) que tiene un orificio donde justamente se acopla mediante rosca la unión fabricada, esta tapa se une por presión al cuerpo del electrodo.

El cuerpo del electrodo hueco (Fig. 3.2c) con una rosca interna en la cual irá el cabezal intercambiable. Es en el interior de este cuerpo donde se sumergirá el alambre de Ag/AgCl en una solución interna de  $\text{CdCl}_2$ .

El cabezal intercambiable hueco (Fig. 3.2d), llamado así porque se construirán varios que irán intercambiándose para evaluar distintas membranas de una manera rápida. Este cabezal presenta dos roscas externas, una de ellas para unirlo al cuerpo y otra para la tapa inferior del electrodo. Es en el borde inferior de este cabezal donde se pegará la membrana, además, este

cabezal permite una unión interna entre la membrana y el alambre de Ag/AgCl, por lo que también contiene  $\text{CdCl}_2$ .

Finalmente una tapa inferior (Fig. 3.2e) con rosca interna para unirla al cabezal intercambiable, ésta cumple la función de proteger la membrana. La Fig. 3.3 muestra como quedarán ensambladas las piezas.

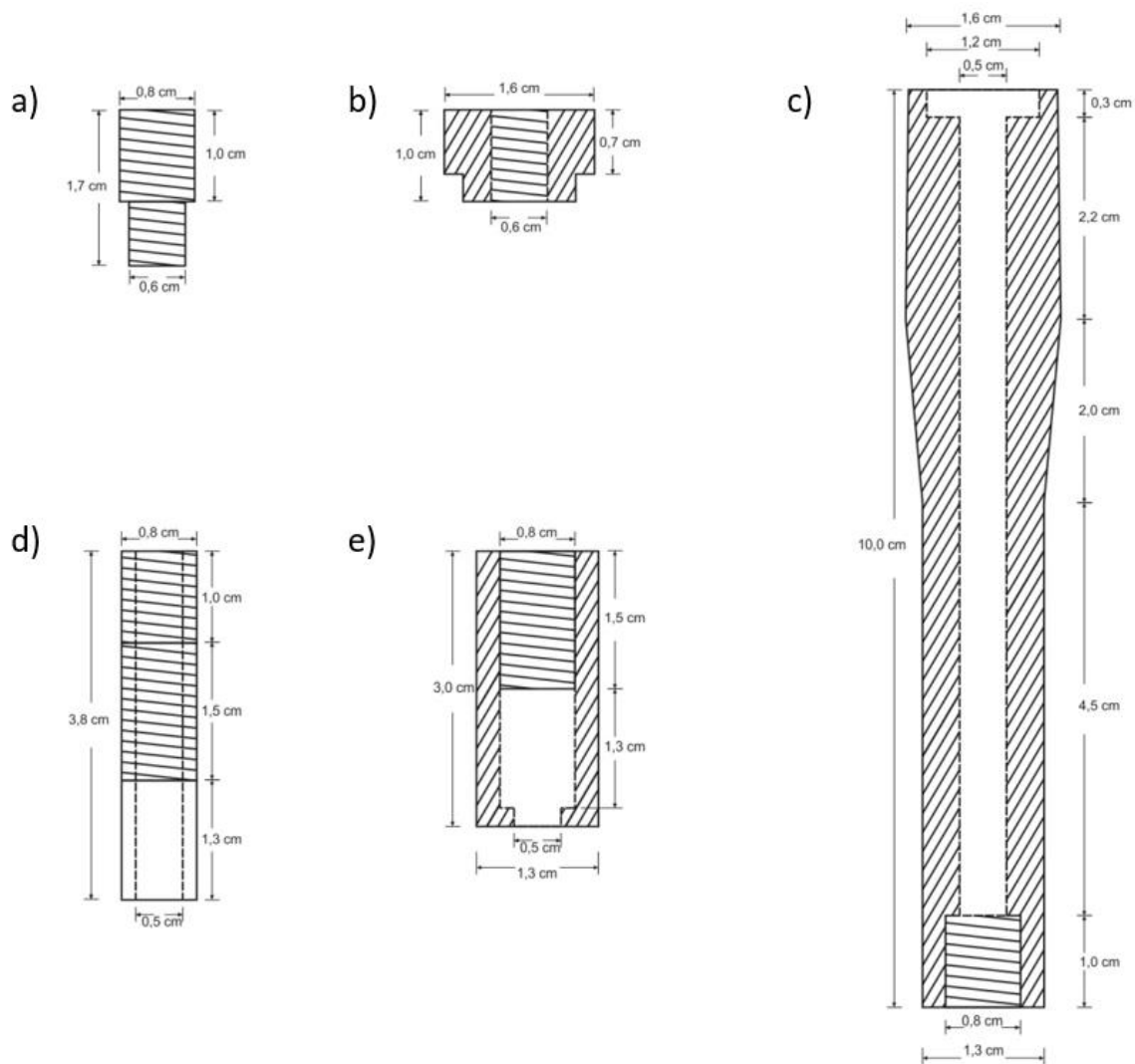


Fig. 3.2 Diseño del electrodo.

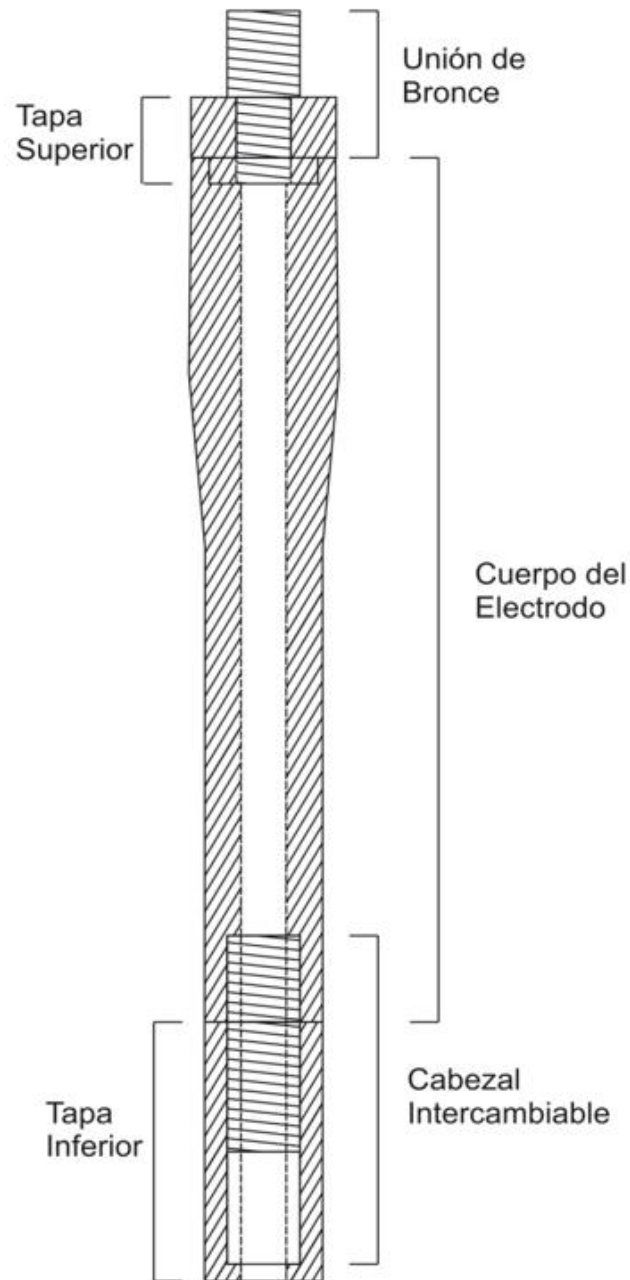


Fig. 3.3 Ensamblaje de las piezas diseñadas.

### 3.2 Construcción del cuerpo del electrodo

Para la construcción de las piezas diseñadas se usó Ertalyte® PET-P y para la construcción de la unión antes descrita se usó bronce. Todas las piezas fueron llevadas a torneado tal y como se presenta en el diseño anterior. Se construyó un total de 12 cabezales intercambiables para agilizar los ensayos. La Fig. 3.4 presenta las piezas del electrodo ya torneadas.



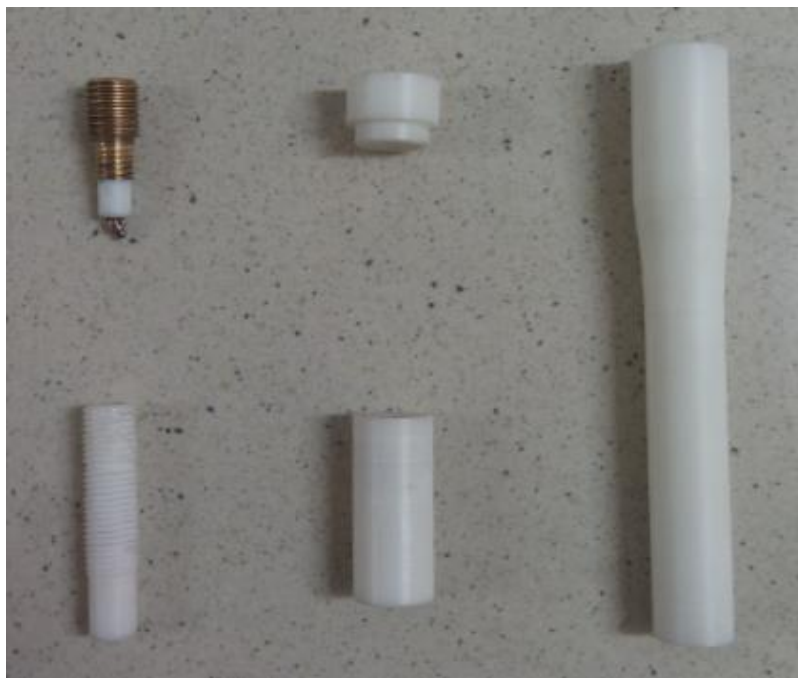


Fig. 3.4 Piezas torneadas.

### 3.3 Fabricación de las membranas

Las cantidades de ionóforo, repelente de aniones y PVC se pesaron en pesafiltros, luego se trasvasaron a un tubo de ensayo con tapa rosca de 10 mL, donde se añadió el plastificante y finalmente 3 mL de tetrahidrofurano para luego ser llevado al agitador vórtex por aproximadamente 3 min, hasta observar una mezcla perfectamente homogénea. Esta solución se trasvasó a una placa Petri de 50 mm de diámetro, libre de polvo y rayaduras, sobre la cual se puso papel filtro para permitir la evaporación del disolvente pero a su vez impedir el ingreso de polvo, se dejó secando por 24 h. (Fig. 3.5).



Fig. 3.5 Fabricación de las membranas.

### 3.4 Implementación de las membranas

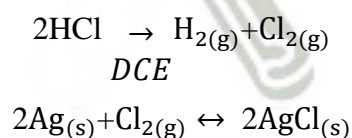
Una vez secas las membranas se procedió a cortar círculos de aproximadamente 8 mm de diámetro sobre la misma placa con la ayuda de un bisturí, luego se añadió sobre la parte lisa del cabezal intercambiable cantidades suficientes de silicona líquida comercial y se procedió a pegar con mucho cuidado los círculos cortados de tal manera que queden totalmente estirados sin presentar arrugas, estos también se dejaron secando por 24 h.



Fig. 3.6 Implementación de las membranas en los cabezales intercambiables.

### 3.5 Construcción del electrodo de referencia interno

Para revestir el alambre de Ag con AgCl, se llevó a cabo un proceso de electrólisis, en el cual se usó un alambre de Ag de 8 cm de largo y un diámetro aproximado de 0.5 mm, una solución de HCl 1 mol/L, un alambre de Pt y una batería pequeña de 9V. El alambre de Ag trabaja como cátodo (se conecta al polo negativo de la batería) y el alambre de Pt como ánodo (se conecta al polo positivo de la batería). Cuando esto sucede se dan las siguientes reacciones que permiten el revestimiento con AgCl.



*DCE*: Dispositivo de corriente eléctrica.

Este alambre de Ag/AgCl se suelda con estaño a la unión fabricada (más arriba descrita) con la ayuda de un caudín. Así se mandará la señal eléctrica generada en el interior del electrodo al medidor de pH/mV.



### 3.6 Medición de la fuerza electromotriz

La medición de la FEM se realizó mediante un medidor de pH/mV 827 pH lab en una celda que contenía un electrodo indicador (ISE) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl con puente salino. Todas las medidas de potencial se realizaron con agitación constante en una celda termostatzada a  $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ . La Fig. 3.7 muestra el sistema de trabajo.



Fig. 3.7 Sistema de trabajo.

### 3.7 Optimización de los componentes de la membrana

Está bien establecido que la respuesta del electrodo depende de la clase y la cantidad de componentes de la membrana sensora.<sup>61,62</sup> Con el fin de optimizar la composición de la membrana se realizó un diseño experimental.

#### 3.7.1 Elaboración del diseño experimental

Para realizar el diseño experimental se tuvo en cuenta tres factores y dos niveles por cada factor, estos se presentan en la Tabla 3.1. Con los datos se desarrolló un diseño factorial  $2^3$  con tres replicas por punto, por lo que en total se prepararon 8 membranas que se evaluaron por triplicado, dando un total de 24 ensayos, estos se presentan en la Tabla 3.2. La composición de las 8 membranas preparadas se presenta en la Tabla 3.3.



Tabla 3.1 Factores y sus niveles.

<b>Factor</b>	<b>Nivel bajo (-1)</b>	<b>Nivel alto (+1)</b>
<b>Tipo de PVC</b>	BPM	APM
<b>Proporción del ionóforo</b>	2.5%	5%
<b>Tipo de repelente</b>	R1	R2

BPM: bajo peso molecular, APM: alto peso molecular, R1: tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio, R2: tetrafenilborato de sodio (NaTPB), la proporción del ionóforo hace referencia al porcentaje en la composición total de la membrana.

Tabla 3.2 Matriz para el análisis del diseño factorial.

<b>Ensayo</b>	<b>PVC</b>	<b>Ionóforo</b>	<b>Repelente</b>
1	BPM	5.0%	R2
2	BPM	2.5%	R2
3	APM	5.0%	R2
4	APM	2.5%	R1
5	APM	5.0%	R1
6	APM	2.5%	R2
7	BPM	5.0%	R1
8	BPM	5.0%	R2
9	APM	2.5%	R2
10	BPM	2.5%	R1
11	APM	5.0%	R2
12	BPM	2.5%	R2
13	APM	2.5%	R2
14	BPM	5.0%	R1
15	BPM	5.0%	R2
16	APM	5.0%	R2
17	BPM	2.5%	R1
18	APM	2.5%	R1
19	BPM	5.0%	R1
20	APM	5.0%	R1
21	APM	2.5%	R1
22	BPM	2.5%	R2
23	BPM	2.5%	R1
24	APM	5.0%	R1

Tabla 3.3 Composición de las 8 membranas preparadas.

Membrana	PVC	Ionóforo	Repelente
A	APM	5.0%	R1
B	BPM	5.0%	R1
C	APM	2.5%	R2
D	BPM	5.0%	R2
E	BPM	2.5%	R1
F	APM	2.5%	R1
G	BPM	2.5%	R2
H	APM	5.0%	R2

### 3.7.2 Resultados del diseño experimental

Se evaluó la respuesta de la membrana como la pendiente obtenida luego de realizar gráficos de calibración para cada uno de los ensayos, además también se determinó el rango lineal de trabajo. Los resultados son presentados en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4 Resultados del diseño factorial.

Membrana	Pendiente			Pendiente Promedio	Rango lineal de trabajo (mol/L)
	Replica 1	Replica 2	Replica 3		
A	22.71	23.52	23.19	23.14±0.40	$1.00 \times 10^{-5} - 2.19 \times 10^{-3}$
B	28.04	28.13	28.41	28.19±0.19	$1.00 \times 10^{-5} - 2.19 \times 10^{-3}$
C	17.90	17.46	18.47	17.94±0.51	$1.00 \times 10^{-4} - 2.19 \times 10^{-3}$
D	23.63	23.03	23.22	23.29±0.30	$2.19 \times 10^{-5} - 2.19 \times 10^{-3}$
E	25.69	25.98	25.90	25.86±0.15	$1.00 \times 10^{-5} - 2.19 \times 10^{-3}$
F	21.77	22.30	22.86	22.31±0.55	$2.19 \times 10^{-5} - 2.19 \times 10^{-3}$
G	19.95	20.25	20.56	20.25±0.31	$2.19 \times 10^{-5} - 2.19 \times 10^{-3}$
H	19.61	20.06	20.05	19.91±0.26	$1.00 \times 10^{-5} - 2.19 \times 10^{-3}$

#### 3.7.2.1 Efectos principales

La Fig. 3.8 presenta la gráfica de los efectos principales. En ésta se puede observar que los tres factores afectan la pendiente debido a que en los tres casos las líneas no son horizontales. El tipo de PVC que presenta una media de pendiente mayor es el de bajo peso molecular. La proporción del ionóforo de 5% es la que también presentó una media de pendiente mayor frente

a la del 2.5%, asimismo el repelente que presentó una media de pendiente mayor fue el R1 (tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio). La línea central de referencia es la media general.

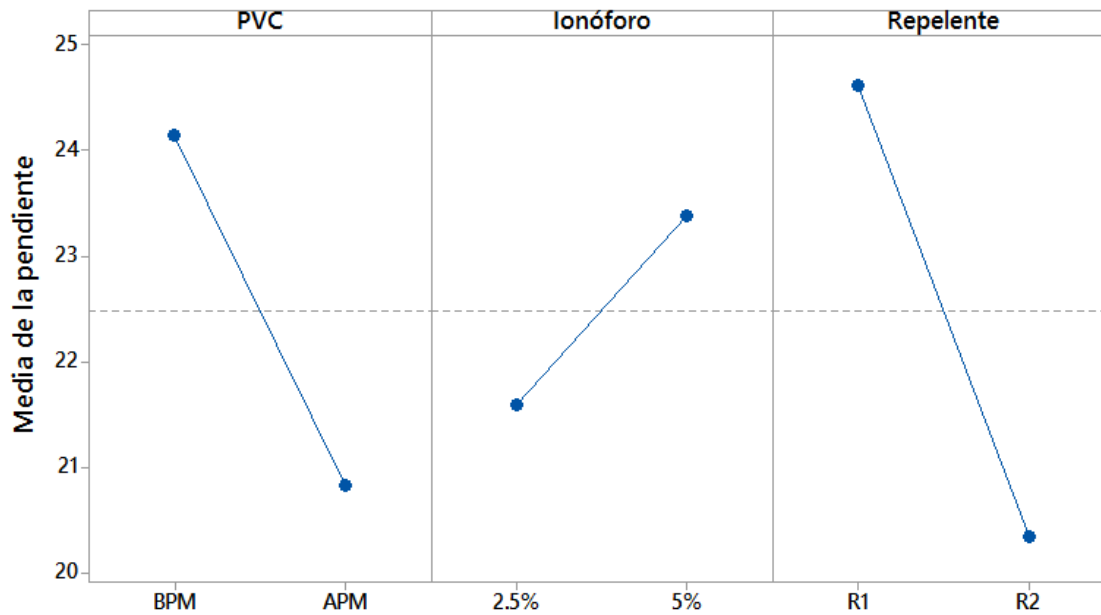


Fig. 3.8 Gráfica de los efectos principales para la pendiente.

Es importante mencionar que, si bien la gráfica nos muestra los efectos principales, no nos indica si estos son estadísticamente significativos, para esto utilizaremos el diagrama de Pareto presentado más adelante.

### 3.7.2.2 Interacción de efectos

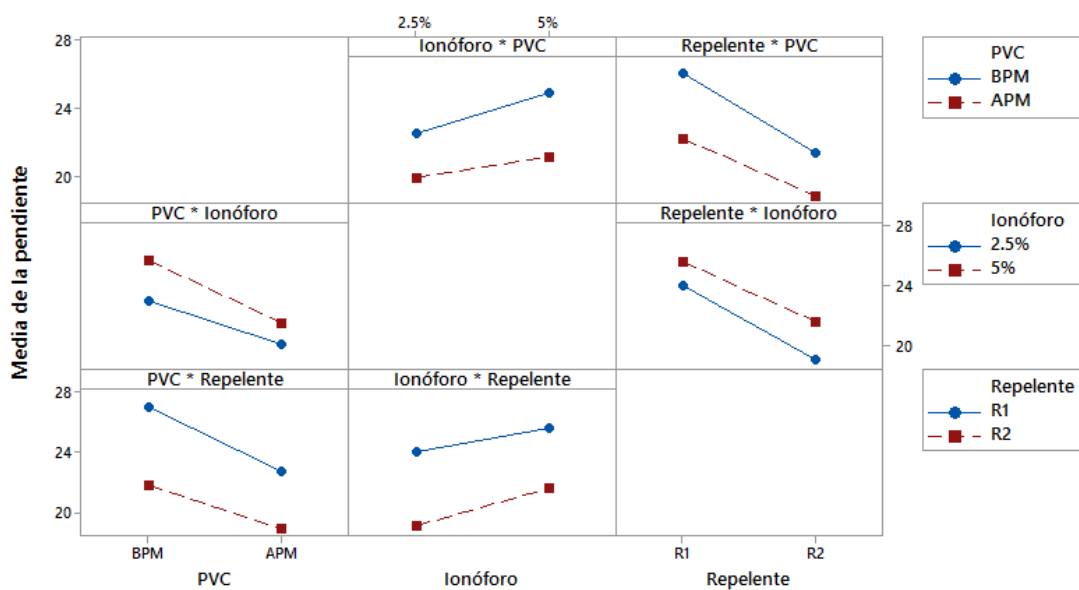


Fig. 3.9 Gráfica de interacción de los efectos para la pendiente.



La Fig. 3.9 presenta la gráfica de interacción de efectos. En ésta se puede observar interacciones entre todos los factores, ya que los niveles de un factor están afectando los efectos de los demás factores, para apreciar mejor esto, analicemos uno de los subgráficos.

### **Análisis de la interacción Repelente \* Ionóforo**

Se aprecia una interacción entre el repelente y el ionóforo. Si bien en ambos casos las pendientes mejoran si cambiamos el tipo de repelente de R2 a R1, en el caso de la proporción 2.5% vemos que la pendiente cambia más drásticamente, ya que de una pendiente media de aproximadamente 19 cuando el repelente es R2, varía a aproximadamente 24 cuando el repelente es R1, es decir, el nivel del repelente parece haber afectado más a la proporción del 2.5% que a la del 5% (que va de aproximadamente 22 a aproximadamente 25). Por lo que decimos que el tipo de repelente está afectando a la proporción del ionóforo directamente en la media de la pendiente, hay una interacción entre los niveles del repelente y la proporción del ionóforo.

Remarquemos que si las líneas hubieran sido paralelas, estaríamos diciendo que no hay interacción entre los factores, ya que los niveles del repelente (R1 y R2), no estarían afectando la pendiente cuando se usa una proporción del ionóforo u otra. El efecto de la proporción del ionóforo no dependería del nivel del repelente.

Como podemos observar ninguno de los subgráficos muestra dos líneas paralelas, por lo que decimos que hay interacción entre todos los factores, en algunos en mayor grado que en otros, cabe resaltar que, si bien esta gráfica nos muestra las interacciones, no nos dice si estas son estadísticamente significativas, lo cual se analizará con el diagrama de Pareto, que se presenta a continuación.

#### **3.7.2.3 Diagrama de Pareto**

Si bien los efectos principales y la interacción de efectos nos brinda información sobre cada factor y de sus interacciones, no nos dice nada de la importancia y magnitud desde el punto de vista estadístico, el diagrama de Pareto nos muestra el valor absoluto de los efectos y traza una línea vertical de referencia en la gráfica, ésta indica la magnitud mínima en la cual un efecto (o interacción de efectos) es estadísticamente significativo, en otras palabras, cualquier efecto que supere la línea vertical es estadísticamente significativo. La Fig. 3.10 nos muestra el diagrama

de Pareto, en ésta se puede observar que todos los efectos (salvo la interacción de los tres factores a la vez) son estadísticamente significativos ( $\alpha=0.05$ ).

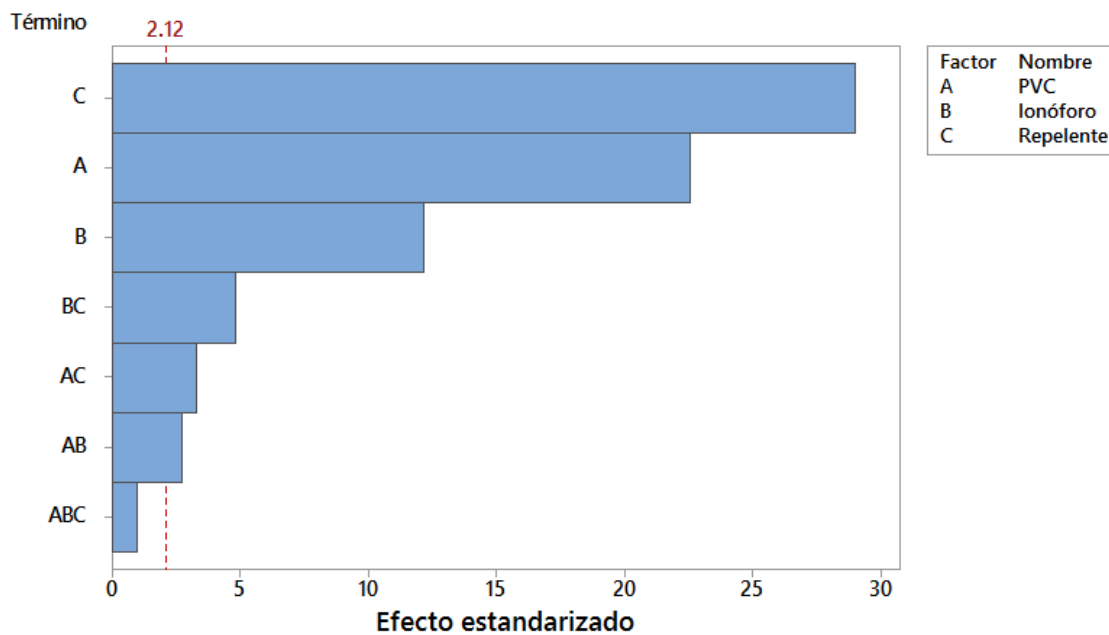


Fig. 3.10 Diagrama de Pareto de efectos estandarizados.

En los apartados anteriores ya se había mencionado que los tres factores presentaban efectos principales y que también había interacciones entre todos ellos, con el diagrama de Pareto confirmamos además que todos estos efectos son importantes desde el punto de vista estadístico y que van a afectar la pendiente de nuestro electrodo.

Gracias a este análisis factorial se determinó que la composición correspondiente a la membrana B era la que presentaba las mejores características de rendimiento (pendiente y rango lineal de trabajo), por lo que se tomó a ésta como la membrana óptima.

### 3.8 Evaluación del electrodo

Se procedió con la evaluación del electrodo, todos los ensayos se realizaron con la membrana B.

#### 3.8.1 Acondicionamiento de la membrana

Con el fin de determinar el mejor proceso de acondicionamiento para obtener potenciales estables y con poco ruido, se fabricaron cinco membranas iguales y éstas fueron acondicionadas tanto al aire libre, por inmersión en agua destilada y por inmersión en soluciones  $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  mol/L de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  por un tiempo de 24 horas, después del cual fueron probadas sometiénolas a una concentración fija  $10^{-4}$  mol/L de Cd(II).

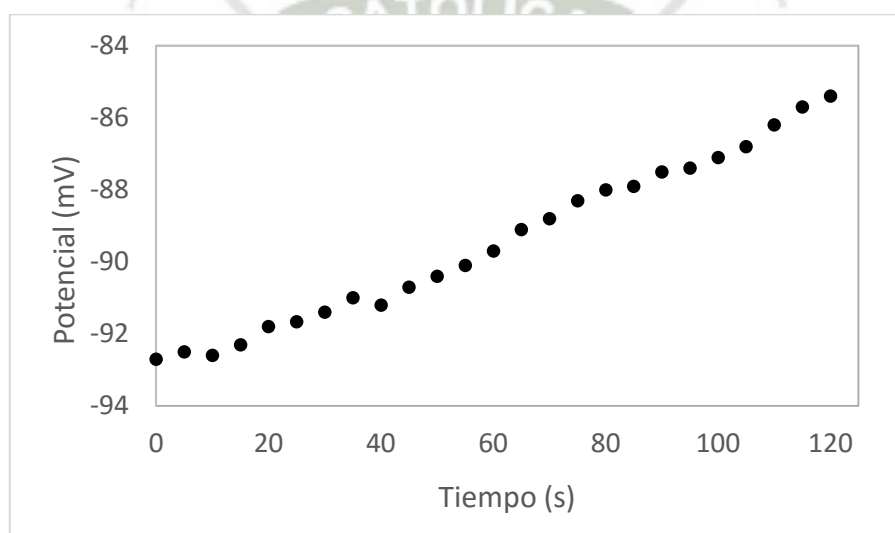


Fig. 3.11 Proceso de acondicionamiento al aire libre.

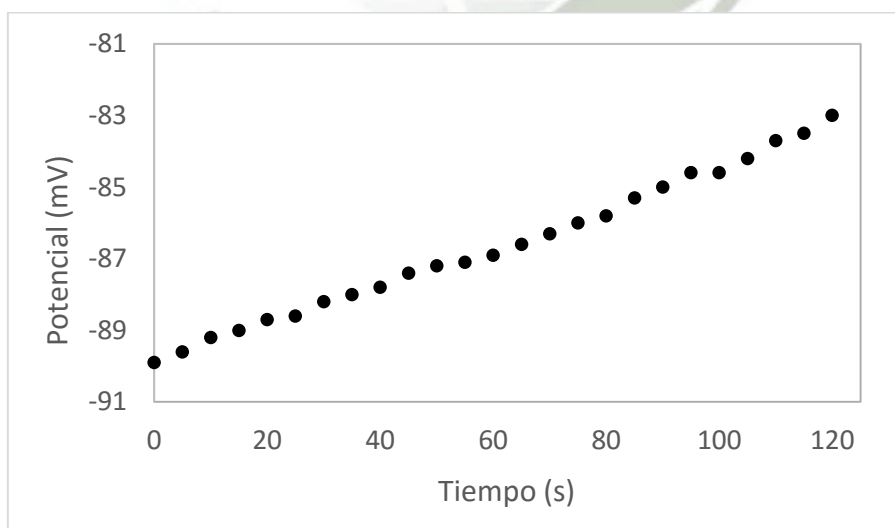


Fig. 3.12 Proceso de acondicionamiento en agua destilada.



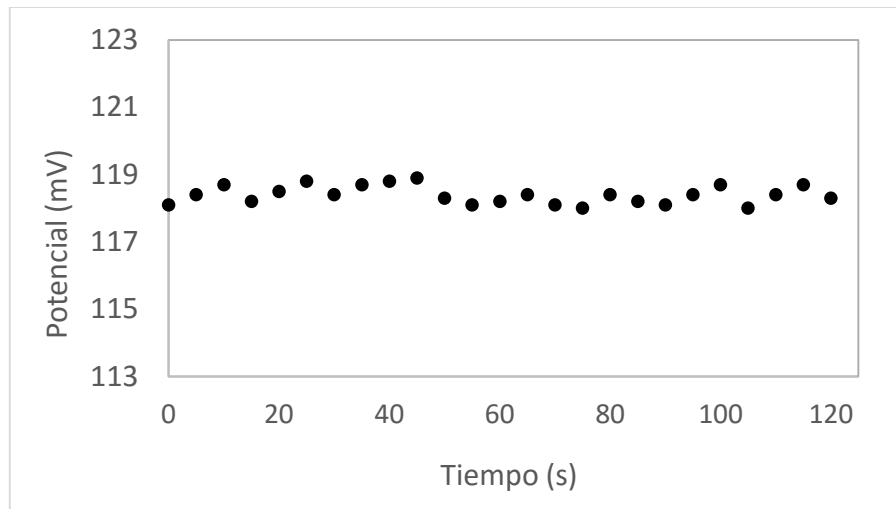


Fig. 3.13 Proceso de acondicionamiento en una solución  $10^{-3}$  mol/L de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

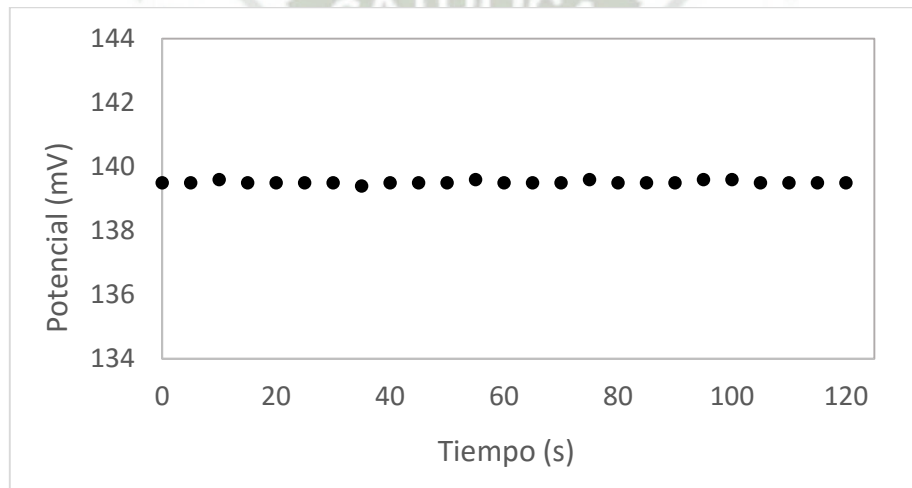


Fig. 3.14 Proceso de acondicionamiento en una solución  $10^{-2}$  mol/L de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

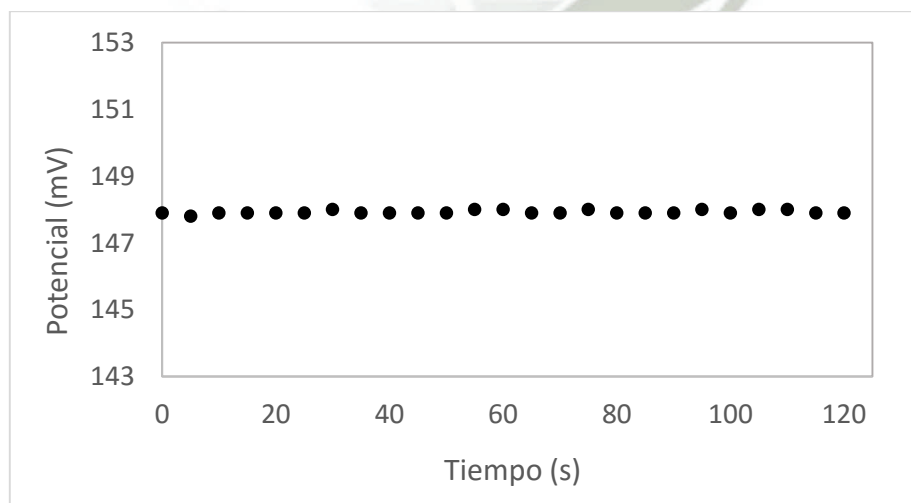


Fig. 3.15 Proceso de acondicionamiento en una solución  $10^{-1}$  mol/L de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

Las figuras (Fig. 3.11 - Fig. 3.15) muestran los potenciales registrados frente al tiempo para todos los procesos de acondicionamiento. Se observó que solo cuando se someten a las soluciones de acondicionamiento  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  mol/L de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  se obtenían potenciales estables, esto se atribuye al hecho de que los electrodos necesitan al menos 24 horas de acondicionamiento para saturar la membrana de PVC en el ion primario.<sup>63,64</sup> Estos resultados guardan congruencia con otras investigaciones realizadas.<sup>49,65</sup> Por lo que se decidió tomar como el acondicionamiento adecuado el de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$   $10^{-2}$  mol/L por 24 horas antes de someter el electrodo a alguna prueba, además éste se almacena en la misma solución cuando no se usaba.

### 3.8.2 Efecto de la solución interna

Con el fin de determinar si la concentración de la solución interna del electrodo podría afectar el rendimiento de éste, se evaluaron tres concentraciones de solución interna de  $\text{CdCl}_2$  ( $10^{-3}$ ,  $10^{-2}$  y  $10^{-1}$  mol/L).<sup>48-50,65</sup> Se realizaron gráficos de calibración por triplicado para cada una de las soluciones internas, los resultados se muestran en la Tabla 3.5. También se hizo un análisis de varianza con el objetivo de determinar si había diferencia significativa entre las pendientes halladas, la Tabla 3.6 muestra los datos obtenidos en este análisis donde se puede observar que el estadístico F hallado (0.14) fue menor que el F crítico (5.14) demostrando así que no existe diferencia significativa entre las pendientes halladas para las tres soluciones internas probadas. Por lo que la variación de la concentración de la solución interna no causa ninguna diferencia en la pendiente del electrodo, a excepción de un cambio esperado en los potenciales iniciales y finales de los gráficos de calibración. Estos resultados concuerdan con los reportados por otras investigaciones,<sup>48,66</sup> donde la concentración de la solución interna del electrodo no afectó el rendimiento del mismo.

Tabla 3.5 Pendientes halladas para cada solución interna.

Pendientes	Solución interna $10^{-3}$ mol/L	Solución interna $10^{-2}$ mol/L	Solución interna $1 \times 10^{-1}$ mol/L
Pendiente 1	28.15	28.09	28.13
Pendiente 2	28.23	28.17	28.18
Pendiente 3	28.11	28.20	28.22
Promedio	28.16	28.15	28.18
Des. Est. (s)	0.0611	0.0569	0.0451

Tabla 3.6 Análisis de varianza para las pendientes halladas.

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Sol. interna $1 \times 10^{-3}$	3	84.49	28.16	0.0037
Sol. interna $1 \times 10^{-2}$	3	84.46	28.15	0.0032
Sol. interna $1 \times 10^{-1}$	3	84.53	28.18	0.0020

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Prob.	Valor crítico para F
Entre grupos	0.0008	2	0.0004	0.14	0.87	5.14
Dentro de los grupos	0.0180	6	0.003			
Total	0.0188	8				

### 3.8.3 Efecto del pH sobre el potencial del electrodo

La influencia del pH de la solución de ensayo en la respuesta del potencial del electrodo se estudió a dos concentraciones diferentes de Cd(II) ( $4.68 \times 10^{-5}$  y  $4.68 \times 10^{-4}$  mol/L).<sup>51,64,66</sup>

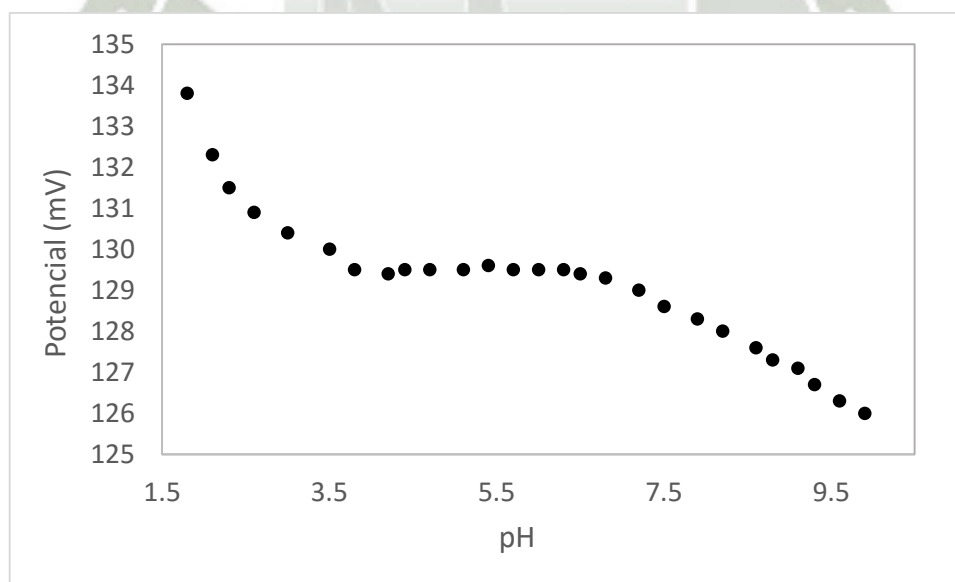


Fig. 3.16 Efecto del pH sobre el potencial del electrodo a una concentración fija de  $4.68 \times 10^{-5}$  mol/L de Cd(II).



En las figuras (Fig. 3.16 y Fig. 3.17) se puede observar que en el rango aproximado de pH entre 3.8 y 6.5 la membrana no sufre cambios en el potencial para ambas concentraciones de Cd(II). Sin embargo, a un pH menor a 3.8 se observan aumentos en el potencial, debidos probablemente al ataque de iones  $H^+$  como se ha reportado en otros trabajos.<sup>48,63,65</sup> A un pH mayor a 6.5, contrariamente, se ven disminuciones en el potencial lo que podría estar indicando la hidrólisis de los iones Cd(II) para la formación de algunos complejos hidroxilo de Cd(II) tales como  $Cd(OH)^+$  y  $Cd(OH)_2$  que disminuye la concentración de Cd(II) en la celda y a su vez el potencial.<sup>48,50,52,63,65,67</sup>

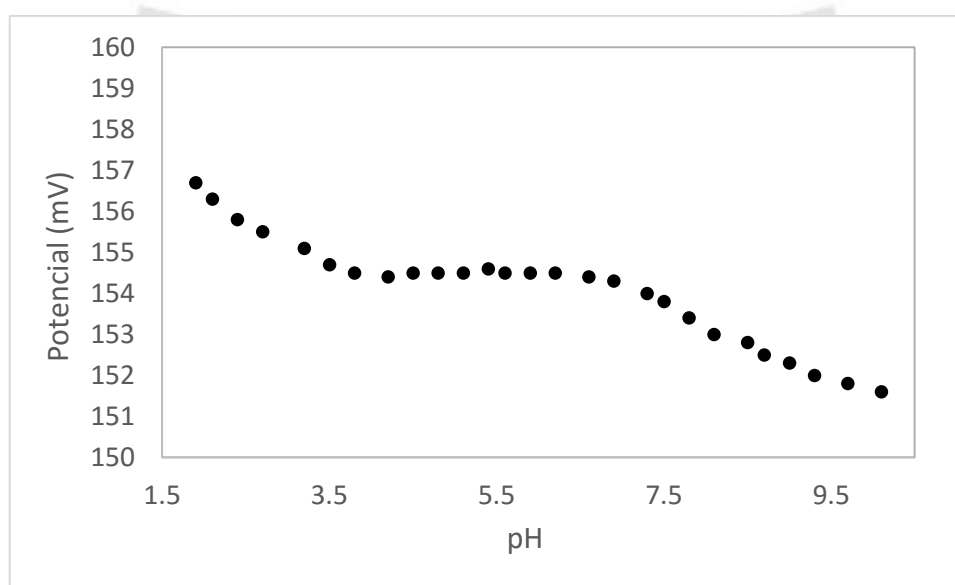


Fig. 3.17 Efecto del pH sobre el potencial del electrodo a una concentración fija de  $4.68 \times 10^{-4}$  mol/L de Cd(II).

Por lo tanto el rango aproximado de pH entre 3.8 – 6.5 puede elegirse como el rango de trabajo del electrodo propuesto, este rango es muy útil ya que en una posible aplicación del electrodo y luego de determinar el pH de las muestras a analizar sabremos si éste podría afectar los potenciales que se obtengan. La posible influencia del pH se puede corregir con el uso de algún buffer que regule el pH en nuestro rango de trabajo.

De aquí en adelante se fijó el pH en 4.6 a través del uso de buffer acetato a una concentración final en celda de 0.02 mol/L, para mantener constantes las condiciones de trabajo en las pruebas siguientes.

### 3.8.4 Gráficos de calibración

Se realizaron los gráficos de calibración utilizando el método de adiciones estándar,<sup>58</sup> usando una solución madre de  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  0.1 mol/L, en un intervalo de concentraciones de  $1.00 \times 10^{-7}$  a  $2.19 \times 10^{-3}$  mol/L del ion Cd(II). Antes de realizar cualquier adición, la celda (de 100 mL de capacidad y termostatazada a  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ) contenía un volumen inicial de 50 mL con  $\text{NaNO}_3$  y buffer acetato (pH=4.6) a concentraciones 0.5 y 0.02 mol/L respectivamente. Los potenciales se representaron frente a las concentraciones correspondientes y se identificó el rango lineal de trabajo, gracias al cual se determinó la pendiente utilizando una regresión lineal.

#### 3.8.4.1 Linealidad

Se realizaron tres gráficos de calibración con el fin de determinar la linealidad del electrodo. Los valores de los potenciales se presentan en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7 Datos para la determinación de la linealidad.

Concentración (mol/L)	Potencial (mV)			Promedio	s
	Potencial 1	Potencial 2	Potencial 3		
$1.00 \times 10^{-7}$	102.8	103.9	102.1	102.93	0.91
$2.19 \times 10^{-7}$	103.1	104.6	103.6	103.77	0.76
$4.68 \times 10^{-7}$	103.4	103.7	104.8	103.97	0.74
$1.00 \times 10^{-6}$	103.4	104.5	104.9	104.27	0.78
$2.19 \times 10^{-6}$	106.2	106.7	105.3	106.07	0.71
$4.68 \times 10^{-6}$	109.4	108.2	107.8	108.47	0.83
$1.00 \times 10^{-5}$	112.3	111.3	110.6	111.40	0.85
$2.19 \times 10^{-5}$	122.5	121.5	123.1	122.37	0.81
$4.68 \times 10^{-5}$	130.4	129.5	131.1	130.33	0.80
$1.00 \times 10^{-4}$	139.1	138.2	139.7	139.00	0.75
$2.19 \times 10^{-4}$	148.2	147.5	148.6	148.10	0.56
$4.68 \times 10^{-4}$	157.9	157.1	158.4	157.80	0.66
$1.00 \times 10^{-3}$	168.1	167.2	168.4	167.90	0.62
$2.19 \times 10^{-3}$	178.9	178.1	179	178.67	0.49

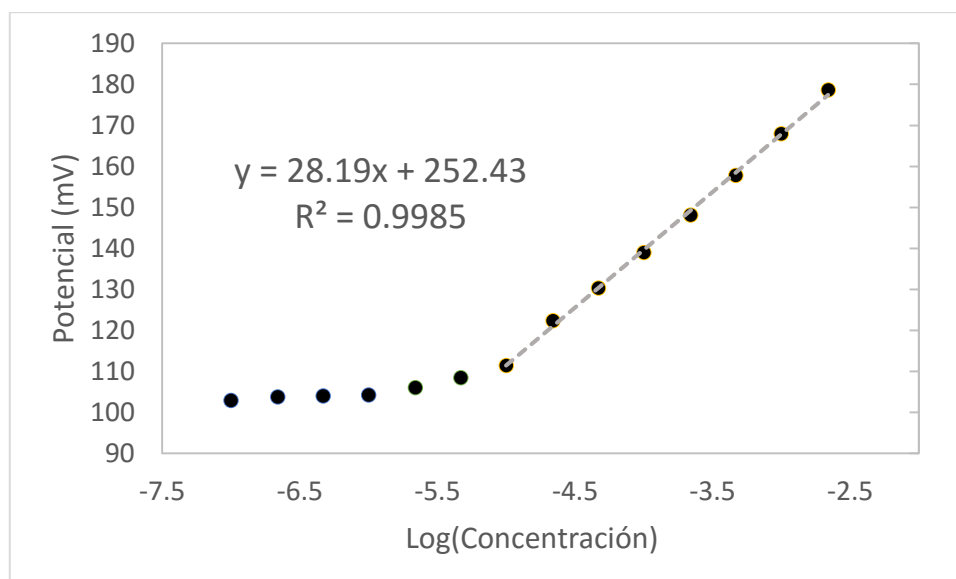


Fig. 3.18 Gráfico de calibración y determinación del rango lineal de trabajo.

La Fig. 3.18 presenta el valor promedio de los potenciales medidos frente al logaritmo de las concentraciones, se identificó que el rango lineal de trabajo estaba entre  $1.00 \times 10^{-5}$  a  $2.19 \times 10^{-3}$  mol/L del ion Cd(II), se realizó la regresión lineal y se obtuvo que el coeficiente de determinación fue de 0.9985, el cual es mayor a 0.99 (que es el valor recomendado por la AOAC para aceptar un método como lineal) y una pendiente catiónica de  $28.19 \pm 0.19$  mV que está cerca del valor de la pendiente Nernstiana teórica de 29.58 mV.<sup>51</sup>

Los datos obtenidos en la estadística de regresión son presentados en la Tabla 3.8, en ésta se observa la relación entre la variable independiente (logaritmo de la concentración) y la variable dependiente (potencial).

Tabla 3.8 Datos hallados en la estadística de regresión.

<i>Estadísticas de la regresión</i>	
Coefficiente de correlación múltiple	0.9993
Coefficiente de determinación $R^2$	0.9985
$R^2$ ajustado	0.9983
Error típico	0.9606
Observaciones	8



Tabla 3.9 Análisis de varianza para la determinación de la linealidad.

	<i>Grados de libertad</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Promedio de los cuadrados</i>	<i>F</i>	<i>Valor crítico de F</i>
Regresión	1	3715.65	3715.65	4026.90	$1.03 \times 10^{-9}$
Residuos	6	5.54	0.92		
Total	7	3721.19			

	<i>Coef.</i>	<i>Error típico</i>	<i>Estadístico t</i>	<i>Prob.</i>	<i>Inferior 95%</i>	<i>Superior 95%</i>
Intercepción	252.43	1.74	145.47	$7.12 \times 10^{-12}$	248.18	256.68
Log(Conc)	28.19	0.44	63.46	$1.03 \times 10^{-9}$	27.11	29.28

Adicionalmente y para corroborar la existencia de una correlación significativa entre las variables, se realizó un análisis de varianza que se presenta en la Tabla 3.9. El valor F hallado (4026.90) es mucho mayor que el F crítico ( $1.03 \times 10^{-9}$ ), permitiendo así rechazar la hipótesis nula (pendiente igual a 0) y demostrando que existe una alta correlación entre el logaritmo de la concentración y el potencial.

### 3.8.5 Límite de detección

Para la determinación del límite de detección se siguieron las recomendaciones establecidas por la IUPAC,<sup>51</sup> para esto se usaron los datos de la Tabla 3.7, el procedimiento se describe a continuación.

En primer lugar se realiza la gráfica de calibración, luego se identifica dos porciones lineales, una correspondiente a la zona horizontal donde las concentraciones del ion de interés todavía no han producido una señal significativa y la otra correspondiente a una zona donde se observa una respuesta lineal al aumento de las concentraciones de nuestro analito. La Fig. 3.19 muestra este procedimiento, donde además, gracias a regresiones lineales, se determinaron las ecuaciones representativas de estas porciones lineales.

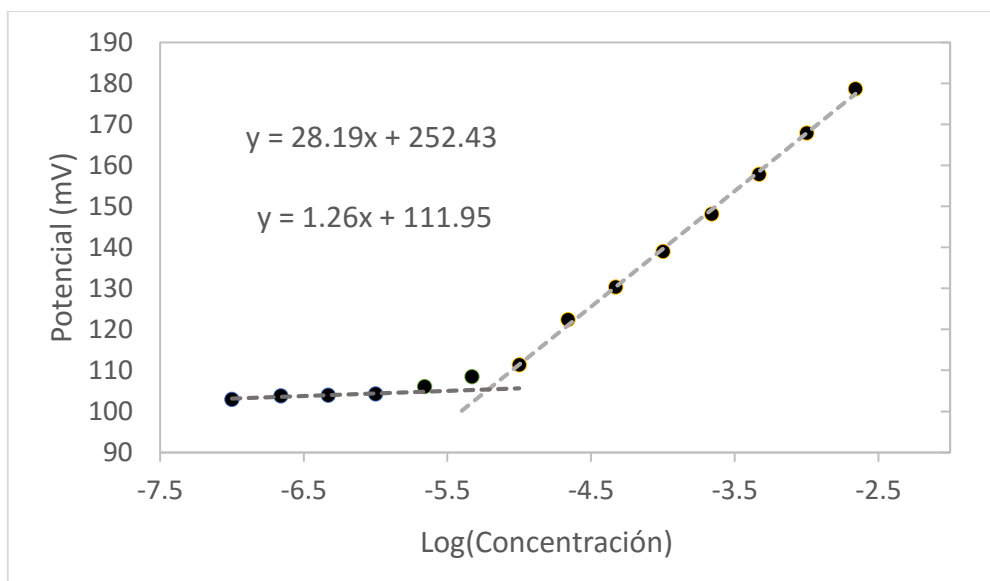


Fig. 3.19 Gráfico de calibración para la determinación del límite de detección.

Finalmente se halla la concentración correspondiente al punto de intersección de las porciones lineales extrapoladas de la gráfica de calibración,<sup>48,67</sup> para esto simplemente se iguala las ecuaciones y se resuelve el valor de “x”. El límite de detección obtenido fue de  $6.08 \times 10^{-6}$  mol/L (0.68 ppm) el cual guarda relación en magnitud con otros valores reportados por otras investigaciones.<sup>48,49,51,66</sup>

### 3.8.6 Tiempo de respuesta práctico

El tiempo de respuesta se determinó sumergiendo el electrodo en soluciones  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  mol/L de ion Cd(II).<sup>48,64,65,67</sup> El potencial de cada solución se leyó a cero segundos, es decir justo después de la inmersión del electrodo y posteriormente se registró cada 5 segundos. Los potenciales se graficaron contra el tiempo.

En las figuras (Fig. 3.20 y Fig. 3.21) podemos observar que el tiempo durante el cual los potenciales alcanzan valores estables es menor a 20 segundos y no se observan cambios hasta los 2 minutos siguientes para ambas soluciones del ion Cd(II). Se determinaron las desviaciones estándar de las mediciones desde que se alcanzaron potenciales estables (20 segundos) para ambas soluciones  $10^{-4}$  y  $10^{-3}$  mol/L de ion Cd(II), estas fueron 0,054 y 0.046 mV respectivamente, lo que indica la buena reproducibilidad de los potenciales en esta prueba.

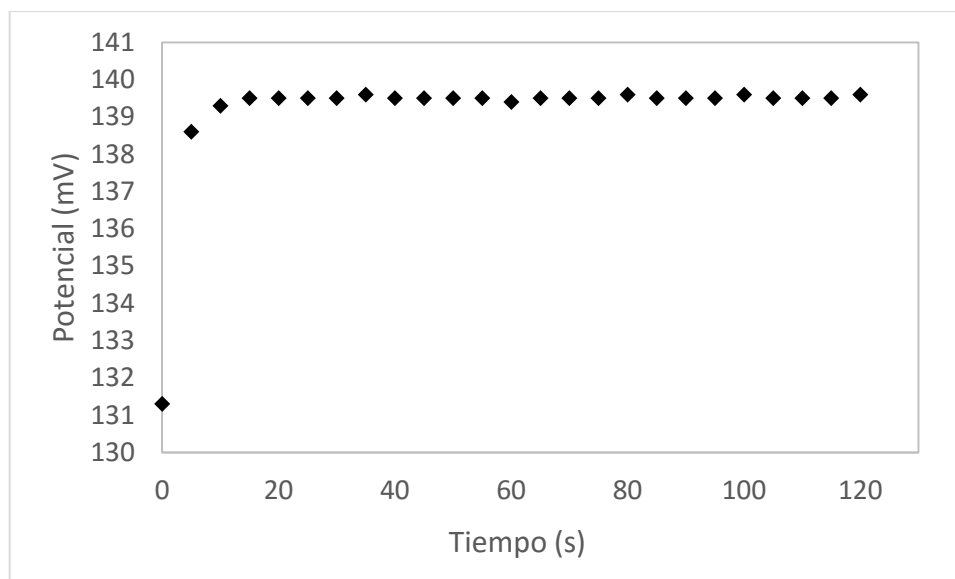


Fig. 3.20 Tiempo de respuesta práctico para una solución  $10^{-4}$  mol/L de Cd(II).

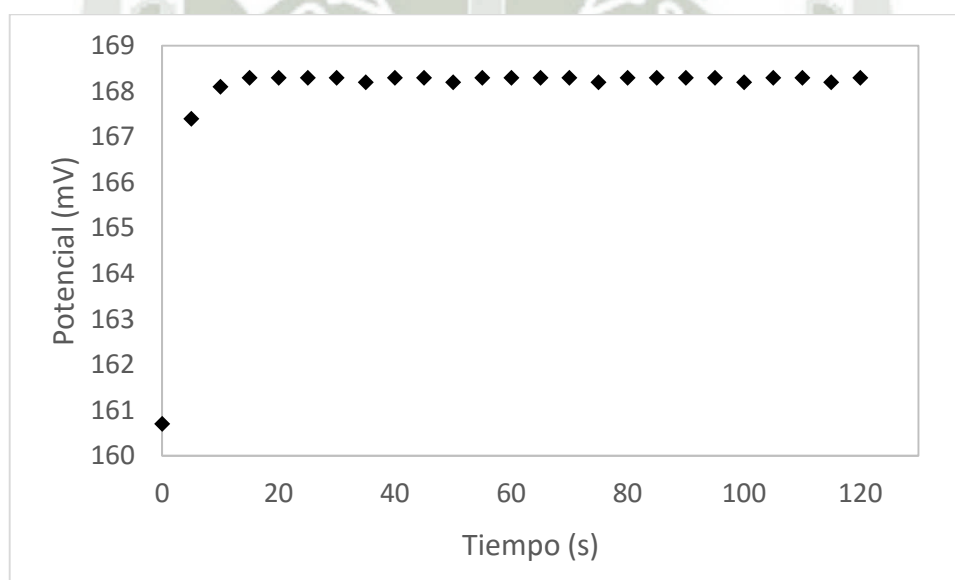


Fig. 3.21 Tiempo de respuesta práctico para una solución  $10^{-3}$  mol/L de Cd(II).

La Fig. 3.22 presenta la dinámica de respuesta del electrodo en un gráfico de calibración al realizar adiciones cada 20 segundos, como se puede observar, este es el tiempo en que los potenciales alcanzan el equilibrio.

Esta respuesta rápida puede deberse a las características físicas de la membrana (membrana delgada y uniforme), así como a su composición, ya que el uso de aditivos (plastificante o repelente de aniones) hacen que la membrana presente una buena conductividad y baja



resistencia. Todas estas características son beneficiosas para la transición de cargas en la membrana, dando como resultado la respuesta rápida del electrodo.<sup>50,64,66</sup>

Este tiempo de respuesta del electrodo permite clasificarlo como un electrodo de respuesta rápida.<sup>49-52,63,65,68</sup>

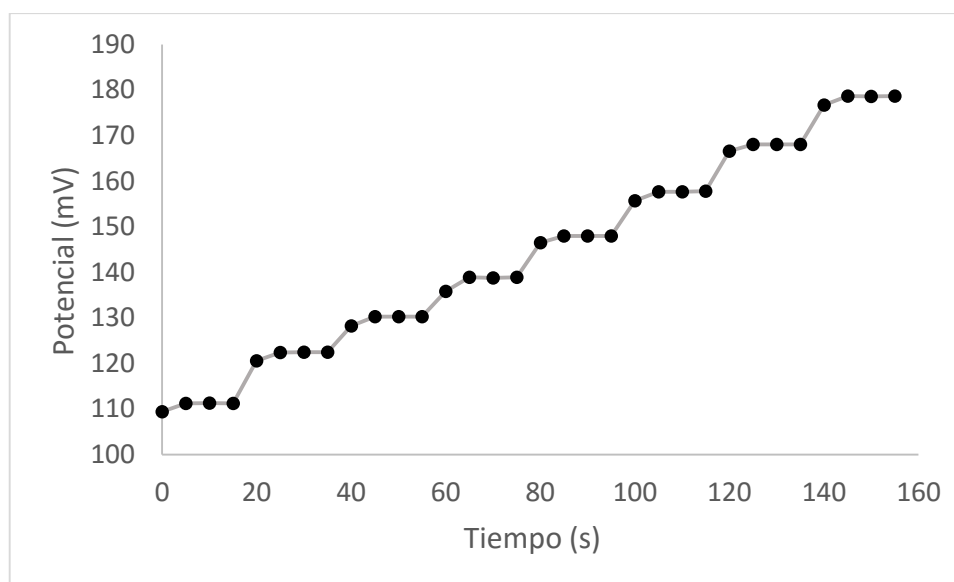


Fig. 3.22 Dinámica de respuesta del electrodo ion selectivo.

### 3.8.7 Efecto memoria

Para evaluar si el electrodo propuesto presenta efecto memoria, la membrana fue sometida primero a una concentración  $10^{-4}$  mol/L de Cd(II), luego a una concentración de  $10^{-3}$  mol/L de Cd(II) y nuevamente a una concentración  $10^{-4}$  mol/L de Cd(II). Cabe indicar que entre mediciones se realiza un lavado de la membrana con abundante agua destilada. La Tabla 3.10 muestra 10 potenciales registrados antes y después de exponer el electrodo a una concentración diferente de  $10^{-4}$  mol/L, se decidió realizar una prueba estadística para corroborar si había o no diferencia significativa en los potenciales obtenidos. Para esto en primer lugar se realizó una prueba F para ver si las varianzas de los dos grupos eran homogéneas o heterogéneas. La Tabla 3.11 muestra esta prueba donde el F hallado (2.90) fue menor que el F crítico (3.18), por lo que las varianzas son homogéneas. Luego se realizó una prueba t para varianzas homogéneas, los resultados de esta prueba se muestran en la Tabla 3.12, donde el t calculado (1.33) fue menor que el t crítico (2.10) demostrando así que no existe diferencia significativa en los potenciales

obtenidos luego de someter la membrana a una concentración de  $10^{-3}$  mol/L de Cd(II), por lo que el electrodo no presenta efecto memoria.

Tabla 3.10 Potenciales registrados para una concentración  $10^{-4}$  mol/L de Cd(II), antes y después de someter la membrana a una concentración  $10^{-3}$  mol/L de Cd(II).

Potenciales	
Antes	Después
139.5	139.7
139.6	139.6
139.5	139.5
139.5	139.6
139.5	139.5
139.6	139.5
139.5	139.7
139.5	139.5
139.5	139.6
139.6	139.5

Tabla 3.11 Prueba F para varianzas de dos muestras.

	<i>Después</i>	<i>Antes</i>
Media	139.57	139.53
Varianza	0.0068	0.0023
Observaciones	10	10
Grados de libertad	9	9
F	2.90	
P(F<=f) una cola	0.06	
Valor crítico para F (una cola)	3.18	

Tabla 3.12 Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas homogéneas.

	<i>Después</i>	<i>Antes</i>
Media	139.57	139.53
Varianza	0.0068	0.0023
Observaciones	10	10
Grados de libertad	18	
Estadístico t	1.33	
P(T<=t) dos colas	0.20	
Valor crítico de t (dos colas)	2.10	

### 3.8.8 Repetibilidad y Reproducibilidad

Para determinar la repetibilidad se realizaron tres gráficos de calibración con una misma membrana, en un mismo día y con las mismas condiciones experimentales. La Tabla 3.13 muestra los datos usados para determinar la repetibilidad del electrodo, en ésta se puede observar que los coeficientes de variación (CV) no exceden el valor de 1% establecido por la AOAC, lo que indica la buena repetibilidad del electrodo propuesto.

Tabla 3.13 Datos obtenidos para la determinación de la repetibilidad del electrodo.

Concentración (mol/L)	Potencial (mV)			Promedio	s	CV (%)
	Potencial 1	Potencial 2	Potencial 3			
$1.00 \times 10^{-5}$	112.3	111.3	110.6	111.40	0.85	0.77
$2.19 \times 10^{-5}$	122.5	121.5	123.1	122.37	0.81	0.66
$4.68 \times 10^{-5}$	130.4	129.5	131.1	130.33	0.80	0.62
$1.00 \times 10^{-4}$	139.1	138.2	139.7	139.00	0.75	0.54
$2.19 \times 10^{-4}$	148.2	147.5	148.6	148.10	0.56	0.38
$4.68 \times 10^{-4}$	157.9	157.1	158.4	157.80	0.66	0.42
$1.00 \times 10^{-3}$	168.1	167.2	168.4	167.90	0.62	0.37
$2.19 \times 10^{-3}$	178.9	178.1	179.0	178.67	0.49	0.28

Para determinar la reproducibilidad del electrodo se realizaron gráficos de calibración con tres membranas distintas y durante distintos días (una membrana por día), los datos registrados se presentan en la Tabla 3.14, en ésta se puede observar que los coeficientes de variación no exceden el valor de 2% establecido por la AOAC, lo que indica la buena reproducibilidad del electrodo propuesto.

Tabla 3.14 Datos obtenidos para la determinación de la reproducibilidad del electrodo.

Concentración (mol/L)	Potencial (mV)			Promedio	s	CV (%)
	Mem. 1	Mem. 2	Mem. 3			
$1.00 \times 10^{-5}$	109.3	111.7	112.9	111.30	1.83	1.65
$2.19 \times 10^{-5}$	120.5	122.5	123.4	122.13	1.48	1.22
$4.68 \times 10^{-5}$	127.9	129.5	131.1	129.50	1.60	1.24
$1.00 \times 10^{-4}$	138.1	139.2	140.7	139.33	1.31	0.94
$2.19 \times 10^{-4}$	147.2	148.3	149.6	148.37	1.20	0.81
$4.68 \times 10^{-4}$	156.4	157.7	159.0	157.70	1.30	0.82
$1.00 \times 10^{-3}$	167.1	169.2	170.4	168.90	1.67	0.99
$2.19 \times 10^{-3}$	177.9	178.8	179.7	178.80	0.90	0.50



### 3.8.9 Tiempo de vida

El tiempo de vida se determinó realizando gráficos de calibración durante varios días. La Tabla 3.15 muestra las pendientes obtenidas de estos gráficos de calibración a lo largo de los días.

Tabla 3.15 Pendientes obtenidas durante varios días.

Día	Pendiente 1	Pendiente 2	Pendiente 3	Promedio	s
1	28.22	28.18	28.13	28.17	0.046
2	28.09	28.15	28.19	28.14	0.049
3	28.11	28.13	28.19	28.14	0.042
4	28.07	28.18	28.16	28.13	0.058
5	28.20	28.07	28.12	28.13	0.067
10	28.17	28.08	28.13	28.13	0.044
11	28.11	28.08	28.15	28.12	0.036
12	28.12	28.16	28.08	28.12	0.041
15	28.07	28.14	28.13	28.11	0.038
17	28.06	28.13	28.15	28.11	0.046
18	28.14	28.11	28.07	28.11	0.039
19	28.09	28.16	28.07	28.11	0.047
22	28.17	28.02	28.14	28.11	0.083
23	28.14	28.10	28.07	28.10	0.037
24	28.05	28.07	28.16	28.09	0.059
29	28.02	28.13	28.08	28.08	0.052
30	28.07	28.02	28.10	28.06	0.040

Para verificar en que día la pendiente sufre un cambio significativo, se compararon los promedios hallados de todos los días con respecto al primer día. Se determinó que en el día 30 la pendiente ya sufre un cambio significativo, para esto primero mediante una prueba F se determinó que las varianzas eran homogéneas (Tabla 3.16). Luego se realizó una prueba t para varianzas homogéneas (Tabla 3.17), donde el t calculado (3.24) fue mayor que el t crítico (2.78), demostrando que en este día ya existe una diferencia significativa entre las pendientes, por lo que el tiempo de vida del electrodo se estimó en 29 días. Es importante resaltar que la vida útil media de este tipo de electrodos ion selectivos se encuentra en el intervalo de 4-10 semanas.<sup>49</sup> Después de ese tiempo, la pendiente del electrodo disminuirá y el límite de detección aumentará. Esto podría deberse a la pérdida del plastificante por lixiviación o exudación o a la degradación del ionóforo de la membrana polimérica como ya se ha informado en la literatura para este tipo de ISE.<sup>49,50,69,70</sup>

Tabla 3.16 Prueba F para varianzas de dos muestras.

	<i>Día 1</i>	<i>Día 30</i>
Media	28.17	28.06
Varianza	0.0021	0.0016
Observaciones	3	3
Grados de libertad	2	2
F	1.34	
P(F<=f) una cola	0.43	
Valor crítico para F (una cola)	19	

Tabla 3.17 Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas homogéneas.

	<i>Día 1</i>	<i>Día 30</i>
Media	28.17	28.06
Varianza	0.0021	0.0016
Observaciones	3	3
Grados de libertad	4	
Estadístico t	3.24	
P(T<=t) dos colas	0.03	
Valor crítico de t (dos colas)	2.78	

### 3.8.10 Estudios de interferencia

La selectividad es una de las características más importantes para los electrodos ion selectivos, ya que determina la viabilidad, utilidad y funciones de respuesta de los electrodos en el análisis de muestras reales.<sup>66</sup> El coeficiente de selectividad potenciométrico ( $K_{xy}$ ) es un parámetro que nos brinda el orden de preferencia de una membrana a un grupo de iones. Este parámetro se puede determinar principalmente a través de dos métodos diferentes, que incluyen soluciones separadas e interferencia fija. El método de interferencia fija es preferible, ya que imita más de cerca una aplicación práctica del ISE.

En el presente estudio, se empleó el método de interferencia fija para evaluar la selectividad del ISE fabricado.<sup>48,66,67</sup> Se realizaron estudios de interferencia de los iones Al(III), Pb(II), K(I), Mg(II), Ca(II), Ni(II), Fe(III), Cr(III), Co(II), Cu(II) y Zn(II) a través de la determinación de

los coeficientes de selectividad potenciométricos. En este método se fija una solución de concentración constante del ion interferente  $a_y$  y se procede a realizar una curva de calibración normal con nuestro ion primario (Cd(II)). Los valores obtenidos se representan frente a la concentración del ion primario. La concentración correspondiente a la intersección de la extrapolación de las porciones lineales de esta gráfica indicará el valor de  $a_x$ , que se utilizará para calcular  $K_{xy}$  a partir de la ecuación:

$$K_{xy} = \frac{a_x}{(a_y)^{\left(\frac{z_x}{z_y}\right)}}$$

Donde  $z_x$  y  $z_y$  son las cargas del ion primario e interferente respectivamente.

A continuación se presenta como es que se calculó el coeficiente de selectividad para el ion interferente Ni(II). La concentración fijada corresponde a  $10^{-4}$  mol/L. La Fig. 3.23 muestra el procedimiento descrito más arriba para la determinación del coeficiente de selectividad. De esta gráfica se calculó  $a_x$ , correspondiente al punto de intersección de la extrapolación de los dos segmentos lineales, el cual fue  $7.09 \times 10^{-6}$  mol/L. Este valor se reemplazó en la ecuación antes dada, el coeficiente de selectividad hallado fue de  $7.08 \times 10^{-2}$ .

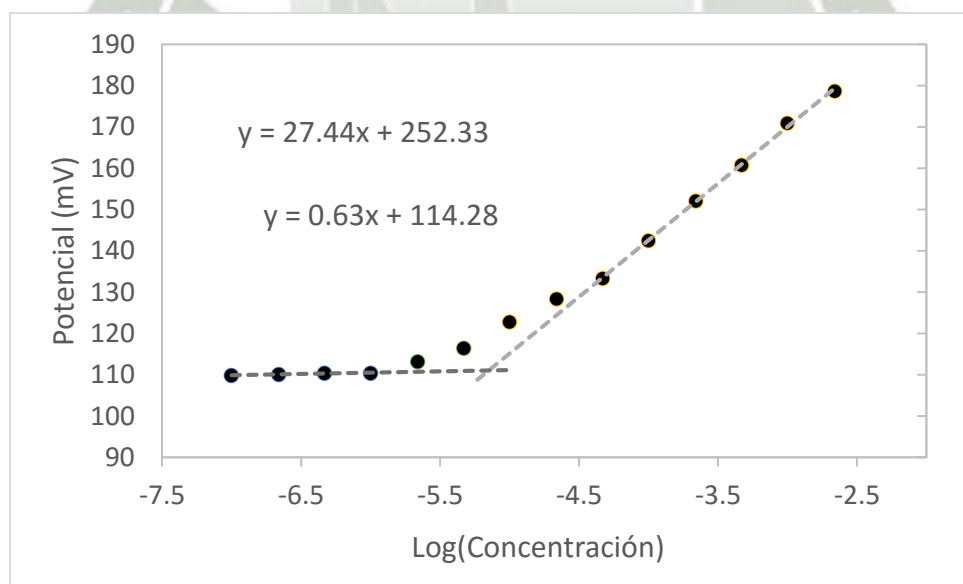


Fig. 3.23 Gráfica correspondiente al método de interferencia fija para la determinación del coeficiente de selectividad del ion Ni(II) a una concentración  $10^{-4}$  mol/L.



Tabla 3.18 Coeficientes de selectividad potenciométricos.

<b>Ion interferente</b>	<b><math>K_{x,y}</math></b>	<b><math>\log(K_{x,y})</math></b>
<b>Al(III)</b>	$6.84 \times 10^{-2}$	-1.16
<b>Pb(II)</b>	$2.38 \times 10^{-1}$	-0.62
<b>K(I)</b>	$3.23 \times 10^{-2}$	-1.49
<b>Mg(II)</b>	$4.31 \times 10^{-2}$	-1.37
<b>Ca(II)</b>	$2.84 \times 10^{-2}$	-1.55
<b>Ni(II)</b>	$7.08 \times 10^{-2}$	-1.15
<b>Fe(III)</b>	$3.10 \times 10^{-3}$	-2.51
<b>Cr(III)</b>	$9.00 \times 10^{-4}$	-3.05
<b>Co(II)</b>	$1.57 \times 10^{-2}$	-1.80
<b>Cu(II)</b>	$1.22 \times 10^{-1}$	-0.91
<b>Zn(II)</b>	$2.14 \times 10^{-2}$	-1.67

La Tabla 3.18 muestra los coeficientes de selectividad hallados para una concentración  $10^{-4}$  mol/L de todos los iones elegidos, para interpretar estos coeficientes normalmente se les aplica logaritmo, por lo que valores negativos indican preferencia por nuestro ion de interés y valores positivos por los iones interferentes. Además como interpretan otras investigaciones,<sup>50,52</sup> los iones con coeficientes mayores a -1 pueden provocar una interferencia significativa. De la Tabla 3.18 se puede apreciar en todos los casos la preferencia por nuestro ion de interés, sin embargo, los iones que provocan interferencia son el Pb(II) y el Cu(II) esto puede deberse a la capacidad del PAN de acomplejar estos metales. Esta interferencia implica que para una posible aplicación del electrodo en muestras con una alta concentración de estos iones se requiera de procedimientos especiales para minimizar el error de interferencia, como separación o enmascaramiento. Para otros iones estudiados como K(I), Mg(II), Ca(II), Fe(III), Cr(III), Co(II) y Zn(II) los valores hallados indican que estos no afectan significativamente la selectividad de la membrana.

### 3.8.11 Aplicación en muestras reales y comparación con un método estándar

La aplicabilidad del electrodo desarrollado se estudió a través de la determinación de Cd(II) en aguas naturales a las que se le agregó una cantidad conocida de iones Cd(II). Cabe resaltar que antes de aplicar el electrodo sobre las muestras, 5 mL de estas fueron digeridas con 20  $\mu$ L de  $H_2O_2$  y 100  $\mu$ L de  $HNO_3$  en un digestor UV por 1 hora, con el fin de liberar los iones que pudieran estar acomplejados. La preparación de la celda fue la misma que durante cualquier ensayo.

Para la comparación del electrodo con un método estandarizado se analizaron tres concentraciones de Cd(II) en las muestras. Cada muestra fue analizada por triplicado utilizando el electrodo propuesto y espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) como método estándar.

Tabla 3.19 Resultados obtenidos para cada concentración de Cd(II) por ambos métodos.

<b>Cd(II) añadido</b>	<b>0.85 mg/L</b>	<b>1.7 mg/L</b>	<b>3.4 mg/L</b>
<b>Electrodo Propuesto</b>	0.829	1.675	3.387
	0.824	1.681	3.379
	0.801	1.662	3.358
<b>Promedio</b>	<b>0.818</b>	<b>1.673</b>	<b>3.375</b>
<b>s</b>	<b>0.0149</b>	<b>0.0097</b>	<b>0.0150</b>
<b>ICP-OES</b>	0.832	1.687	3.382
	0.825	1.681	3.394
	0.833	1.693	3.389
<b>Promedio</b>	<b>0.830</b>	<b>1.687</b>	<b>3.388</b>
<b>s</b>	<b>0.0044</b>	<b>0.0060</b>	<b>0.0060</b>

La Tabla 3.19 presenta los resultados obtenidos para cada concentración de Cd(II) por ambos métodos. Para saber si existe diferencia significativa entre ambos métodos, los resultados fueron comparados estadísticamente. En primer lugar se determinó que todas las varianzas eran homogéneas, sin embargo, es importante mencionar que si bien las varianzas son homogéneas en todos los casos, las varianzas obtenidas con el método ICP-OES son menores que las varianzas obtenidas con el electrodo, lo que demuestra la mayor precisión de un método sobre el otro. Luego se realizó una prueba t para varianzas homogéneas, los resultados obtenidos se muestran en las Tablas (Tabla 3.20-Tabla 3.22) donde se puede observar que los t calculados (1.34, 2.17 y 1.47) son menores que el t crítico para los tres casos (2.78) demostrando así que no existe diferencia significativa entre ambos métodos.

Estos resultados muestran que el electrodo puede utilizarse para la determinación y cuantificación de Cd(II) en muestras de aguas superficiales incluso en concentraciones cercanas al límite de detección del electrodo, por lo que muestra un gran potencial de aplicación.

Tabla 3.20 Comparación estadística del electrodo propuesto y el método estándar ICP-OES para 0.85 mg/L de Cd(II) añadido.

	<i>ICP-OES</i>	<i>Electrodo</i>
Media	0.83	0.82
Varianza	$2.0 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-4}$
Observaciones	3	3
Grados de libertad	4	
Estadístico t	1.34	
P(T<=t) dos colas	0.25	
Valor crítico de t (dos colas)	2.78	

Tabla 3.21 Comparación estadística del electrodo propuesto y el método estándar ICP-OES para 1.7 mg/L de Cd(II) añadido.

	<i>ICP-OES</i>	<i>Electrodo</i>
Media	1.69	1.67
Varianza	$3.6 \times 10^{-5}$	$9.4 \times 10^{-5}$
Observaciones	3	3
Grados de libertad	4	
Estadístico t	2.17	
P(T<=t) dos colas	0.10	
Valor crítico de t (dos colas)	2.78	

Tabla 3.22 Comparación estadística del electrodo propuesto y el método estándar ICP-OES para 3.4 mg/L de Cd(II) añadido.

	<i>ICP-OES</i>	<i>Electrodo</i>
Media	3.39	3.37
Varianza	$3.6 \times 10^{-5}$	$2.2 \times 10^{-4}$
Observaciones	3	3
Grados de libertad	4	
Estadístico t	1.47	
P(T<=t) dos colas	0.22	
Valor crítico de t (dos colas)	2.78	

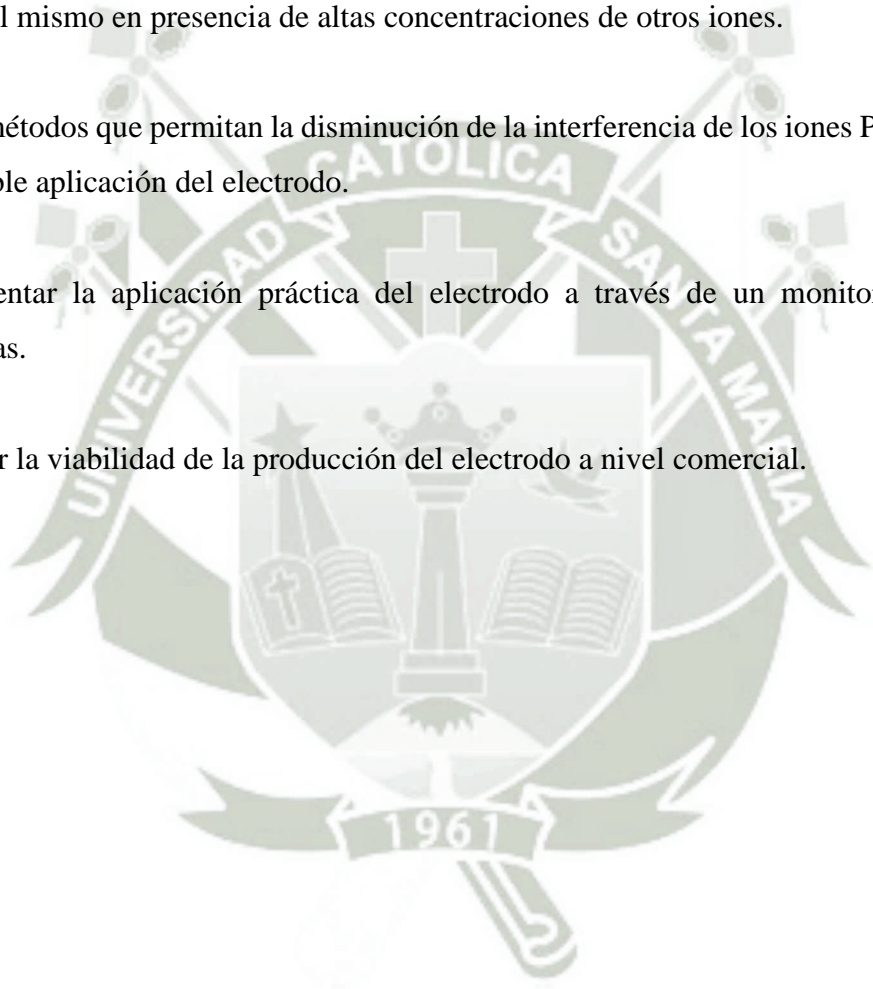


## CONCLUSIONES

1. Se diseñó y construyó un cuerpo para el electrodo ion selectivo utilizando Ertalyte® PET-P un material que presenta una alta rigidez y buena resistencia química, especial para piezas mecánicas.
2. Se lograron fabricar membranas a base de PVC, utilizando como ionóforo el 1-(2-Piridilazo)-2-naftol, como plastificante el 2-Nitrofenil-octil-éter, además se probaron como aditivos dos tipos de repelentes de aniones (tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio y tetrafenilborato de sodio). Se lograron optimizar los componentes de la membrana, la composición óptima corresponde a un PVC de bajo peso molecular, una proporción del ionóforo de 5% en la composición total de la membrana y usando tetrakis (4-clorofenil) borato de potasio como repelente de aniones.
3. El electrodo ion selectivo fue evaluado, mostrando buenas características de respuesta; rango lineal de trabajo dentro del intervalo de concentraciones de  $1.00 \times 10^{-5}$ - $2.19 \times 10^{-3}$  mol/L con una pendiente de  $28.19 \pm 0.19$  mV ( $25.0 \pm 0.1$  °C), el límite de detección fue de  $6.08 \times 10^{-6}$  mol/L (0.68 ppm), el tiempo de respuesta fue menor a 20s, el tiempo de vida de la membrana se estimó en 29 días. Los iones Pb(II) y Cu(II) fueron las especies que presentaron la mayor interferencia. Los parámetros analíticos son comparables con los de otros ISEs reportados en la literatura.
4. El electrodo ion selectivo propuesto no mostró diferencia significativa con el método estándar de espectrometría de emisión óptica con plasma inductivamente acoplado (ICP-OES) en la determinación y cuantificación de Cd(II) en muestras reales, por lo que puede ser aplicado satisfactoriamente.

## SUGERENCIAS

1. Evaluar el electrodo propuesto en otras matrices (como en efluentes), para determinar la respuesta del mismo en presencia de altas concentraciones de otros iones.
2. Evaluar métodos que permitan la disminución de la interferencia de los iones Pb(II) y Cu(II) en una posible aplicación del electrodo.
3. Experimentar la aplicación práctica del electrodo a través de un monitoreo de aguas contaminadas.
4. Establecer la viabilidad de la producción del electrodo a nivel comercial.



## BIBLIOGRAFÍA

1. Bühlmann, P., Pretsch, E., & Bakker, E. (1998). Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes, 2 Ionophores for potentiometric and optical sensors. *Chemical Reviews*, 98(4), 1593-1688.
2. Suzuki, K., Sato, K., Hisamoto, H., Siswanta, D., Hayashi, K., Kasahara, N., Sasakura, H. (1996). Design and synthesis of sodium ion-selective ionophores based on 16-crown-5 derivatives for an ion-selective electrode. *Analytical chemistry*, 68(1), 208-215.
3. Fallon, M. G., Mulcahy, D., Murphy, W. S., & Glennon, J. D. (1996). Cesium ion-selective electrodes based on crowned benzoquinones. *Analyst*, 121(2), 127-131.
4. Suzuki, K., Hayashi, K., Tohda, K., Watanabe, K., Ouchi, M., Hakushi, T., & Inoue, Y. (1991). Sodium ion selective electrodes based on lipophilic 16-crown-5 derivatives. *Analytical letters*, 24(7), 1085-1091.
5. Ohki, A., Lu, J. P., & Bartsch, R. A. (1994). Effect of side-arm variation in dibenzo-16-crown-5 compounds on the potentiometric selectivity for sodium ion. *Analytical Chemistry*, 66(5), 651-654.
6. Ganjali, M. R., Moghimi, A., & Shamsipur, M. (1998). Beryllium-selective membrane electrode based on benzo-9-crown-3. *Analytical Chemistry*, 70(24), 5259-5263.
7. Shamsipur, M., Poursaberi, T., Rouhani, S., Niknam, K., Sharghi, H., & Ganjali, M. R. (2001). Cobalt (II)-selective membrane electrode based on a recently synthesized benzo-substituted macrocyclic diamide. *Analytical sciences*, 17(9), 1049-1054.
8. Gupta, V. K., Shoor, S. K., Kumawat, L. K., & Jain, A. K. (2015). A highly selective colorimetric and turn-on fluorescent chemosensor based on 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol for the detection of aluminium (III) ions. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 209, 15-24.
9. Akhond, M., & Bagheri, M. (2002). Highly copper (II) ion-selective transport through liquid membrane containing 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. *Analytical sciences*, 18(9), 1051-1054.
10. Tavallali, H., & Yazdandoust, M. (2008). Design and Evaluation of a Mercury (II) Optode Based on Immobilization of 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol on a Triacetylcellulose Membrane and Determination in Various Samples. *Eurasian Journal of Analytical Chemistry*, 3(3), 284-297.
11. Akhond, M., & Shamsipur, M. (1996). Specific uphill transport of Cd 2+ ion by a cooperative carrier composed of aza-18-crown-6 and palmitic acid. *Journal of membrane science*, 117(1), 221-226.
12. Shamsipur, M., & Mashhadizadeh, M. H. (2001). Cadmium ion-selective electrode based on tetrathia-12-crown-4. *Talanta*, 53(5), 1065-1071.
13. Florence, T. M., & Batley, G. E. (1977). Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. *Talanta*, 24(3), 151-158.



14. Das, P., Samantaray, S., & Rout, G. R. (1997). Studies on cadmium toxicity in plants: a review. *Environmental pollution*, 98(1), 29-36.
15. Korte, N. E., Skopp, J., Fuller, W. H., Niebla, E. E., & Alesii, B. A. (1976). Trace element movement in soils: Influence of soil physical and chemical properties. *Soil Science*, 122(6), 350-359.
16. Purves, D. (2012). *Trace-element Contamination of the Environment*. Elsevier.
17. MacGregor, A. (1975). Analysis of control methods: mercury and cadmium pollution. *Environmental health perspectives*, 12, 137.
18. Naja, G. M., & Volesky, B. (2009). Toxicity and sources of Pb, Cd, Hg, Cr, As, and radionuclides in the environment. *Heavy metals in the environment*, 13-61.
19. Fthenakis, V. M. (2004). Life cycle impact analysis of cadmium in CdTe PV production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 8(4), 303-334.
20. Kuriakose, S. V., & Prasad, M. N. V. (2008). 16 Cadmium as an Environmental Contaminant: Consequences to Plant and Human Health. *Trace Elements as Contaminants and Nutrients: Consequences in Ecosystems and Human Health*, 373.
21. Wuana, R. A., & Okieimen, F. E. (2011). Heavy metals in contaminated soils: a review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Isrn Ecology*, 2011.
22. Poschenrieder, C., Gunse, B., & Barceló, J. (1989). Influence of cadmium on water relations, stomatal resistance, and abscisic acid content in expanding bean leaves. *Plant Physiology*, 90(4), 1365-1371.
23. Williams, C. H., & David, D. J. (1976). The accumulation in soil of cadmium residues from phosphate fertilizers and their effect on the cadmium content of plants. *Soil Science*, 121(2), 86-93.
24. Harrison, P. R., & Winchester, J. W. (1971). Area-wide distribution of lead, copper, and cadmium in air particulates from Chicago and northwest Indiana. *Atmospheric Environment* (1967), 5(10), 863-880.
25. Shacklette, H. T. (1972). Cadmium in plants. *Geol. Surv. Bull.(US);(United States)*, 1314.
26. Kirkham, M. B. (2006). Cadmium in plants on polluted soils: effects of soil factors, hyperaccumulation, and amendments. *Geoderma*, 137(1), 19-32.
27. Webb, M. (1980). *Chemistry, biochemistry and biology of cadmium*. [Book review].
28. Doyle, J. J. (1977). Effects of low levels of dietary cadmium in animals—A review. *Journal of Environmental Quality*, 6(2), 111-116.
29. Friberg, L., Elinder, C., Kjellstrom, T., & Nordberg, G. F. (1985). *Cadmium and health: A toxicological and epidemiological appraisal Volume II: Effects and response*.
30. Elinder, C. G., & Järup, L. (1996). Cadmium exposure and health risks: recent findings. *Ambio*, 370-373.
31. Bernard, A., Roels, H., Buchet, J. P., Cardenas, A., & Lauwerys, R. (1991). Cadmium and health: the Belgian experience. *IARC Scientific publications*, (118), 15-33.

32. Nordberg, G. F. (2009). Historical perspectives on cadmium toxicology. *Toxicology and applied pharmacology*, 238(3), 192-200.
33. Robards, K., & Worsfold, P. (1991). Cadmium: toxicology and analysis. A review. *Analyst*, 116(6), 549-568.
34. Bhattacharyya, M. H., Whelton, B. D., Stern, P. H., & Peterson, D. P. (1988). Cadmium accelerates bone loss in ovariectomized mice and fetal rat limb bones in culture. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 85(22), 8761-8765.
35. Rahman, M. A., Kumar, P., Park, D. S., & Shim, Y. B. (2008). Electrochemical sensors based on organic conjugated polymers. *Sensors*, 8(1), 118-141.
36. Uludağ, Y., Piletsky, S. A., Turner, A. P., & Cooper, M. A. (2007). Piezoelectric sensors based on molecular imprinted polymers for detection of low molecular mass analytes. *Febs Journal*, 274(21), 5471-5480.
37. Umezawa, Y., Bühlmann, P., Umezawa, K., Tohda, K., & Amemiya, S. (2000). Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part I. Inorganic cations (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 72(10), 1851-2082.
38. Craggs, A., Moody, G. J., & Thomas, J. D. R. (1974). PVC matrix membrane ion-selective electrodes. Construction and laboratory experiments. *J. Chem. Educ.*, 51(8), 541.
39. Lakshminarayanaiah, N. (2012). *Membrane electrodes*. Elsevier.
40. Spaziani, F. F., & Fowler, J. E. (1980). U.S. Patent No. 4,233,136. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
41. Cheng, K. L., Ueno, K., & Imamura, T. (1992). *CRC handbook of organic analytical reagents*. CRC press.
42. De, A. K., Khopkar, S. M., & Chalmers, R. A. (1970). *Solvent extraction of metals*.
43. Giokas, D. L., Paleologos, E. K., Prodromidis, M. I., & Karayannis, M. I. (2002). Development of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified polymeric membranes for the effective batch pre-concentration and determination of zinc traces with flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 56(3), 491-498.
44. Sanchez-Pedreno, C., Ortuno, J. A., Albero, M. I., Garcia, M. S., & Valero, M. V. (2000). Development of a new bulk optode membrane for the determination of mercury (II). *Analytica chimica acta*, 414(1), 195-203.
45. Tharakeswar, Y., Kalyan, Y., Gangadhar, B., Kumar, K. S., & Naidu, G. R. (2012). Optical chemical sensor for screening cadmium (II) in natural waters. *Journal of Sensor Technology*, 2(02), 68.
46. Moersilah, M., Siswanta, D., Roto, R., & Mudasir, M. (2017). PAN-Immobilized PVC-NPOE Membrane for Environmentally Friendly Sensing of Cd (II) Ions. *Indonesian Journal of Chemistry*, 17(1), 1-6.
47. Huser, M., Gehrig, P. M., Morf, W. E., Simon, W., Lindner, E., Jeney, J., & Pungor, E. (1991). Membrane technology and dynamic response of ion-selective liquid-membrane electrodes. *Analytical chemistry*, 63(14), 1380-1386.



48. Abbaspour, A., & Khajeh, B. (2002). Lead (II)-selective electrode based on phenyl disulfide. *Analytical sciences*, 18(9), 987-991.
49. Ganjali, M. R., Ghafarloo, A., Faridbod, F., & Norouzi, P. (2012). Copper-selective PVC membrane sensor. *Int J Electrochem Sci*, 7, 3706-3716.
50. Gupta, V. K., Singh, L. P., Singh, R., Upadhyay, N., Kaur, S. P., & Sethi, B. (2012). A novel copper (II) selective sensor based on dimethyl 4, 4'(o-phenylene) bis (3-thioallophanate) in PVC matrix. *Journal of Molecular Liquids*, 174, 11-16.
51. Elsalamouny, A. R., Elreefy, S. A., & Hassan, A. M. A. (2012). Lead Ion Selective Electrode Based on 1, 5-diphenylthiocarbazone. *Res. J. Chem. Sci*, 2(6), 38.
52. Gupta, V. K., Sethi, B., Sharma, R. A., Agarwal, S., & Bharti, A. (2013). Mercury selective potentiometric sensor based on low rim functionalized thiacalix [4]-arene as a cationic receptor. *Journal of Molecular Liquids*, 177, 114-118.
53. Tharakeswar, Y., Kalyan, Y., Gangadhar, B., Kumar, K. S., & Naidu, G. R. (2012). Optical chemical sensor for screening cadmium (II) in natural waters. *Journal of Sensor Technology*, 2(02), 68.
54. P.C. Meier, D. Amman, W.E. Morf, W. Simon, in "Medical and Biological Applications of Electrochemical Devices", J. Koryta, Ed., Wiley, Chichester, 1980, p. 13.
55. Meier, P. C., Morf, W. E., Läubli, M., & Simon, W. (1984). Evaluation of the optimum composition of neutral-carrier membrane electrodes with incorporated cation-exchanger sites. *Analytica chimica acta*, 156, 1-8.
56. Moody, G. J., & Thomas, J. D. R. (1972). Development and publication of work with selective ion-sensitive electrodes. *Talanta*, 19(5), 623-639.
57. Buck, R. P., & Lindner, E. (1994). Recommendations for nomenclature of ion selective electrodes (IUPAC Recommendations 1994). *Pure and Applied Chemistry*, 66(12), 2527-2536.
58. Lima, J. L., & Machado, A. A. (1986). Procedure for the construction of all-solid-state PVC membrane electrodes. *Analyst*, 111(7), 799-802.
59. Burnett, R. W., Covington, A. K., Fogh-Andersen, N., Külpmann, W. R., Lewenstam, A., Maas, A. H., ... & Zijlstra, W. G. (2000). Use of ion-selective electrodes for blood-electrolyte analysis. Recommendations for nomenclature, definitions and conventions. *Clinical chemistry and laboratory medicine*. 38(4), 363-370.
60. Umezawa, Y., Umezawa, K., Bühlmann, P., Hamada, N., Aoki, H., Nakanishi, J., & Nishimura, Y. (2002). Potentiometric selectivity coefficients of ion-selective electrodes. Part II. Inorganic anions (IUPAC Technical Report). *Pure and applied chemistry*, 74(6), 923-994.
61. Oehme, M., & Simon, W. (1976). Microelectrode for potassium ions based on a neutral carrier and comparison of its characteristics with a cation exchanger sensor. *Analytica chimica acta*, 86, 21-25.
62. Nieman, T. A., & Horvai, G. (1985). Neutral carrier potassium-selective electrodes with low resistances. *Analytica Chimica Acta*, 170, 359-363.



63. Lazo, A. R., Bustamante, M., Arada, M. A., Jimenez, J., & Yazdani-Pedram, M. (2005). Construction and characterization of a lead (II) ion selective electrode with 1-furoil-3, 3-diethylthiourea as neutral carrier. *Afinidad*, 62(520), 605-610.
64. Wardak, C., & Lenik, J. (2013). Application of ionic liquid to the construction of Cu (II) ion-selective electrode with solid contact. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 189, 52-59.
65. Homafar, A., Maleki, F., & Abbasi, Z. (2013). Lead (II)-Selective Polymeric Electrode Using PVC Membrane Based on a Schiff Base Complex of 1, 2-Bis (Salicylidin Aminoxy) Ethane As an Ionophore. *Energy and Environmental Engineering*, 1(3), 99-104.
66. Li, X. G., Ma, X. L., & Huang, M. R. (2009). Lead (II) ion-selective electrode based on polyaminoanthraquinone particles with intrinsic conductivity. *Talanta*, 78(2), 498-505.
67. Khan, A. A., & Baig, U. (2012). Electrically conductive membrane of polyaniline–titanium (IV) phosphate cation exchange nanocomposite: Applicable for detection of Pb (II) using its ion-selective electrode. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18(6), 1937-1944.
68. Lindner, E., & Pendley, B. D. (2013). A tutorial on the application of ion-selective electrode potentiometry: an analytical method with unique qualities, unexplored opportunities and potential pitfalls; Tutorial. *Analytica chimica acta*, 762, 1-13.
69. Bakker, E., Bühlmann, P., & Pretsch, E. (1997). Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 1. General characteristics. *Chemical Reviews*, 97(8), 3083-3132.
70. Gibbons, W. S., & Kusy, R. P. (1996). Effects of plasticization on the dielectric properties of poly (vinyl chloride) membranes. *Thermochimica acta*, 284(1), 21-45.

