



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA, LEÓN
UNAN – LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**EFEECTO DEL RUIDO INSTRUMENTAL EN LA DETERMINACIÓN
POTENCIOMÉTRICA DE CLORUROS EN AGUA POTABLE Y SUERO
FISIOLÓGICO UTILIZANDO COMO ELECTRODO SELECTIVO UN
ELECTRODO DE VIDRIO DESECHADO**

MONOGRAFÍA

**Para optar al título de
LICENCIADA EN QUÍMICA**

Presentada por:
Br. ARELIA LISSETH DÍAZ CAMPOS

Tutor:
Dr. Gustavo Delgado Paniagua

Colaborador:
Lic. Jairo Salazar

LEÓN, NICARAGUA
AGOSTO, 2015



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE NICARAGUA, LEÓN
UNAN – LEÓN**

**FACULTAD DE CIENCIAS Y TECNOLOGÍA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**EFFECTO DEL RUIDO INSTRUMENTAL EN LA DETERMINACIÓN
POTENCIOMÉTRICA DE CLORUROS EN AGUA POTABLE Y SUERO
FISIOLÓGICO UTILIZANDO COMO ELECTRODO SELECTIVO UN
ELECTRODO DE VIDRIO DESECHADO**

Monografía para optar al título de Licenciada en Química

Presenta:

Br. ARELIA LISSETH DÍAZ CAMPOS

Tutor: Dr. Gustavo Marcial Delgado Paniagua

Colaborador: Lic. Jairo Salazar

**León, Nicaragua
Agosto, 2015**

DEDICATORIA

*A mis queridos padres,
Porque todo lo que soy se los debo a ellos y
Por inculcarme en mi la importancia de estudiar*

*A Delia Campos,
Por ser mi mejor ejemplo de lucha y perseverancia de madre y
Mi apoyo incondicional en todo momento*

AGRADECIMIENTO

A DIOS TODOPODEROSO,

Por darme la sabiduría y fuerza para culminar esta etapa académica.

Al Dr. Gustavo Marcial Delgado Paniagua,

Por su valiosa guía, comprensión, paciencia, consejos y sobre todo su gran ayuda a lo largo del proceso de investigación.

Al Lic. Jairo Salazar,

Por su asesoría y ayuda en el mantenimiento del equipo utilizado.

Al Departamento de Química

Por ofrecer un lugar de trabajo y reactivos necesarios facilitando el logro de los objetivos trazados en la parte práctica de la investigación.

*“La lucha tenaz del hombre hacia lo perfecto,
es verdadero amor”*

Arlen Siu Bermúdez

(1955-1975)

ÍNDICE

| | |
|--|----|
| RESUMEN..... | 1 |
| 1. INTRODUCCIÓN | 2 |
| 2. OBJETIVOS | 4 |
| 2.1 General | 4 |
| 2.2 Específicos | 4 |
| 3. MARCO TEÓRICO | 5 |
| 3.1 Principios de potenciometría con electrodos selectivos de iones..... | 6 |
| 3.1.1 Celdas electroquímicas | 6 |
| 3.1.2 Electrodo de referencia | 8 |
| 3.1.2.1 Electrodo de calomelanos saturado..... | 8 |
| 3.1.2.2 Electrodo de plata-cloruro de plata como electrodo de referencia | 11 |
| 3.1.3 Electrodo indicador..... | 12 |
| 3.1.3.1 Electrodos de segunda clase | 13 |
| 3.1.3.2 Electrodo de plata-cloruro de plata como electrodo indicador | 15 |
| 3.1.3.3 Electrodo de vidrio..... | 17 |
| 3.1.4 Potenciales de electrodo..... | 19 |
| 3.2 Principio del funcionamiento del electrodo plata-cloruro de plata como electrodo selectivo de iones..... | 20 |
| 3.2.1 Vida del electrodo de plata-cloruro de plata..... | 23 |
| 3.3 Instrumentación | 23 |
| 3.3.1 Medidas de resistencia, tensión e intensidad en corriente continúa | 26 |
| 3.3.2 Relación entre señal y ruido..... | 28 |
| 3.4 Tratamiento de datos | 30 |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL | 31 |
| 4.1 Diseño del experimento | 31 |
| 4.2 Equipos y materiales..... | 31 |
| 4.3 Reactivos y patrones de referencia | 32 |
| 4.4 Procedimiento analítico | 32 |
| 4.4.1 Preparación de calibradores y medición de potenciales | 32 |
| 4.4.2 Determinación de la pureza del suero fisiológico..... | 33 |

| | |
|--|----|
| 4.4.3 Determinación de cloruros en agua potable por adición patrón | 33 |
| 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 34 |
| 5.1 Simulación del ruido en la medición instrumental | 34 |
| 5.2 Cuantización y diferencia mínima de potencial | 36 |
| 5.3 Simulación del modelo de calibración | 39 |
| 5.4 Modelos de calibración experimental y aplicaciones | 41 |
| 5.4.1 Calibración con calibradores puros..... | 41 |
| 5.4.2 Aplicación a la determinación de la pureza en suero fisiológico..... | 43 |
| 5.4.3 Determinación de cloruros por adición patrón en muestras de agua potable .. | 44 |
| 6. CONCLUSIONES | 47 |
| 7. RECOMENDACIONES..... | 48 |
| 8. ANEXOS | 49 |
| ANEXO A: Potenciales estándares y de semiceldas de los electrodos de calomelanos ^[6] | 49 |
| ANEXO B: Potenciales estándares y de semiceldas de los electrodos de referencia de plata-cloruro de plata ^[6] | 49 |
| ANEXO C: Imágenes de la instrumentación necesaria para la realización de las mediciones potenciométricas durante la investigación | 50 |
| ANEXO D: “Efecto del ruido instrumental en la determinación potenciométrica de cloruros utilizando como electrodo selectivo un electrodo de vidrio desechado” Artículo de la Revista Científica Universitas-León, del año 2014, VOL. 5 (2), pág. 116-129..... | 52 |
| 9. REFERENCIAS..... | 53 |

RESUMEN

El presente estudio pretende demostrar el efecto del ruido de voltímetros digitales en las determinaciones potenciométricas de cloruros, utilizando electrodos de vidrio desechados como indicadores selectivos de iones cloruros. Se elaboró un programa de simulación en MAPLE 18 que calcula el ruido en las mediciones de concentraciones de cloruros, considerando voltímetros con resoluciones de 1.00, 0.10 y 0.01 mV. En el programa se introdujo una desviación del volumen nominal del volumétrico utilizado en las adiciones de los estándares, con el fin de simular los errores sistemáticos de un volumétrico no calibrado. Se estimaron las diferencias mínimas de potencial que deben existir para poder diferenciar dos concentraciones sucesivas. Estos valores fueron de 19, 2.9 y 1.2 mV respectivamente para los voltímetros anteriores. Se simuló el modelo de calibración para una resolución de 1 mV, voltímetro disponible en el laboratorio y se comparó con el modelo experimental obteniendo un electrodo de vidrio desechado. El método se aplicó en las determinaciones de cloruros en suero fisiológico y en una muestra de agua de consumo, haciendo uso de la calibración directa y la de adición patrón. Se evaluaron las incertidumbres aplicando dos métodos de cálculo: la propagación de las incertidumbres y la de simulación de Montecarlo, lo que condujo a recomendar el uso de un voltímetro con mejor resolución para obtener resultados con mayor precisión.



1. INTRODUCCIÓN

La potenciometría con electrodos selectivos de iones, ESI, es una técnica que nació en Hungría a inicios de los años 60, utilizando electrodos de primera y segunda clase. Desde esa época hasta en la actualidad se han venido desarrollando nuevos diseños robustos y miniaturizados con mayor estabilidad y sensibilidad^[1,2].

Esta técnica se caracteriza por su rapidez, exactitud y bajo costo para el análisis de especies iónicas en aguas, suero fisiológico, fluidos biológicos y otras matrices acuosas, de tal forma que se utilizan ampliamente en muchos campos de las ciencias, entre los cuales se destacan la química clínica, control de los procesos industriales, monitoreo ambiental, entre otras^[3,4].

Uno de los electrodos más sencillos utilizados como ESI para la determinación de cloruros ha sido el electrodo de segunda clase plata-cloruro de plata, Ag/AgCl ^[5], que es fácil de fabricar^[6]. El proceso de medición puede hacerse por valoración potenciométrica^[7] o por potenciometría directa el cual consiste en medir el potencial como función de la concentración^[4,6].

Las determinaciones de cloruros por métodos clásicos son costosas, tardadas y poco sensibles. La cromatografía iónica es otra técnica con mayor sensibilidad pero los costos son elevados. La exactitud de la medición de cloruros por potenciometría depende de las interferencias de especies complejantes contenidos en la matriz de la muestra y de la variación de la fuerza iónica. El método de adición patrón es apropiado para minimizar estos efectos^[6,8]. La fuerza iónica se estabiliza con un electrólito inerte. No obstante, algunos de los problemas que pueden afectar la exactitud de este método son: el ruido en el sistema de medición de voltaje y una desviación significativa en el valor nominal del volumen a adicionar.

Actualmente, los laboratorios analíticos utilizan electrodos de vidrio para la medición del pH en los diferentes ensayos. Estos electrodos tienen un elevado costo y cuando se rompen o se dañan irreversiblemente, se desechan. El presente trabajo pretende aprovechar el uso



de estos electrodos desechados, previo estudio de simulación de las condiciones experimentales apropiadas para la determinación de cloruros en muestras acuosas.

Para llevar a cabo esta investigación, en primer lugar, se simuló el ruido de tres voltímetros digitales con resoluciones 1.00, 0.10 y 0.01 mV, tomando el valor del ruido promedio del potenciómetro disponible en el laboratorio (resolución 1.00 mV), se simuló el modelo de calibración con 6 puntos y se calculó el valor mínimo del volumen de solución patrón que debe adicionarse a una solución muestra para determinar cloruros por el método de adición patrón. Todas estas condiciones fueron aplicadas en la determinación de cloruros en agua y en la valoración de la pureza del suero fisiológico. Es importante señalar que esta investigación fue objeto de una publicación en la Revista UNIVERSITAS de la UNAN-León (Ver anexo D).



2. OBJETIVOS

2.1 General

- ✓ Evaluar el efecto del ruido instrumental en la determinación potenciométrica de cloruros en aguas y suero fisiológico, utilizando electrodos de vidrios desechado.

2.2 Específicos

Como objetivos específicos se plantean los siguientes:

- ✓ Calcular el ruido en las mediciones de concentración considerando voltímetros digitales con resolución de 1.00, 0.10 y 0.01 mV mediante simulación en MAPLE 18.
- ✓ Estimar las diferencias mínimas de potencial que debe existir entre dos concentraciones sucesivas.
- ✓ Comparar el modelo experimental con un potenciómetro de 1.00 mV obtenido con electrodo de vidrio de pH desechado con un modelo de calibración simulado.
- ✓ Evaluar la incertidumbre aplicando la propagación de las incertidumbres y la simulación de Montecarlo.



3. MARCO TEÓRICO

La potenciometría consiste en la medida de la fuerza electromotriz (fem) entre dos electrodos de una celda galvánica en ausencia de corriente apreciable (virtualmente cero), por lo que no tienen lugar cambios importantes en la concentración de las especies electroactivas (que ceden o aceptan electrones) o analitos^[21]. Los restantes métodos electroanalíticos implican corrientes eléctricas y medidas de intensidad de corriente^[26]. Su objetivo es determinar la actividad o concentración de analitos a partir de los datos de potenciales de electrodo.

La fuerza electromotriz (o voltaje) E , que se produce en la celda es la diferencia entre el potencial variable de la reacción de semicelda del analito y el potencial de electrodo de referencia.

Los métodos potenciométricos tienen dos aplicaciones fundamentales:

❖ ***Valoración potenciométrica:***

Para localizar el punto de equivalencia de una valoración analítica (volumétrica o coulombimétrica).

❖ ***Potenciometría directa:***

En las que las medidas de potenciales se pueden relacionar con las concentraciones del analito en muestra patrón y servir de base para determinación cuantitativa de dicho analito en la muestra. La determinación de un ion o de una molécula mediante potenciometría directa es rápida sencilla requiriendo solo la comparación de potencial desarrollado por el electrodo indicador en la disolución problema con el potencial obtenido cuando se sumerge en una o más disoluciones patrón de analito^[26].



3.1 Principios de potenciometría con electrodos selectivos de iones

3.1.1 Celdas electroquímicas

Las celdas electroquímicas utilizadas en las mediciones potenciométricas están formadas por un sistema que incluyen el *electrodo indicador* que cambia su potencial en respuesta a la concentración de las especies, el *electrodo de referencia* que hace un aporte de potencial constante total y un *dispositivo* (pH-metro o voltímetro) para la medida del potencial o $fem^{[6]}$. Esto se representa en la Figura 3. 1.

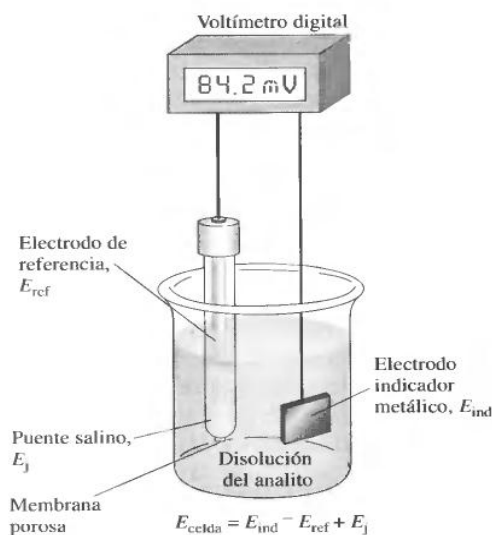
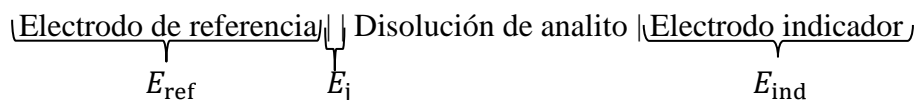


Figura 3. 1 Celda potenciométrica

Por convenio, en una celda electroquímica *el ánodo y la información sobre la disolución con la que está en contacto se escribe siempre a la izquierda*. En los convenios de signos en potenciometría está de acuerdo con el convenio anterior, el electrodo indicador se considera como el *cátodo* y el electrodo de referencia el *ánodo*^[26]. La información del ánodo siempre se escribirá a la izquierda como en las celdas electroquímicas.

Como lo muestra la Figura 3.1, una celda típica para análisis potenciométrico se pueden representar como:



Las líneas verticales representan los límites entre las fases o interfases, a través de los cuales se pueden desarrollar diferencias de potencial. La línea vertical doble representa dos límites de fases, una a cada extremo del puente salino. Un potencial de contacto-líquido se desarrolla en cada una de estas interfaces. El potencial de contacto resulta de las diferencias de las velocidades a las cuales migran los iones de los compartimentos de la celda y del puente salino a través de las interfaces en el cual, puede ser insignificante si el puente salino posee un anión y catión que migran a una velocidad parecida. Por esta razón se utiliza una solución saturada de cloruro de potasio, KCl, encontrados en solución en electrodos de referencia, que debido a que ambos son iones son una movilidad similar y reducen el potencial de contacto hasta unos cuantos milivoltios o menos^[22].

En las medidas potenciométricas directas el potencial de la celda puede expresarse como una suma del potencial del electrodo indicador, E_{ind} , del potencial del electrodo de referencia, E_{ref} , y del potencial de unión, E_j , los cuales aparecen en el esquema anterior^[26].

$$E_{\text{cel}} = (E_{\text{ind}} - E_{\text{ref}}) + E_j$$

El término E_{ind} contiene la información que se busca: la concentración del analito. Así pues, para la determinación potenciométrica de un analito debe medirse el potencial de celda, corregirlo con respecto a los potenciales de referencia y de unión, y calcular la concentración del analito a partir del potencial del electrodo indicador^[22].



3.1.2 Electrodo de referencia

El potencial del electrodo de referencia E_{ref} , posee un potencial fijo y no interactúa con el analito. La diferencia de potencial involucra un potencial de unión líquida E_j , que representa la interfase entre el electrólito dentro del compartimiento del electrodo de referencia y la solución del analito.

Un electrodo de referencia es una semicelda que completa la reacción redox y da un potencial conocido, constante y completamente insensible a la composición de la disolución de estudio, por lo que el voltaje producido en la celda se debe a cambios del analito que da respuesta al electrodo indicador. Para que un electrodo de referencia mantenga un potencial constante su composición debe permanecer fija, lo cual exige que (virtualmente) no pase corriente por él. Esto se consigue mediante el circuito y el método operativo del potenciómetro utilizado para medir la fem de la celda y mediante la composición del electrodo de referencia, que se reajusta a su situación original si pasa solamente una pequeña cantidad de corriente ^[21].

El potencial de un electrodo de referencia ideal es conocido, constante y totalmente insensible al analito. Además, este electrodo debe ser resistente, fácil de montar y que mantenga un potencial constante al paso de pequeñas corriente ^[22].

3.1.2.1 Electrodo de calomelanos saturado

Los electrodos de calomelanos se componen de un contenedor de mercurio con su superficie totalmente cubierta de cloruro mercurioso (calomelanos). El electrodo está inmerso en un reservorio con una solución conocida de cloruro de potasio conectado a la solución muestra a través de un puente salino o frita de vidrio^[6]. Las semiceldas de calomelanos se pueden representar como sigue:



Donde x representa la concentración molar del cloruro de potasio en la disolución. El potencial de electrodo para esta semicelda está determinada por la reacción:



y depende de la concentración x de cloruro^[26]. La concentración de cloruro de potasio utilizado es principalmente una cuestión de convención. En la práctica americana, tiende a favorecer al cloruro de potasio saturado, dando al “electrodo de calomel saturado”, ECS. En Europa, se utiliza el electrodo de calomelanos 3.8 M, usado especialmente en monitoreo industrial. No obstante, el potencial es más estable para una solución saturada de cloruro de potasio. Debido a que el cloruro de potasio es normalmente un electrólito *equitransferente*, es deseable en una alta concentración de éste para minimizar el *potencial de unión líquida*, por lo que es muy común encontrarlo en solución en otros electrodos de referencia. Por lo tanto, el electrodo de calomelanos saturado parece ser el mejor, pero tiende a tomar horas para recuperarse de un cambio de temperatura, debido al tiempo requerido para establecer el equilibrio de solubilidad del cloruro de potasio y de calomelanos, que es particularmente más marcado en esta versión saturada. Es por eso que su uso en el laboratorio donde la temperatura es controlada, el desempeño del electrodo de calomelanos saturado es satisfactorio^[6]. El potencial del electrodo de calomelanos saturado a 25 °C es 0.2444 V^[26] (Ver ANEXO A).

Se dispone en el comercio varios tipos de electrodos de calomelanos adecuados, donde dos característicos son los mostrados en la Figura 3. 2. El cuerpo de cada electrodo consiste en un tubo externo de vidrio o de plástico que tiene de 5 a 15 cm de longitud y de 0,5 a 1,0 cm de diámetro^[26]. El tubo interno contiene una pasta de mercurio/cloruro de mercurioso en cloruro de potasio saturado; este tubo está en contacto con la disolución de cloruro de potasio saturada del tubo externo a través de una pequeña abertura.

Para el electrodo (a) de la Figura 3. 2, el contacto con el sistema del electrodo indicador se hace por medio de un tapón de porcelana fritada, una fibra porosa, o una pieza de Vycor poroso (vidrio seco) sellada en el extremo del tubo. Este tipo de unión tiene una resistencia



relativamente elevada (2.000 a 3.000 Ω) y una capacidad limitada de transportar la corriente; por otra parte, la contaminación de la disolución del analito debido a la salida del cloruro de potasio es mínima^[26]. El electrodo tipo camisa que se muestra en la Figura (b) tiene menor resistencia pero, tiende a derramar pequeñas cantidades de cloruro de potasio en la muestra. Este electrodo es particularmente útil para medidas en disoluciones no acuosas, muestras pastosas, en sedimentos, en disoluciones viscosas y en suspensiones coloidales^[26].

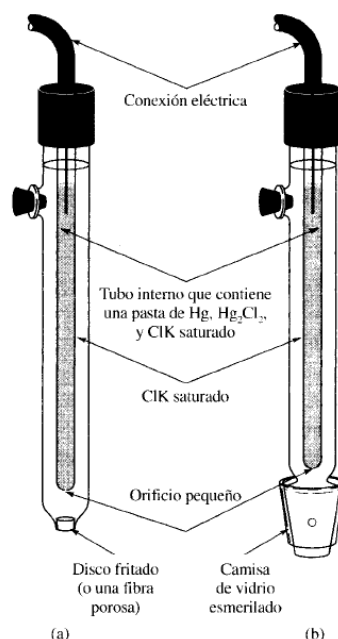
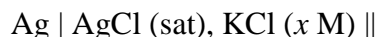


Figura 3. 2 Electrodos de referencia de calomelanos comerciales típicos.

El tiempo de vida útil del ECS disminuye al estar sujeto a grandes fluctuaciones en la temperatura, por lo que se aconseja no usarlo por encima de 70 °C durante largos períodos^[6].

3.1.2.2 Electrodo de plata-cloruro de plata como electrodo de referencia

Un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata, Ag/AgCl, tiene un sistema análogo al del electrodo de calomelanos saturado como electrodo de referencia. Se forman con la deposición electrolítica de cloruro de plata en un alambre de plata pura o en un alambre de platino cubierto con plata, donde luego son sumergidos en soluciones de cloruro de potasio en el mismo depósito como el de unión líquida de un electrodo de calomelanos. Esta solución de cloruro de potasio es previamente saturada con cloruro de plata antes de que el electrodo sea utilizado^[6]. De esta manera, una semicelda típica para un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata, se representa como sigue^[26]:



La ventaja del electrodo de referencia de plata-cloruro de plata frente al electrodo de referencia de calomelanos es que se recupera de los cambios de temperatura más rápidamente y puede ser usado a altas temperaturas (superiores a 60°C) durante largos períodos ^[26]. Por otra parte, los iones mercurio (I) reaccionan con componentes de la muestra que los iones plata (que pueden por ejemplo, reaccionar con las proteínas); tales reacciones pueden conducir a la obturación de la unión entre el electrodo y la disolución de analito ^[27]. Por su uso casi exclusivo como electrodo de referencia, se han desarrollado como electrodo de referencia interno en electrodos selectivo de iones.

Los electrodos están disponibles y ampliamente comercializados. Uno sencillo y característico se ilustra:



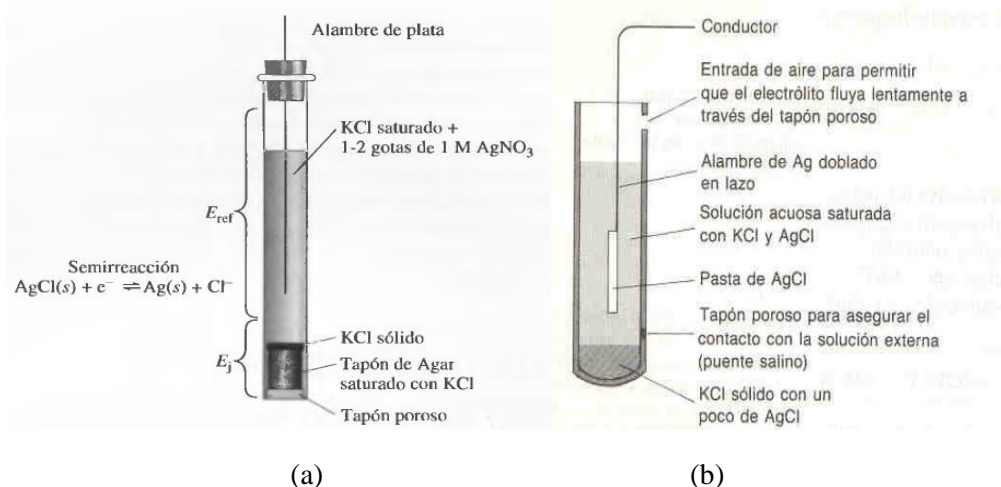
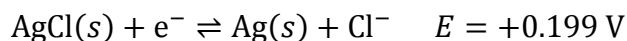


Figura 3. 3 (a) Diagrama de un electrodo de Ag/AgCl de plata que muestra las partes de electrodo que producen el potencial del electrodo de referencia E_{ref} y el potencial de unión E_j . (b) Esquema de un electrodo de Ag/AgCl que muestra su composición.

La reacción de semicelda para este electrodo es:



El potencial estándar de reducción para el de plata-cloruro de plata es de +0,222 V a 25 °C, que sería el potencial de un electrodo de Ag/AgCl si la actividad de cloruro fuera uno. Pero la actividad en una disolución saturada de KCl a 25°C no es uno, de modo que el potencial del electrodo resulta ser +0.199 V (Ver ANEXO B), con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) a 25 °C [23].

3.1.3 Electrodo indicador

El potencial del electrodo indicador E_{ind} , es sensible a las condiciones químicas de la solución por lo que contiene la información química de interés: la concentración del analito implícito. Así pues, para la determinación potenciométrica debe medirse el potencial de

celda, corregirlo con respecto a los potenciales de referencia y de unión y calcular la concentración del analito a partir del potencial del electrodo indicador.

Puesto que un electrodo responde al analito, el electrodo se llama electrodo indicador, los cuales están relativamente libres de interferencias para una rápida y no destructiva determinación cuantitativa de numerosas especies, en especial iones.

Un electrodo indicador ideal responde de manera rápida y reproducible a los cambios de concentración de un ion analito (o un grupo de iones analitos). Aunque no hay un electrodo indicador que sea absolutamente específico en su respuesta, hoy en día se dispone de algunos de ellos que son marcadamente selectivos^[22].

Para una mayor disponibilidad de electrodos indicadores que respondan selectivamente a varias especies (iónicas o moleculares) de interés analítico, se han clasificado como sigue:

- Electrodos indicadores metálicos
- Electrodos indicadores de membrana (electrodos selectivo de iones o pIon)
- Electrodos de membrana cristalina
- Transistores de efecto de campo sensible a iones ISFET
- Sistema de electrodo sensible a molécula

3.1.3.1 Electrodos de segunda clase

Los metales no sirven únicamente como electrodos indicadores de sus propios cationes, como en los electrodos de primera clase, sino que también responden a las actividades de aniones que forman precipitados poco solubles o complejos estables con esos cationes. Esto es un electrodo de segunda clase^[22].

También son conocidos como electrodos sensibles a aniones, que al estar compuestos de un metal M, inmersos en una solución de una sal escasamente soluble conteniendo una



concentración $c \text{ mol l}^{-1}$ de un anión X^{X-} , su potencial será determinado por a_M , que se relaciona a a_X , debido al producto de solubilidad $K_S = (a_M)^p (a_X)^q$.

$$E = E_M^0 + \frac{k}{m} \log a_M = E_M^0 + \frac{k}{p \cdot m} \log K_S - \frac{q \cdot k}{p \cdot m} \log a_X$$

Mientras hay solidos $M_p X_q$ presentes, el potencial de electrodo dependerá de la actividad del anión X^{X-} y de este modo, el electrodo es considerado como un electrodo selectivo a iones ^[26]. La ecuación anterior puede reescribirse como:

$$E = E_M^0 - \frac{k}{x} \log a_X$$

donde:

$$E_X^0 = E_M^0 + \frac{k}{p \cdot m} \log K_S$$

Esto se comprende si se sustituye la actividad del ion metálico en la ecuación de Nernst por su valor obtenido a partir del producto de solubilidad.

En la práctica no es necesario que la solución completa esté saturada con la sal siempre y cuando las inmediaciones del electrodo estén saturadas. Proporciona una fuente de la sal y el electrodo con una capa de sal, recubrimiento electrolítico o por reacción química, asegura que la solución cerca del electrodo está saturada con él^[6].

Para una titulación, el cloruro de plata precipitado resultante tiene un producto de solubilidad de $K_S = 10^{-9.75}$ en agua a 25 °C, un valor relativamente grande. Podemos calcular fácilmente la cantidad de cloruro que permanece en solución^[4]. En el caso de la plata:

$$a_{Ag} = \frac{K_{ps}}{a_{Cl}}$$



Para el cloruro sería:

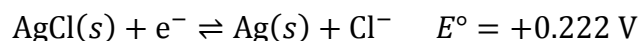
$$a_{\text{Cl}} = \frac{K_{ps}}{a_{\text{Ag}}}$$

En el punto de equivalencia $a_{\text{Cl}}=a_{\text{Ag}}$, el K_{ps} da una actividad de iones cloruro de $10^{-4.9}$ M como resultado. Esto corresponde a 0.35 ppm por lo que a cantidades menores de 0.35 ppm no darán lugar a la precipitación y no puede ser titulada^[4]. (Hemos visto que utilizando el método Gran, este límite de detección se puede disminuir por un factor de diez con un exceso de diez veces de iones de plata de acuerdo con la Ec. (91) o la Ec. anterior. Dado que estamos interesados en las determinaciones precisas de cloruro en la región sub-miligramo, nos gustaría reducir químicamente este producto de solubilidad también).

3.1.3.2 Electrodo de plata-cloruro de plata como electrodo indicador

La característica de los electrodos de segunda clase como se mencionó anteriormente, es que un metal responda a la actividad de un anión con el que forma un precipitado o ion complejo estable.

La plata cumple con esta característica (como un *electrodo de segunda clase*) por responder a la actividad de haluros y aniones pseudohaluro. El electrodo se constituye de forma similar a un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata, ya que el electrodo de plata (alambre de plata) está saturada en un extremo con cloruro de plata mediante electrodeposición^[6]. Para preparar un electrodo capaz de determinar cloruros sólo es necesario saturar con cloruro de plata la capa de disolución del analito adyacente al electrodo de plata (o alambre de plata). El alambre quedará recubierto con un depósito adherido de haluro de plata, que rápidamente se equilibrará con la capa superficial de la disolución en la que este sumergido. Dado que la solubilidad del cloruro de plata es baja, un electrodo obtenido de esta manera se puede utilizar para numerosas medidas^[26]. La reacción del electrodo a 25 °C, se puede escribir como:



Aplicando la ecuación de Nernst a 25 °C se obtiene:

$$E_{\text{ind}} = E_{\frac{\text{AgCl}}{\text{Ag}}}^0 - 0.0592 \log a_{\text{Cl}^-} = 0.222 + 0.0592 \text{ pCl}$$

Esta ecuación muestra que el potencial de un electrodo de plata es proporcional a pCl, el logaritmo negativo de la actividad de los iones cloruros. Así pues, en una disolución saturada con cloruro de plata, un electrodo de plata puede servir como electrodo indicador de segunda clase para los iones cloruro. Advierte que el signo del término logarítmico de un electrodo de este tipo es opuesto al de un electrodo de primera clase^[22].

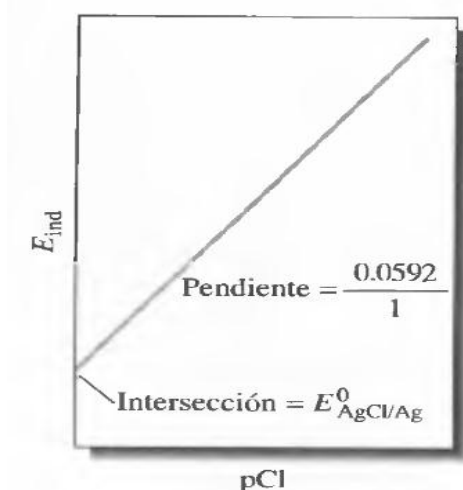


Figura 3. 4 Representación gráfica de la ecuación de Nernst anterior para un electrodo de segunda clase en relación con Cl⁻.

Las magnitudes del E_{ind} y E_{ref} no pueden medirse individualmente, es por ello que se asigna un valor arbitrario al potencial del electrodo de referencia y de esta forma encontrar los demás valores. Para ello se utiliza un electrodo aceptado como referencia principal: el electrodo estándar de hidrógeno SHE, cuyo potencial es de cero voltios a cualquier temperatura.

Dependiendo del material del ion sensible utilizado, de acuerdo a recientes recomendaciones IUPAC, se pueden distinguir entre otros los electrodos siguientes:

Electrodos cristalinos y no cristalinos. El primero puede ser dividido en homogéneos (por ejemplo, de un solo cristal, prensado o fundida pellet) y heterogéneos (por ejemplo, AgCl en PVC, caucho de silicón) electrodos "sólidos"^[4]. Los electrodos no cristalinos pueden ser subdivididos en poroso soportadas (por ejemplo, filtro Millipore, frita de vidrio) y apoyada no porosa (por ejemplo, PVC) intercambiador de iones líquido y electrodos portador neutro^[4]. También se encuentran como indicadores los sensores de gas y los biosensores.

3.1.3.3 Electrodo de vidrio

El primer electrodo de vidrio creado se utilizó para determinar pH midiendo el potencial que se genera a través de una fina membrana de vidrio, la cual separaba dos disoluciones con concentraciones distintas de iones hidrógeno, por lo tanto, se le ha considerado como el primer electrodo de ion selectivo y hasta la fecha son ampliamente utilizados^[22].

Este electrodo consiste en una fina membrana de vidrio *sensible a iones H^+* , en forma de bulbo sellado en el extremo de un tubo de vidrio con propiedades no selectivas de iones (o en el extremo de un tubo de plástico). El tubo se llena con una solución de referencia interna en que está inmerso el electrodo de referencia interno, que se conecta por un cable apantallado para el medidor de pH. El electrodo de plata-cloruro de plata se utiliza casi siempre como electrodo de referencia interno y la solución de referencia interna contiene el ion que responde el electrodo de referencia, que en la práctica es cloruro y el ion al que responde el electrodo como un todo^[6]. Esta solución es un pequeño volumen de ácido clorhídrico diluido, saturado con cloruro de plata^[22].

Una celda para para medir pH usando un electrodo de vidrio como en la figura 3. 5, muestra que el sistema del electrodo de vidrio incluye dos electrodos de referencia: 1) el electrodo externo de plata-cloruro de plata o también puede ser de calomelanos (ref. 1) y 2) el electrodo interno de plata cloruro de plata (ref. 2). Aunque el segundo electrodo es parte del electrodo de vidrio, no es el elemento sensible al pH. En su lugar, *el bulbo de la membrana de vidrio en el extremo de electrodo es lo que responde al pH*^[22].

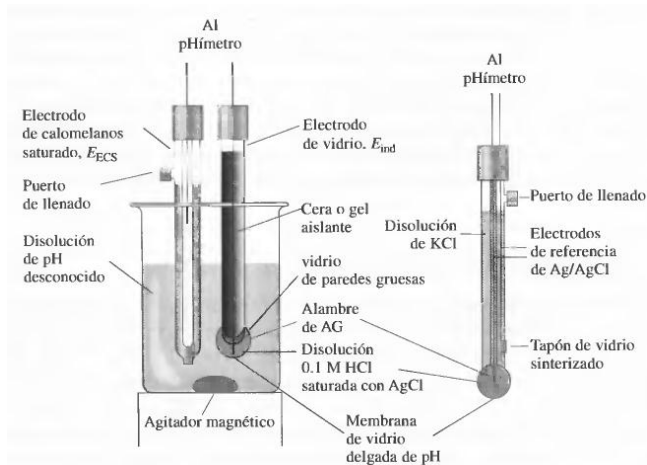


Figura 3. 5 Sistema típico para la medida del pH. (a) Electrodo de vidrio (indicador) y de calomelanos saturado (de referencia) sumergidos en una disolución de pH desconocido.

En la Figura 3. 5 se indica una sonda combinada o electrodo combinado de un electrodo indicador de vidrio con un electrodo de referencia de calomelanos saturado. Un segundo electrodo de plata-cloruro de plata, sirve como referencia interna del electrodo del vidrio. Todos los electrodos de vidrio están dispuestos de manera concéntrica, con el de referencia interna en el centro y el de referencia externa por fuera. El electrodo de referencia de calomelanos saturado está en contacto con la disolución del analito a través del tapón de vidrio sinterizado u otro medio poroso apropiado. Las sondas combinadas son la configuración más usada de electrodo del vidrio y de referencia para medir pH^[22].

La membrana de un electrodo de vidrio típico posee un grosor de 0.03-0.1 mm^[22], el cual tiene una resistencia en el rango 1 – 500 MΩ y, por lo tanto, se medirá con un instrumento con una impedancia de entrada lo suficientemente alta para asegurar que la corriente a través de la membrana en la gama picoamperio sus potencialidades. Las corrientes más grandes pueden perturbar la calibración del electrodo durante muchas horas^[6].

El electrodo de vidrio ha sido el ejemplo desde hace varias décadas para la construcción y funcionamiento de los nuevos electrodos selectivos de iones, debido a que ambos se

emplean de la misma manera y su funcionamiento químico en el interior de la membrana que es sensible a la especie que se determina es muy similar, es por ello que al igual que la escala de pH se pueden definir escalas, por ejemplo, como pNa, pCa²⁺, pCu²⁺, pSCN⁻, etc.

3.1.4 Potenciales de electrodo

Un potencial del electrodo es una medida de la diferencia de las concentraciones de las especies en una semicelda y sus valores en el equilibrio^[22], que es una definición de la ecuación de Nernst con respecto a las concentraciones.

Las reacciones de una celda electroquímica se representan por dos reacciones de semicelda, cada una de la cuales tiene un potencial de electrodo característico asociado a ella. Estos potenciales miden la fuerza impulsora de las dos semirreacciones cuando, por convenio, ambas se escriben como reducciones. Es de esta manera que el potencial de celda medido corresponde a la diferencia de potencial obtenidos a través de las dos semirreacciones, en donde la segunda semirreacción se resta con la primera^[26]. La expresión general de esta relación es:

$$E_{cel} = E_{cátodo} - E_{ánodo} \quad \text{ó} \quad E_{cel} = E_{derecho} - E_{izquierdo}$$

Mediante esta ecuación se observa que el potencial de una celda, como la que se muestra en la Figura 3. 1, es la diferencia entre dos semiceldas o potenciales de electrodo. De acuerdo con el convenio de signos de la IUPAC, si el potencial de la unión líquida es despreciable o no hay unión líquida, podemos escribir el potencial de celda de esa manera^[22].

No existe ningún método para determinar el valor absoluto del potencial de un único electrodo, ya que todos los dispositivos para medir voltajes determinan sólo diferencias de potencial. Esta incapacidad no es una seria desventaja, ya que son igualmente útiles los *potenciales de semiceldas relativos*, medidos frente a un electrodo de referencia común. Estos potenciales relativos al combinarlos dan potenciales de celdas reales, además se pueden utilizar para calcular constantes de equilibrios de procesos redox. Por lo tanto, es



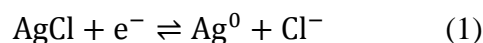
necesario un potencial de referencia cuidadosamente definido y aceptado por la comunidad química como el *electrodo estándar de hidrógeno (SHE)* y el *electrodo normal de hidrógeno (ENH)* [26].

Estos electrodos son dependientes de la temperatura, de la actividad de ion hidrógeno en la disolución y de la presión del hidrógeno en la superficie del electrodo. Sus especificaciones para el electrodo de hidrógeno estándar son una actividad del ion hidrógeno igual a la unidad y una presión parcial de hidrógeno exactamente de una atmosfera. *Por convenio, al potencial de este electrodo se le asigna un valor de cero voltios a todas las temperaturas* [26].

3.2 Principio del funcionamiento del electrodo plata-cloruro de plata como electrodo selectivo de iones

La presente investigación se enfoca en la utilización de electrodos sólidos, especialmente el de membrana de vidrio y el de segunda clase. Como se ha visto anteriormente, las similitudes internas entre un electrodo de plata-cloruro de plata de segunda clase y un electrodo de vidrio de pH es de que están constituidos internamente de manera semejantes llegándose a probar que cuando un electrodo de vidrio pierde su membrana, que es sensible a los iones H^+ , este empieza responder a la actividad de los iones cloruro en solución. Por eso, cuando la membrana de vidrio se bloquea irreversiblemente o se rompe, el electrodo de referencia interna se puede utilizarse como un electrodo indicador de cloruros, ya que está formado por el sistema $Ag/AgCl$, como electrodo indicador de segunda clase muy utilizado en la determinación de cloruros en muestras acuosas.

El principio de la medición está basado en el equilibrio siguiente:



Si se toma el electrodo de calomelanos saturado (ECS) como referencia se tiene la siguiente celda simplificada:





La diferencia de potencial de la celda (E_{cel}) depende solamente de la concentración de cloruros en solución, la que se expresa en función de las actividades de los iones cloruros a_{Cl^-} :

$$E_{cel} = K - \frac{RT}{F} \ln(10) \log(a_{Cl^-}) \quad (2)$$

Donde R es la constante de los gases, $8.31441 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; T es la temperatura en K; F es la constante de Faraday, $96485.3 \text{ C mol}^{-1}$; la actividad de los iones cloruros se expresa como el producto entre el factor de actividad y la concentración de cloruros en mol/L: $a_i = \gamma_i C_i$. La constante K en la Ecuación 2, esta formada por varias constantes, al menos una de las cuales, el potencial de unión, no puede calcularse a partir de la teoría ni medirse directamente, así que se mide experimentalmente con una o más disoluciones patrones de analito en el método de calibración de electrodo^[26].

Existen iones que interfieren en la determinación de cloruros. Esta interferencia está dada por la ecuación de Nikolsky-Eisenman^[4,9].

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln(a_{Cl} + \sum k_{Cl-I}^{pot} a_I^{n/z_I})$$

Donde k_{Cl-I}^{pot} es el coeficiente de selectividad potenciométrico, z_I es la carga del ion interferente. Los iones que interfieren con este electrodo son: Br^- , CN^- , $\text{pH} > 10 \text{ OH}^-$, CO_3^{2-} . Las bajas concentraciones de estos iones en el agua de consumo humano no afectan significativamente las mediciones y por tanto, la ecuación (2) es válida para el presente trabajo.

Si se construye una curva de calibración del potencial de la celda en función del logaritmo negativo de las actividades del ion cloruro [$E=f(\text{pCl})$], el intercepto depende del valor del potencial de referencia y la pendiente de la temperatura de la solución. Para 25°C el valor



de la pendiente es 59.16 mV. La determinación de cloruros a partir de la curva de calibración de estándares puros es ideal para muestras libres de interferencias de la matriz. En general, estas interferencias afectan la exactitud de los resultados y en estos casos se utiliza el método de adición patrón, el cual consiste en medir el potencial (E_1) de una solución muestra de volumen V_x y concentración C_x , luego se le adiciona un volumen determinado de la solución patrón (V_{std}) de concentración conocida C_{std} y se registra nuevamente el potencial (E_2).

Aplicando la ecuación (2) para cada caso se tiene:

$$E_1 = k' - \frac{RT}{F} \text{Ln}(10) \log(C_x) \quad (3)$$

$$E_2 = k' - \frac{RT}{F} \text{Ln}(10) \log\left(C_x + \frac{V_{std}C_{std}}{V_x + V_{std}}\right) \quad (4)$$

En la constante k' está incluida el factor de actividad.

A partir del sistema de ecuaciones (3) y (4) se puede calcular la concentración de cloruros en la solución muestra (C_x). Para diferenciar las mediciones de cloruros de las dos soluciones, se necesita la adición de un volumen mínimo de la solución patrón. Esto significa que debe haber una diferencia mínima de potencial ($E_1 - E_2$) para poder distinguir dos concentraciones sucesivas (C_1 y C_2), es decir el nivel de cuantización. Como regla general, esta diferencia mínima tiene un valor de 20 mV ^[10]. Por tanto, la razón de las concentraciones (Q_C) está dada por la ecuación (5).

$$Q_C = 10^{\frac{E_1 - E_2}{S}} \quad (5)$$

Donde S es la pendiente de Nernst:

$$S = 1000 \frac{RT}{F} \text{Ln}(10)$$



3.2.1 Vida del electrodo de plata-cloruro de plata

En su uso, la superficie del electrodo puede ser disuelta poco a poco y con el tiempo puede provocar que de una señal ruidosa y deriva^[6].

Los electrodos que no están cubiertos uniformemente con una capa marrón oscura de cloruro de plata y muestran pequeños parches más ligeros del sustrato metálico deben reemplazarse inmediatamente. Un electrodo puede ser re-clorizado, pero primero la tira de cualquier cloruro de plata residual por lavado con solución de amoníaco (volumen de amoníaco gr. 0.88 SP 4 volúmenes de agua). Enjuagar el electrodo minuciosamente con agua y luego grabar ligeramente la superficie de metal de plata con ácido nítrico diluido. Clorizar el electrodo en 0,01 mol/L de ácido clorhídrico versus un cátodo de platino por 24 h a una densidad de corriente de 0.1-0.2 mA/cm². Después de la electrólisis, sacar el electrodo de la solución ácida, lavarla con agua y guardar en la oscuridad, en el agua durante una semana antes de usar^[6].

3.3 Instrumentación

Los instrumentos comúnmente utilizados para conectar directamente con los electrodos y registrar la fuerza electromotriz son de dos tipos, el potenciómetro y el voltímetro electrónico de medida directa. Ambos instrumentos se conocen como pH-metros cuando sus resistencias internas son suficientemente elevadas para utilizarse con electrodos de vidrio y otras membranas. Con la disponibilidad de estos instrumento que pueden medir directamente la fem se ha venido desarrollando una variedad de electrodos de membrana específicos de iones lo cuales son quizás más descriptivos los nombres de medidores de pIon o de iones. Los modernos medidores de iones son generalmente del tipo de lectura directa^[26].

Para medir las concentraciones de las especies presentes en una celda es importante mantener el medio constante para no variar las concentraciones originales de la muestra acuosa en la celda. Es por ello que las celdas en el método potenciométrico se miden en



condiciones de *flujo despreciable de corriente* (a corriente nula). Por lo tanto, que el cometido del voltímetro, potenciómetro o pH-metro, es medir la diferencia de potencial en la celda sin afectar las concentraciones y para ello es necesario que su resistencia sea de alta calidad como por ejemplo de $10^{13} \Omega$ ^[27]. Es por esta resistencia que el voltímetro evita que la celda se descargue de manera significativa, es decir, que mantiene la celda en estado de no equilibrio permitiendo medir el potencial de la celda sin que suceda ninguna reacción y lo que se mide es la tendencia a que suceda la reacción, si se deja que proceda^[22]. Al dejar que la celda se descargue (es decir que llegue al equilibrio), cuando se sustituye el voltímetro por otro medidor de corriente de baja resistencia ya que no existe fuerza alguna que mantenga la reacción, y E es igual a cero. Cuando $E = 0$, la celda esta en equilibrio^[27] y se lleva a cabo la reacción espontánea de la celda.

Los electrodos de las celdas empleadas como detectores químicos se conectan por medio de un potenciómetro o voltímetro, el cual permite hasta cierto grado, un flujo de corriente despreciable^[27].

La tensión indica cuánto trabajo pueden realizar los electrones que circulan de un lado a otro. El potenciómetro (voltímetro) empleado para medir la tensión tiene terminales (conectores) “positivo” y “negativo”, indicados por “+” y “-“. El potenciómetro indica una tensión positiva, cuando los electrones fluyen hacia la terminal negativa y salen de la positiva (de izquierda a derecha) como en la Figura 3. 6. Si los electrodos circulan en el sentido opuesto, la tensión es negativa^[27].



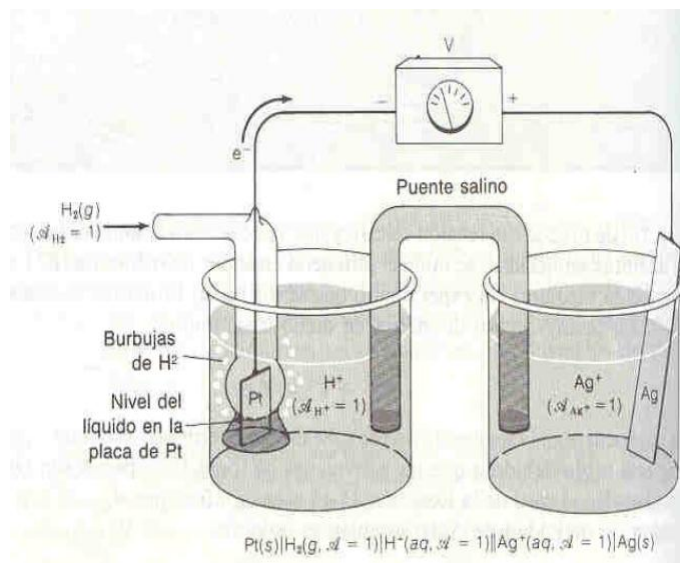


Figura 3. 6 Una electrocelda utilizada para medir el potencial estándar de la reacción $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{s})$. Esta celda es hipotética, debido a que no suele ser posible ajustar la actividad de una especie para que sea igual a 1.

A veces, la terminal negativa de un voltímetro tiene la indicación “común” o “tierra”. También puede tener color de código negro, mientras que la terminal positiva tiene color rojo. Cuando un medidor de pH se utiliza como potenciómetro, la terminal positiva es la entrada ancha a la que se conecta el electrodo de vidrio para pH. La terminal negativa es la entrada estrecha en la que se conecta el electrodo de referencia^[27].

Como se señaló anteriormente, la electricidad es transportada dentro de la celda por el movimiento de los iones. Cuando se trata de pequeñas corrientes, se cumple generalmente la ley de Ohm, $I = E/R$, donde E es la diferencia de potencial en voltios responsable del movimiento, I es la intensidad de corriente en amperios y R es la resistencia en ohmios del electrolito al paso de la corriente. La resistencia depende de los tipos y concentraciones de los iones en la disolución^[26].

En la ley de Ohm se observa que cuanto mayor sea la diferencia de potencial, tanto mayor será la corriente que circula. Cuanto más grande se la resistencia, tanto menos corriente circulará^[27].

El principio básico de un potenciómetro se presenta en la Figura 3. 7. El funcionamiento se puede describir de la siguiente manera: la celda, constituida por el electrodo indicador y el de referencia, esta conectada al amplificador seguidor de voltaje que tiene una alta impedancia de $10^{12} \Omega$. La función del amplificador es amplificar la potencia y tiene grandes corrientes de salida; se le denomina buffer, porque el voltaje V_i permanece inalterable. El diseño del segundo amplificador permite amplificar el voltaje, produciendo un voltaje V_0 de salida mucho mayor que el de la entrada V_i . La resistencia $R_2 > R_1$ y dado que el amplificador es inversor, la ganancia es la razón negativa de R_2 con respecto a R_1 , es decir $G = -R_2/R_1$. Por tanto, el voltaje de salida V_0 tiene un amplificador de V_i en factor de $G^{[25]}$.

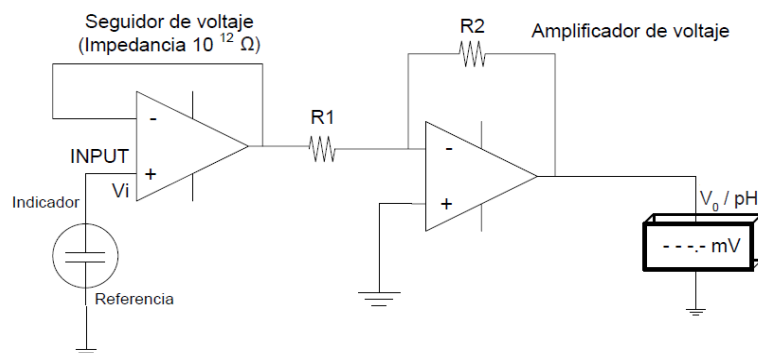


Figura 3. 7 Circuito simplificado de un pH-metro

3.3.1 Medidas de resistencia, tensión e intensidad en corriente continúa

Hoy en día los instrumentos más populares para medidas eléctricas son los voltímetros digitales y multímetros digitales (DVM y DMM).

Un voltímetro digital generalmente consta de un circuito integrado sencillo, de una fuente de alimentación que con frecuencia, es una batería y de una pantalla digital de cristal líquido. La parte más importante del circuito integrado es el *convertidor analógico-digital*, ADC, que transforma la señal de entrada analógica en un número que es proporcional a la magnitud de la tensión de entrada. Una señal analógica es aquella que puede variar de forma continua con el tiempo y puede tomar cualquier valor dentro de un cierto intervalo.

Los voltímetros digitales modernos pueden ser pequeños y suelen ser baratos (menos de 100 \$) y por lo general, tienen resistencias de entrada elevadas de 10^{10} a $10^{12} \Omega$. Los voltímetros digitales suelen incorporar un divisor de tensión como en la Figura 8-8a, que les permite operar en diversos intervalos de trabajo^[26].

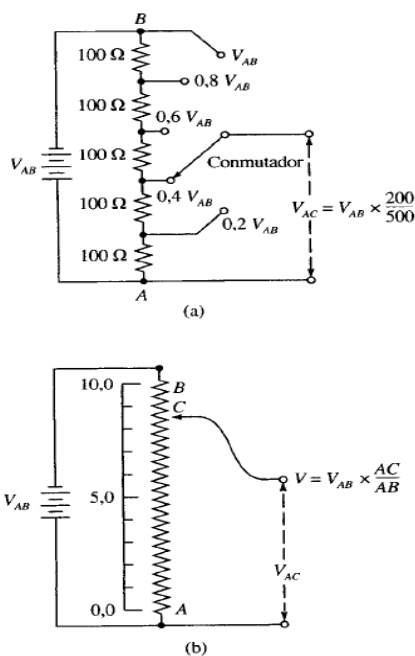


Figura 3. 8 Divisores de tensión: (a) de tipo selector y (b) de tipo variable en forma continua (potenciómetro).

Los divisores de tensión son dispositivos formados por las resistencias en serie que son muy usado en los circuitos eléctricos para proporcionar potenciales variables que son función de la tensión de entrada. Tal como se muestra en la Figura 3. 8, uno de estos divisores de tensión proporciona las tensiones en forma de incrementos discretos; el segundo tipo (Figura 3. 8-b), denominado potenciómetro, proporciona una tensión variable en forma continua.

La Figura 3. 9 muestra como se puede usar un voltímetro digital señalado como DVM, para medir resistencias, intensidades y potenciales en corriente continua. En cada uno de los esquemas, la lectura del voltímetro digital es V_M y la resistencia interna del DVM es R_M . La configuración mostrada en la Figura 3. 9 se utiliza para determinar el potencial

desconocido V_x de una fuente de potencial que tiene una resistencia interna R_s (Figura 3. 9-a).

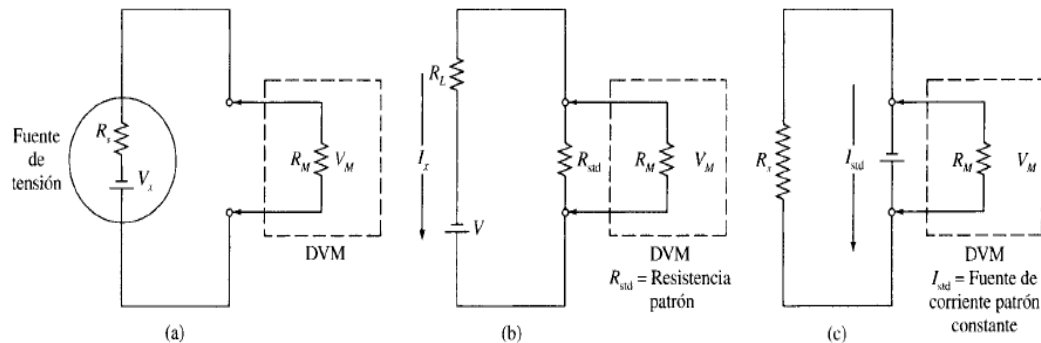


Figura 3. 9 Utilizaciones de un voltímetro digital. (a) Medida de la señal de salida V_x de una fuente de tensión. (b) Medida de la intensidad de corriente I_x a través de una resistencia R_L . (c) Medida de la resistencia R_x de un elemento de un circuito desconocido.

La Figura 3. 9-b muestra como se mide la intensidad desconocida I_x de un circuito que consta de una fuente de corriente continua y una resistencia R_L . También se muestra como se determina una resistencia desconocida R_x con un voltímetro digital moderno (Figura 3. 9-c).

Se denomina normalmente multímetro digital (DMM) a un instrumento que dispone de circuitos para medida de tensiones, intensidades y resistencia^[26].

3.3.2 Relación entre señal y ruido

El término **ruido** ha sido usado en la ingeniería radioeléctrica para la presencia de señales no deseadas que se pone de manifiesto como audio estático o ruido. En el campo de la ciencia e ingeniería, el término se utiliza para describir las desviaciones aleatorias observadas, cuando se repiten medidas de señales que se controlan de forma continua. Estas fluctuaciones son aleatorias y pueden ser tratadas con métodos estadísticos^[26].

Al realizar una señal analítica se pueden observar dos componentes. La primera, la señal, lleva la información relativa al analito que es de interés para el químico. La segunda, denominada ruido, que está compuesta por información ajena que es indeseada porque degrada la exactitud y la precisión de un análisis, además establece un límite inferior en la cantidad de analito que se puede detectar.

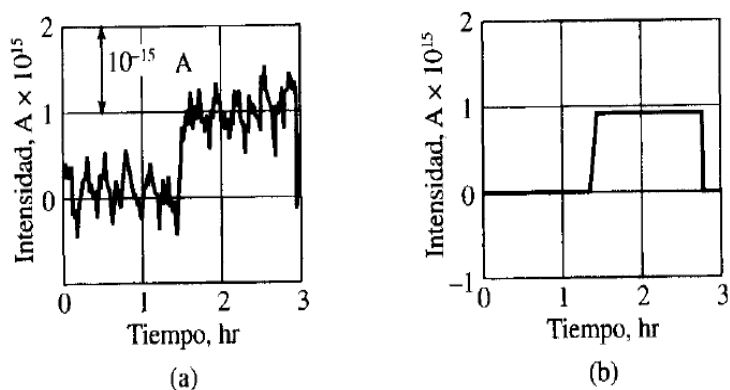


Figura 3. 10 Efecto del ruido en una medida de corriente.

(a) Registro gráfico experimental de una corriente continua de $0,9 \times 10^{-5}$ A. (b) Medida de fluctuaciones.

La diferencia entre las dos gráficas corresponde al ruido asociado al experimento en la Figura 3.10-a y la Figura 3.10-b es una representación teórica de la misma corriente en ausencia de ruido. Por desgracia, nunca se pueden obtener en el laboratorio datos sin ruido, ya que algunos tienen su origen en efectos termodinámicos y cuánticos imposibles de evitar en una medida.

Por lo general, el valor promedio de la señal de ruido R es constante e independiente de la magnitud de la señal S . Así, el efecto del ruido en el error relativo de una medida aumenta a medida que disminuye el valor de la cantidad medida. Por esta razón, *la relación señal/ruido* (S/R)^[26] es un parámetro de calidad mucho más útil que el ruido solo, para describir la calidad de un método analítico o *el funcionamiento de un instrumento*.

Para una señal de corriente continua como la Figura 10. (a), la magnitud del ruido se define como la desviación estándar s de numerosas medidas de la intensidad de la señal, la cual viene dada por la medida de las medias. Por tanto, S/R ^[26] viene dado por:

$$\frac{S}{R} = \frac{\text{media}}{\text{desviación estándar}} = \frac{\bar{x}}{s}$$

Hay que tener en cuenta que la relación señal/ruido es la inversa de la desviación estándar RSD del conjunto de medidas ^[26]. Esto es:

$$\frac{S}{R} = \frac{1}{\text{RSD}}$$

3.4 Tratamiento de datos

En el presente estudio se utilizó el programa REIS-SMC-00, diseñado por el Dr. Gustavo Delgado Paniagua [programa de simulación de Montecarlo con MAPLE versión 18], que evalúa: a) el ruido para tres diferentes calidades de voltímetros digitales (resolución: 1.00, 0.10 y 0.01 mV); b) la diferencia mínima de potencial a partir del valor promedio del ruido; c) el valor mínimo del volumen de la solución patrón que se debe adicionar a la solución muestra en el método de adición patrón; d) la simulación de 6 puntos del modelo de calibración con soluciones de patrones puros.

Para evaluar el ruido se utiliza el criterio de 6 veces la desviación estándar de los valores de las señales del ruido de acuerdo la ASTM ^[24], es decir $R=6 S_R$.



4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Diseño del experimento

Para el diseño del experimento se utilizó una computadora equipada con MAPLE 18. Los parámetros que se tomaron en cuenta para la elaboración del programa de simulación fueron los siguientes: resolución de las respuestas de 3 voltímetros digitales (1.00, 0.10, 0.01 mV), volumen de adición del estándar (0.4 mL) y la tolerancia del volumétrico utilizado (± 0.005 mL), desviación positiva del valor nominal del volumétrico (0.05 mL), volumen de muestra (50 mL) y tolerancia del volumétrico (± 0.05 mL), concentración de la solución muestra a ensayar (0.0001 mol/L), concentración de la solución patrón de cloruros (0.1 mol/L) y nitrato de potasio (0.1 mol/L) como disolvente. Los valores de los potencial del electrodo de referencia de calomelanos saturado, ECS, (241.5 mV) y el de reducción estándar del electrodo de plata-cloruro de plata, Ag/AgCl ($E_0=222.3$ mV)^[11].

4.2 Equipos y materiales

1. Medidor de potencial
pH-METER LPH 230T marca TACUSSEL
2. Electrodo indicador
Electrodo de vidrio desechado
3. Electrodo de referencia
Electrodo de calomel saturado de marca RADIOMETER
4. Termómetro de inmersión
Fisherbrand® 14-985-5E, 76mm inmersión



5. Pipeta graduada capacidad 1mL

To 1 in 1/100, tol ± 0.005 mL

6. Bureta/ Dagra

Clase B 50/2,0mL; Tol $\pm 2,0$ mL In 20°C

7. Balón aforado/ KIMAX

50 mL

8. Balón aforado/ SCHOTT DURAN

Clase A 100 mL; Tol $\pm 0,1$ mL; In 20 °C

9. Balón aforado / Kimax

Clase A 1000 MI

4.3 Reactivos y patrones de referencia

Se preparó una solución de nitrato de potasio grado reactivo en agua destilada 0.1mol/L.

La solución patrón de cloruro de sodio 0.1 mol/L se preparo pesando 0.5844 g del patrón de referencia de pureza >99.99 %, deshidratando previamente la sal en un horno a temperatura 125 ± 2 °C, diluyendo a 100 mL con la solución de nitrato de potasio anterior.

4.4 Procedimiento analítico

4.4.1 Preparación de calibradores y medición de potenciales

Se prepararon 6 niveles de concentración del estándar de cloruro, a partir de la solución patrón 0.10 mol/L en solución de nitrato de potasio. El primer nivel se preparó tomando una alícuota de 0.25 mL de la solución patrón, utilizando una pipeta de 1 mL (tol= ± 0.005 mL), que se adicionó a 50 mL de nitrato potásico 0.1 M y se transfirió a una celda electroquímica, midiéndole su potencial con el pH-metro. Luego se añadieron 0.30 mL de



la solución madre, se agitó la solución y se midió nuevamente su potencial. El proceso se repite con la adición de los volúmenes siguientes: 0.67, 1.53, 3.78, 10.49 mL.

4.4.2 Determinación de la pureza del suero fisiológico

Se prepararon 5 muestras de suero de acuerdo al siguiente procedimiento: por cada solución muestra se tomó una alícuota de 2 mL del suero fisiológico y se diluyeron a 50 mL con solución de nitrato de potasio 0.1 mol/L. A cada muestra se le midió su potencial, evaluando la pureza del suero y haciendo uso del modelo de calibración construido con los calibradores.

4.4.3 Determinación de cloruros en agua potable por adición patrón

Se toma una alícuota de 50 mL de una muestra de agua y se le adicionan 0.5 g de nitrato de potasio, se agita y se mide su potencial. A esta solución se le adicionan 0.35 mL de la solución patrón de cloruro 0.1 mol/L y se mide su potencial. El proceso se repite hasta 5 veces. Luego, se preparan soluciones para la curva de calibración por adición de la solución patrón a la muestra de agua de acuerdo al siguiente procedimiento: a la solución de la muestra diluida preparada anteriormente, se le añade solución patrón y se le mide el potencial de tal forma que al final de cada adición se tenga las siguientes concentraciones en mol/L: 0.00031, 0.00069, 0.00196, 0.00449, 0.01028. A cada concentración se le midió su potencial. Se evaluó la pendiente aplicando el modelo de calibración apropiado.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Es importante señalar que los resultados de este trabajo fueron publicados en la Revista Científica UNIVERSITAS-León, del año 2014, VOL. 5 (2), pág. 116-129 (Ver ANEXO D).

5.1 Simulación del ruido en la medición instrumental

El algoritmo utilizado está basado en las ecuaciones (3), (4) y (5). El valor de la concentración de cloruro (C_0) en la solución muestra de prueba se fijó en 0.0001 mol/L, considerando un valor mayor que la solubilidad del AgCl, ya que para una solución baja en cloruros es necesario considerar los iones provenientes de la solubilidad y, en estas condiciones, el potencial no es una función lineal del pCl^[6]. La fuerza iónica se fija en 0.1 mol/L. Comercialmente existen voltímetros digitales con resoluciones de 1 y 0.1 mV. Instrumentos de mayor precisión son más caros y muy difíciles de encontrarlos en el comercio. No obstante, en la simulación se considera un tercer voltímetro con resolución igual a 0.01 mV. Para poder evaluar los errores residuales del ruido, se considera como referencia un voltímetro hipotético con una resolución de 0.00001 mV. Es importante remarcar que el último dígito mostrado en la pantalla del instrumento es un dígito truncado^[12] y no redondeado. Este hecho se toma en cuenta en la simulación. Así mismo, se toman en cuenta las distribuciones que caracterizan a la resolución de los voltímetros y la tolerancia de los volumétricos. Las adiciones de los volúmenes se fijan en incrementos de 0.4 mL en el intervalo que oscila entre 0.4 y 10 mL.

El esquema del siguiente programa (Figura 5. 1) es elaborado en MAPLE 18 y está basado en el programa base que ha sido elaborado en lenguaje BASIC^[10].



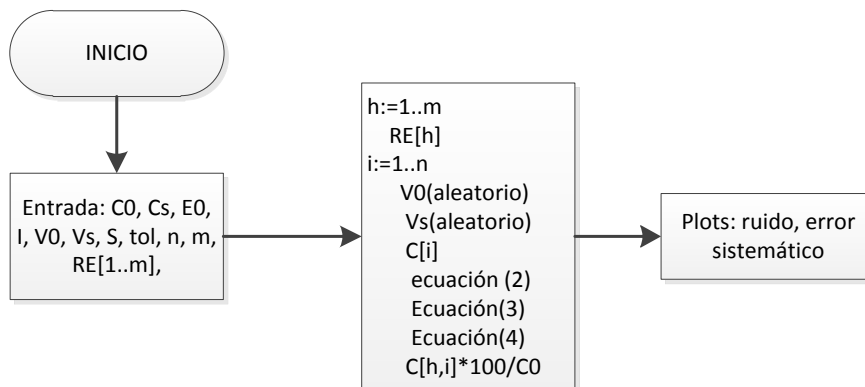


Figura 5. 1 Esquema del programa de simulación del ruido aleatorio y el error sistemático de volúmenes de estándares adicionados a solución muestra de prueba.

El programa proporciona las gráficas del ruido para cada voltímetro, considerando una desviación positiva y negativa de la pipeta graduada utilizada en las adiciones del estándar de cloruro. Las gráficas obtenidas se presentan en la Figura 5. 2.

En la gráfica a) pueden verse el efecto aleatorio del ruido de cada instrumento y el error sistemático en el volumen de adición. Los puntos de color verde representan el error aleatorio del ruido en la medición del potencial para el voltímetro con resolución de 1 mV. Los de color rojo y azul representan los ruidos de instrumentos con resolución 0.1 y 0.01mV.

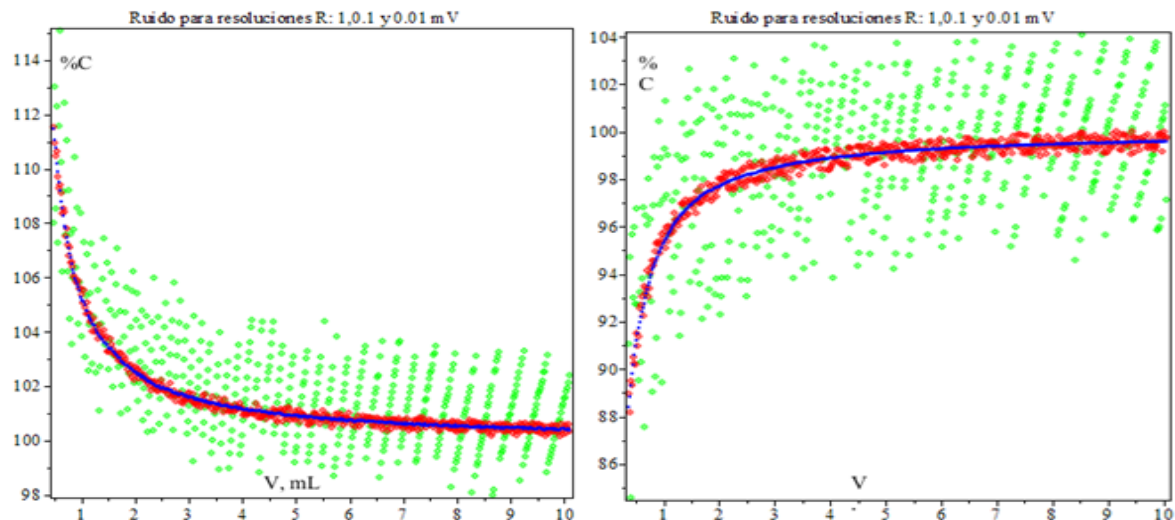


Figura 5. 2 Ruido aleatorio y error sistemático expresado como porcentaje de concentración en función de volúmenes de estándar de cloruros adicionados. Los valores aleatorios de los potenciales son generados para 3 voltímetros digitales con resoluciones: a) 1 mV para los puntos verdes; b) 0.1 mV para los rojos; c) 0.01 mV para los azules. Gráficas: (A) desviación de 0.05 del valor nominal del volumétrico; (B) desviación negativa -0.05 del valor nominal.

Puede observarse claramente que el ruido es menor con voltímetros de mejor calidad. Por otro lado, el error sistemático del volumen de adición del estándar es muy significativo para pequeños volúmenes. Así, por ejemplo, para una adición mínima de 0.4 mL se tiene un error sistemático 17% y cuando se adicionan volúmenes mayores de 6 mL, el error sistemático es menor del 1%. Para minimizar el sesgo es importante calibrar los volumétricos antes de iniciar el análisis.

5.2 Cuantización y diferencia mínima de potencial

El poder diferenciar entre dos concentraciones sucesivas, dependerá del nivel de ruido del instrumento de medición de potencial o ruido de cuantización^[10] y de la resolución del instrumento medidor del potencial. Esto significa que, para poder evaluar la diferencia

mínima de potencial, es preciso evaluar la varianza residual del ruido que representa la razón de estas concentraciones, expresada como porcentaje.

Los errores residuales se calcularon considerando como referencia la resolución de un voltímetro digital hipotético de alta precisión (0.00001 mV), la que se puede llamar “casi infinita”. La gráfica de los errores para los tres voltímetros o potenciómetros se presenta en la Figura 5. 3.

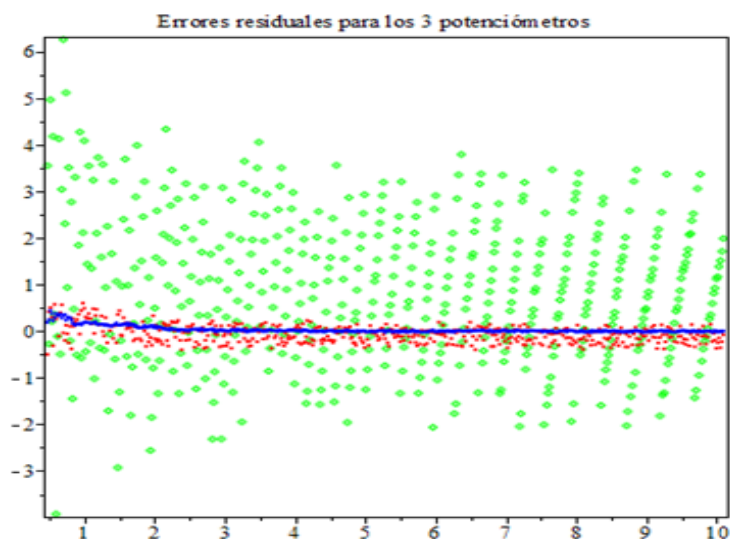


Figura 5. 3 Errores residuales para las mediciones realizadas con los voltímetros digitales. Puntos verdes resolución de 1 mV, puntos rojos 0.1 mV y puntos azules 0.01 mV.

Puede observarse claramente que los errores residuales son menores para voltímetros de menor resolución. La desviación estándar residual se calculó aplicando la ecuación (6).

$$s_{res} = \sqrt{\frac{\sum_1^n (cp_i - cp_{Ref})^2}{n-1}} \quad (6)$$

Donde Cp_i es el porcentaje de concentración calculado con el valor de potencial del voltímetro de prueba y Cp_{ref} es el porcentaje de concentración calculado con el valor de potencial de voltímetro hipotético tomado como referencia. Los valores de s_{res} para cada

voltímetro se observan en la Tabla 5. 1. Considerando el intervalo de cobertura en $\pm 3\sigma$ el valor del ruido se puede evaluar como la longitud de ese intervalo es decir $6s_{res}$. Si se toma en cuenta que para evaluar el valor mínimo (VM) de cuantificación de un analito^[20] es 10 veces el valor del ruido, por tanto se puede definir: $VM= 60s_{res}$. Dado que VM está en porcentaje, el valor de la concentración C1 sucesiva a C0, debe ser: $C1=C0(1+VM/100)$. Aplicando la ecuación (5) y despejando ΔE se tiene la ecuación (7).

$$\Delta E_{min} = 59.16 \log(1 + 0.60 s_{res}) \quad (7)$$

Aplicando la ecuación (6) para los tres voltímetros digitales, los valores de ΔE_{min} para la medición de dos concentraciones sucesivas con los tres instrumentos, se pueden ver en la Tabla 5. 1.

Tabla 5. 1 Valores de ΔE_{min} para diferenciar dos concentraciones sucesivas de cloruros con 3 voltímetros digitales.

| <i>Voltímetro</i> | <i>Resolución (mV)</i> | <i>s_{res}</i> | <i>ΔE_{min} (mV)</i> |
|-------------------|------------------------|------------------------|---|
| 1 | 1 | 1.8 | 19 |
| 2 | 0.1 | 0.20 | 2.9 |
| 3 | 0.01 | 0.080 | 1.2 |

La “regla general”^[10] que establece un valor de 20 mV como diferencia mínima de potencial entre dos concentraciones sucesivas, es coherente con el voltímetro que tiene una resolución igual a 1 mV. No obstante, esta regla no es válida cuando se utilizan instrumentos de precisiones diferentes, tal a como se observa en los voltímetros 2 y 3 de la Tabla 5. 1.

5.3 Simulación del modelo de calibración

Para simular los 6 puntos del modelo de calibración, se necesita calcular los volúmenes que hay que adicionar para obtener concentraciones de cloruros en mol/L que cumplan con la diferencia de potencial igual a 20 mV.

Inicialmente se tiene un volumen V de una solución de cloruros de concentración C_0 que representa el primer punto. El volumen de solución patrón v_0 de concentración C_s necesario para preparar la solución del primer punto, está dado por la ecuación (8).

$$v_0 = \frac{C_0 V}{C_s - C_0} \quad (8)$$

Las concentraciones de cloruros de los 5 puntos restantes se obtienen utilizando la ecuación (9).

$$C_i = C_{i-1} Q \quad (9)$$

Con $i=1 \dots 5$.

Los volúmenes v_i de la solución patrón (C_s) que son necesarios adicionar a la solución anterior para preparar las concentraciones C_i de los 5 puntos restantes de calibración se calculan utilizando la ecuación (10).

$$v_{i+1} = \frac{(V + \sum_0^5 v_i) C_i - C_s \sum_0^5 v_i}{C_s - C_i} \quad (10)$$

En la Tabla 5. 2 se presentan los volúmenes adicionados de una solución madre de estándar de cloruros en concentración $C_s=0.10$ mol/L para preparar las diferentes concentraciones C_i de la curva de calibración.

Tabla 5. 2 Volúmenes v_i necesarios para preparar soluciones de cloruros para la curva de calibración.

| i | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| v_i (mL) | 0.25 | 0.30 | 0.67 | 1.53 | 3.78 | 10.49 |
| C_i mol/L | 0.0005 | 0.0011 | 0.0024 | 0.0052 | 0.0116 | 0.0254 |

Por cada nivel de concentración C_i se generan valores aleatorios de los logaritmos negativos de las concentraciones de cloruros y sus potenciales (pCl_i, E_i), con $i=1\dots 6$. El proceso se repite hasta tener 100 valores aleatorios para cada nivel o punto del modelo de calibración ($pCl_{h,i}, E_{h,i}$), desde $h=1$ a 100. Los promedios de pCl_i y de E_i se presentan en la Tabla 5. 3.

Tabla 5. 3 Valores de pCl y E simulados.

| I | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|--------|--------|--------|---------|--------|--------|
| pCl_i | 3.3033 | 2.9590 | 2.6178 | 2. 2813 | 1.9361 | 1.5942 |
| E_i mV | 167 | 149 | 128 | 108 | 88 | 68 |

El modelo de calibración promedio generado se presenta en la ecuación (11). Los valores de incertidumbre se obtienen de los 100 modelos generados aleatoriamente por cada serie de puntos tomando la temperatura a 25 °C.

$$E = -(25.6 \pm 2.8) + (58.8 \pm 1.4)C \pm 0.6\% \quad (11)$$

El modelo de calibración experimental debería estar entre estos límites en el intervalo de concentraciones entre 0.0005 a 0.0254 mol/L.



5.4 Modelos de calibración experimental y aplicaciones

5.4.1 Calibración con calibradores puros

Los resultados de las lecturas de potencial medidas en las soluciones del estándar de cloruros a los 6 niveles de concentración se muestran en la Tabla 5. 4. Los potenciales fueron medidos en el voltímetro digital con resolución igual a 1 mV.

Tabla 5. 4 Lecturas de potencial en 6 calibradores de cloruros.

| <i>i</i> | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| C_i | 0.0005 | 0.0011 | 0.0024 | 0.0052 | 0.0113 | 0.0248 |
| pCl_i | 3.3010 | 2.9620 | 2.6231 | 2. 2841 | 1.9451 | 1.6061 |
| E_i mV | 154 | 138 | 121 | 101 | 83 | 61 |

Los resultados de la regresión lineal simple se pueden observar en la Tabla 5. 5.

Tabla 5. 5 Resultados del análisis de regresión.

| Parámetro | Símbolo | Valor |
|--|----------------|--------------|
| Intercepto | b_0 | -24.76 |
| Pendiente | b_1 | 54.79 |
| Desviación estándar del intercepto | s_{b0} | 3.5 |
| Desviación estándar de la pendiente | s_{b1} | 1.4 |
| Coefficiente de determinación | r^2 | 0.9974 |
| Varianza residual | $s^2_{x/y}$ | 3.905 |

El modelo de calibración experimental es el siguiente:

$$E = -(24.6 \pm 9.8) + (54.8 \pm 3.9)C \pm 2\% \quad (12)$$



Los resultados obtenidos por simulación [ecuación (11)] y experimentalmente [ecuación (12)] se resumen en la Tabla 5. 6, donde pueden verse los intervalos de confianza (IC) y la longitud de estos intervalos (LIC) para los coeficientes de regresión y los del modelo. La precisión de los resultados de la simulación es mayor que la de los experimentales, lo cual puede verse a través de los valores LIC. No obstante, los valores de IC del intercepto y de la pendiente son congruentes y puede afirmarse que no hay diferencias.

Tabla 5. 6 Intervalos de confianza (IC) y longitud de los intervalos (LIC) de los coeficientes de regresión y del modelo.

| Resultados | Intercepto | | Pendiente | | Modelo | |
|---------------------|----------------|------|--------------|-----|------------|-----|
| | IC | LIC | IC | LIC | IC | LIC |
| Simulación | [-28.4, -22.8] | 5.6 | [57.4, 60.2] | 2.8 | [117, 119] | 2 |
| Experimental | [-15, -34.5] | 19.6 | [50.9, 58.7] | 7.8 | [108, 112] | 4 |

Los resultados experimentales, están sujetos a muchos factores. Así por ejemplo, si se mantiene controlada la temperatura, entre los factores que más influyen en la pendiente están la estructura y composición química de la superficie del electrodo. La sal de AgCl que reviste al electrodo de plata, puede sufrir fotorreducción ^[13] cuando se expone a la luz, solubilizando los iones cloruros, y la plata elemental puede mezclarse con el cloruro de plata. Esto cambia la naturaleza y estructura superficial del electrodo, provocando una posible pérdida de sensibilidad en las lecturas de potencial. Por tanto, cuando la variación en la pendiente es significativa, es necesario renovar la superficie por electrooxidación del electrodo de Ag en medio cloruro ^[6]. Por otro lado, el electrodo de calomel, utilizado como referencia, influye en el valor del intercepto del modelo de calibración. El ECS puede perder estabilidad en el valor de potencial si no se guarda en una solución saturada de KCl^[14]. Si se mantiene en seco, la pastilla de vidrio poroso (o fritada que sirve de puente) puede bloquearse en forma irreversible por cristales de KCl, provocando inestabilidad en la medición del potencial. Con frecuencia se debe reemplazar la solución saturada de KCl, para evitar la deriva del potencial a causa del fenómeno de difusión entre la solución interna y externa durante el uso prolongado en los procesos de medición.



5.4.2 Aplicación a la determinación de la pureza en suero fisiológico

La composición del suero fisiológico es de 9.00 g/L de NaCl, lo que equivale a 0.1538 mol/L. Los valores de potencial en mV medidos en 5 muestras diluidas (1/25) son los siguientes: 96, 97, 98, 96, 97. Sustituyendo el promedio por E_x en el modelo de calibración (ecuación (12)), tomando en cuenta el factor de dilución (V_d/V_m) y la masa molar del cloruro de sodio $F_{NaCl}^{[15]}$ se tiene la ecuación (13) para calcular los gramos de NaCl por litro de suero.

$$C = 10^{\frac{-(E_x - E_s)}{b_1}} \left(\frac{V_d}{V_m} \right) F_{NaCl} \quad (13)$$

La evaluación de incertidumbre se realizó utilizando la ley de propagación de la incertidumbre de acuerdo a la guía GUM ^[16,17] y validando con el método numérico o simulación de Monte Carlo (SMC) ^[18]. Los resultados se resumen en la tabla 7. Donde se puede ver que la incertidumbre por el método clásico GUM es 2 veces menor que el calculado por el método numérico. Esto implica que los intervalos de cobertura (L_{inf} , L_{sup}) son también menores.

Tabla 5. 7 Incertidumbres e intervalos de coberturas por métodos GUM y SMC.

| Método cálculo | C, g/L | uC | L_{inf} | L_{sup} | LIC |
|----------------|--------|------|-----------|-----------|-----|
| GUM * | 8.8 | 0.82 | 7.2 | 10.5 | 3.3 |
| SMC** | 8.9 | 1.8 | 6.5 | 11.9 | 5.4 |

*) Programa elaborado en HP-BASIC con calculadora HP-PRIME.

***) Programa elaborado en MAPLE 18.

Los valores de la longitud de los intervalos (LIC) no conservan la misma proporción que para las incertidumbres. En el método clásico (GUM) el mesurando está basado en una distribución normal con un factor de cobertura de $k=2$ al 95.45% de nivel de confianza. Mientras que en el de SMC el mesurando tiene una distribución que puede diferir de la

normal y por tanto puede ser asimétrica. Tal a como lo confirman los límites de cobertura mostrados en la Tabla 5. 7 y el histograma de la Figura 5. 4.

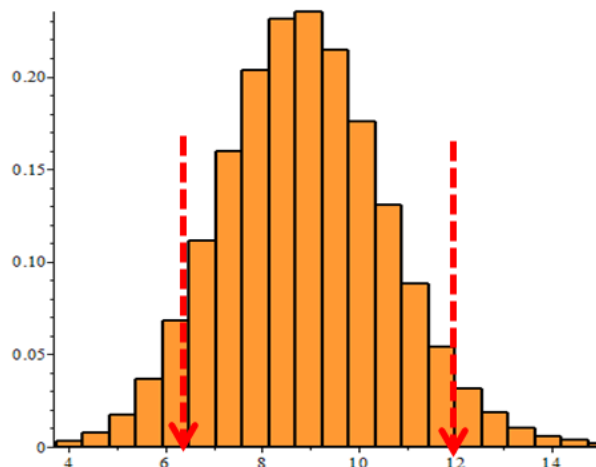


Figura 5. 4 Histograma y límites de cobertura del contenido de cloro en suero fisiológico (SMC).

Es importante remarcar que la SMC está basado en un método probabilístico y los resultados son más realistas que el modelo GUM, el cual se fundamenta en la propagación de las incertidumbres utilizando la aproximación de la expansión de Taylor^[17,18].

Finalmente, se puede afirmar que el valor de pureza declarado en la etiqueta del suero no es diferente de los valores encontrados en la determinación potenciométrica. Todos estos resultados fueron obtenidos utilizando un equipo potenciométrico de resolución de 1 mV, y para obtener mejor calidad en la precisión de los resultados se debe utilizar un voltímetro con resolución 0.10 mV o en el mejor de los casos uno de 0.01 mV.

5.4.3 Determinación de cloruros por adición patrón en muestras de agua potable

Se sabe que en el agua de consumo humano de la ciudad de León contiene muchas especies iónicas disueltas, entre los constituyentes mayoritarios se encuentran los bicarbonatos y otros iones que pueden interferir en la determinación de cloruros ^[6]. Por lo tanto, tal a como

se había planteado anteriormente, es necesario aplicar el método de adición patrón para minimizar el efecto de matriz. El potencial medido en la muestra de agua fue de 100 mV, y al adicionarle 0.35 mL de estándar de cloruro 0.1 mol/L, el potencial fue de 82 mV. El proceso se llevó a cabo 5 veces y los resultados se muestran en la Tabla 5. 8.

Tabla 5. 8 Potenciales medidos en mV en 5 alícuotas de una muestra de agua por adición patrón.

| | | | | | |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|
| E_x, muestra | 100 | 103 | 102 | 103 | 102 |
| E_s, Muestra + estándar | 83 | 86 | 84 | 84 | 85 |

Para calcular la concentración cloruros en mg/L en la muestra (C_x), se utilizó la ecuación (14).

$$C_x = \frac{10^3 F_{Cl} C_s v_s}{(V_x + v_s)(10^{\frac{E_x - E_s}{b_1}} - 1)} \quad (14)$$

Donde C_s es la concentración del estándar de cloruros (0.101±0.002), v_s es la alícuota que se adiciona (tol=±0.005 mL), E_x es el potencial promedio de la muestra de agua (102 mV con desviación estándar s=1.2247), E_s es el promedio de los potenciales de la muestra más el estándar añadido (84.4 mV con s=1.1401), b_1 es la pendiente experimental que se evaluó mediante el modelo de calibración con adición patrón, obteniéndose una pendiente de 53.4, con una desviación estándar de 1.5. Los resultados se presentan en la Tabla 5. 9.

Tabla 5. 9 Resultados de las mediciones de potencial para diferentes concentraciones de cloruros en una muestra de agua de consumo.

| | | | | | |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| C_i mol/L | 0.00031 | 0.00069 | 0.00196 | 0.00449 | 0.01028 |
| pCl | 3.5033 | 3.1596 | 2.7076 | 2.3479 | 1.9881 |
| E mV | 123 | 101 | 79 | 62 | 40 |

La concentración de cloruros en la muestra de agua de grifo encontrada aplicando la ecuación (14) fue de 21.70 mg/L. La incertidumbre calculada por el método GUM fue de 1.77 y expresada como incertidumbre estándar relativa de 8.16%. Los resultados obtenidos

con la simulación numérica fueron los siguientes 21.78 mg/L y una desviación estándar de 1.84, lo que representa una incertidumbre relativa de 8.5%. Puede verse claramente que no hay diferencias entre los dos métodos de cálculo. El histograma obtenido por SMC representado en la Figura 5. 5, muestra que la distribución se aproxima a la normal, lo que confirma que el método clásico (GUM) para evaluar la incertidumbre es apropiado.

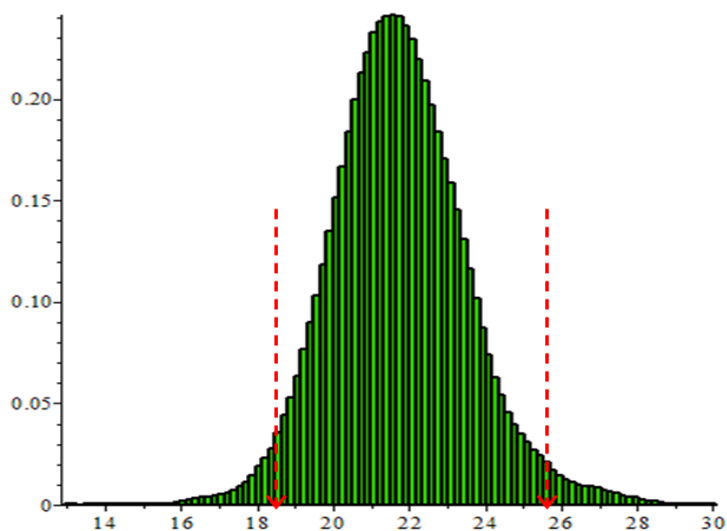


Figura 5. 5 Histograma y límites de cobertura en la determinación de cloruros en agua de consumo humano (SMC).

La precisión de los resultados puede mejorarse sensiblemente con el uso de equipos de medición de voltaje con resoluciones más pequeñas. Dado que los límites de cloruros en una muestra de agua de consumo humano son hasta 250 mg/L^[19], el voltímetro utilizado en este estudio fue suficiente. De esta manera se puede verificar que el agua analizada tomada del grifo en el centro de León cumple las normas de calidad.

6. CONCLUSIONES

La simulación del ruido de voltímetros digitales de calidades diferentes, permitió establecer las condiciones experimentales para la determinación potenciométrica de cloruros en suero fisiológico y aguas de consumo humano, utilizando un electrodo de plata revestido de cloruro de plata obtenido a partir de un electrodo de vidrio desechado. Los niveles de cuantización del ruido de cada voltímetro condujeron a la evaluación de la diferencia mínima de potencial para preparar los calibradores del modelo de calibración.

El voltímetro que se utilizó para el experimento tenía una resolución de 1 mV y la diferencia de potencial necesaria para preparar las concentraciones de las soluciones estándares con incrementos constante de pCl ($-\log [C_{Cl}]$) fue de 19 mV. Se generó aleatoriamente un modelo de calibración y se comparó con el modelo experimental, no habiendo diferencias entre los parámetros de regresión. Se obtuvieron dos modelos experimentales de calibración, uno construido a partir de estándares puros y el segundo por adición patrón.

Estos modelos fueron aplicados a la determinación de la pureza del suero fisiológico y a la determinación de cloruros en una muestra de agua de grifo tomada en el centro de la ciudad de León. En ambos casos se evaluaron las incertidumbres, aplicando la propagación de las incertidumbres y validando con la propagación de las distribuciones a través de la simulación de Montecarlo. Los resultados finales demuestran que la precisión máxima obtenida es cerca del 8 % (incertidumbre estándar relativa).



7. RECOMENDACIONES

- ❖ Para un mejor desempeño del electrodo de plata-cloruro de plata en estado sólido, se recomienda guardar en un pequeño volumen de agua desionizada si se utiliza cotidianamente.
- ❖ Si el electrodo se va a guardar por un largo período se recomienda almacenarse en seco, cubierto con tapas de plástico protectores y lejos de la luz.
- ❖ Si se ha guardado en seco y se va a utilizar, primero sumerja su superficie de detección en solución de cloruro de aproximadamente 35 ppm por 30 min.
- ❖ Para obtener una buena precisión sin mayor ruido de fondo es necesario utilizar un voltímetro o pH-metro con resolución menor de 1 mV.



8. ANEXOS

ANEXO A: Potenciales estándares y de semiceldas de los electrodos de calomelanos^[6]

| Temperatura (°C) | E° , (mV) | Potencial de semicelda en mV, a concentraciones de KCl de: | | | | |
|------------------|------------------|--|-------|-------|-------|----------|
| | | 0.1 | 3.0 | 3.5 | 4.0 | Saturado |
| 5 | 272.9 | — | — | — | — | — |
| 10 | 271.9 | 336.2 | 260.2 | 255.6 | — | 254.3 |
| 15 | 270.8 | 336.2 | — | — | — | 251.1 |
| 20 | 269.5 | 335.9 | 256.9 | 252.0 | — | 247.9 |
| 25 | 268.1 | 335.6 | 254.9 | 250.1 | 245.9 | 244.4 |
| 30 | 266.5 | 335.1 | 253.0 | 248.1 | 243.8 | 241.1 |
| 35 | 264.7 | 334.4 | — | — | — | 237.6 |
| 40 | 262.9 | 333.6 | 248.7 | 243.9 | 239.3 | 234.0 |

ANEXO B: Potenciales estándares y de semiceldas de los electrodos de referencia de plata-cloruro de plata^[6]

| Temperatura (°C) | E° (mV) | Potencial de semicelda (mV) en solución de KCl | |
|------------------|----------------|--|----------|
| | | 3.5 mol l ⁻¹ | Saturado |
| 5 | 234.1 | — | — |
| 10 | 231.4 | 215.2 | 213.8 |
| 15 | 228.6 | 211.7 | 208.9 |
| 20 | 225.6 | 208.2 | 204.0 |
| 25 | 222.3 | 204.6 | 198.9 |
| 30 | 219.0 | 200.9 | 193.9 |
| 35 | 215.7 | 197.1 | 188.7 |
| 40 | 212.1 | 193.3 | 183.5 |

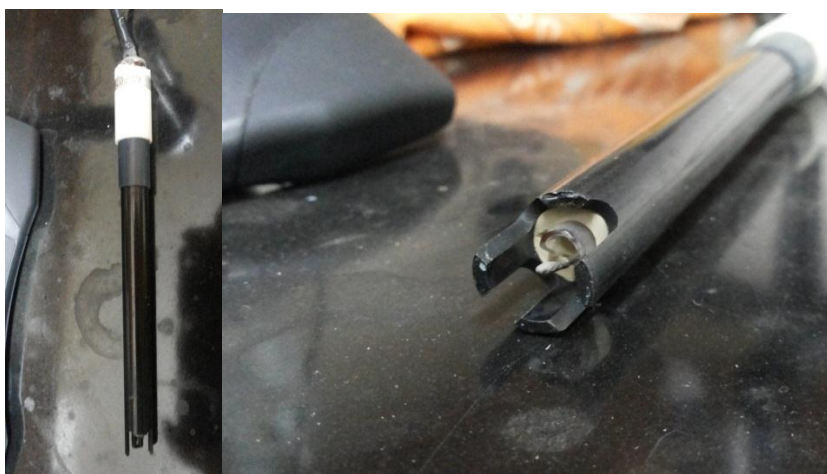
ANEXO C: Imágenes de la instrumentación necesaria para la realización de las mediciones potenciométricas durante la investigación



(a)

(b)

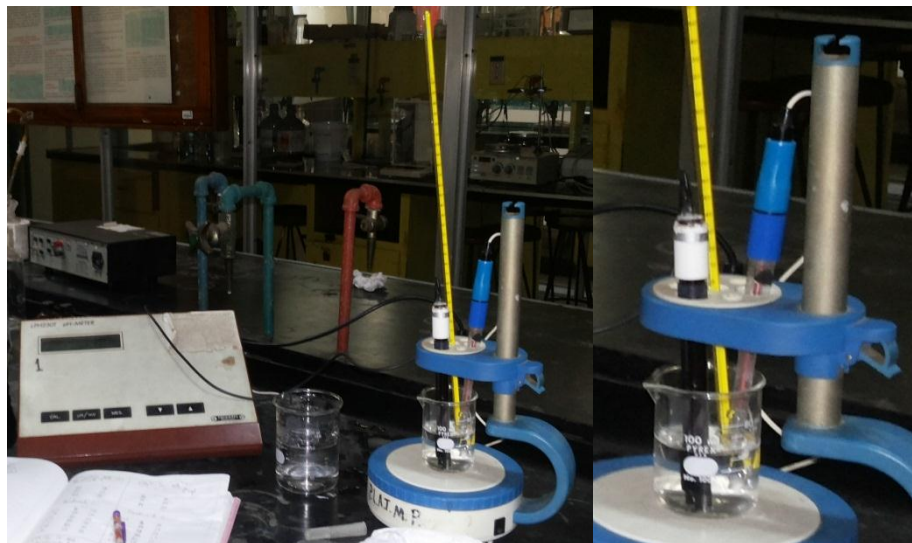
Electrodo de calomelanos saturado utilizado en la investigación como **electrodo de referencia**. (a) Demostración del estado del electrodo. (b) Muestra del disco fritado con las características del electrodo de la Figura 3. 2.



(a)

(b)

Electrodo de vidrio de pH desechado utilizado en la investigación como **electrodo indicador** de Ag/AgCl. (a) Electrodo de vidrio desprovisto de su membrana de vidrio que funciona como un ESI sólido. (b) Muestra de cerca del alambre de Ag saturado en su extremo de AgCl, el cual se situaba en el interior de la membrana de vidrio y ahora responde al Cl^-



(a)

(b)

Sistema utilizado para la medición experimental de cloruros utilizando un pH-metro como medidor de la fem. (b) Celda electroquímica midiendo concentraciones de cloruros por adición patrón, donde se observa los electrodos mostrados anteriormente y un termómetro de inmersión de mercurio midiendo la temperatura del sistema.



Imágenes del suero fisiológico utilizado como muestra para la aplicación a la determinación de la pureza del mismo.

ANEXO D: “Efecto del ruido instrumental en la determinación potenciométrica de cloruros utilizando como electrodo selectivo un electrodo de vidrio desechado”
Artículo de la Revista Científica Universitas-León, del año 2014, VOL. 5 (2), pág. 116-129.



UNIVERSITAS (LEÓN)
Revista Científica de la UNAN-León
Vol. 5 (2) Noviembre 2014, pp 116 - 129
ISSN electrónico 2311-6072
ISSN impreso 2071- 257X

Efecto del ruido instrumental en la determinación potenciométrica de cloruros utilizando como electrodo selectivo un electrodo de vidrio desechado

Gustavo Delgado

Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, UNAN-LEÓN
Facultad de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química
Laboratorio de Análisis de Trazas de Metales Pesados (LATMP)
Email: gusdel53@gmail.com

Arelia Díaz Campos

Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, UNAN-LEÓN
Facultad de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química
Laboratorio de Análisis de Trazas de Metales Pesados (LATMP)
Email: gusdel53@gmail.com

Jairo Salazar.

Universidad Nacional Autónoma de Nicaragua, UNAN-LEÓN
Facultad de Ciencias y Tecnología, Departamento de Química
Laboratorio de Análisis de Trazas de Metales Pesados (LATMP)
Email: gusdel53@gmail.com

Recibido: 11 octubre 2014

Aceptado: 11 noviembre 2014

RESUMEN

El presente estudio pretende de mostrar el efecto del ruido de voltímetros digitales en las determinaciones potenciométricas de cloruros, utilizando electrodos de vidrios desechados como indicadores selectivo de iones cloruros. Se elaboró un programa de simulación en Maple 18 que calcula el ruido en las mediciones de concentraciones de cloruros, considerando voltímetros con resoluciones de 1, 0.1 y 0.01 mV. En el programa se introdujo una desviación del volumen nominal del volumétrico utilizado en las adiciones de los estándares, con el fin de simular los errores sistemáticos de un volumétrico no calibrado. Se estimaron las diferencias mínimas de potencial que deben existir para poder diferenciar dos concentraciones sucesivas. Estos valores fueron de 19, 2.9 y 1.2 mV respectivamente para los voltímetros anteriores. Se simuló el modelo de calibración para una resolución de 1 mV, voltímetro disponible en el laboratorio, y se comparó con el modelo experimental obtenido con un electrodo de vidrio desechado.

El método se aplicó a las determinaciones de cloruros en suero fisiológico y en una muestra de agua de consumo, haciendo uso de la calibración directa y la de adición patrón. Se evaluaron las incertidumbres aplicando dos métodos de cálculo: la propagación de las incertidumbres y la de simulación de Montecarlo, lo que condujo a recomendar el uso de un voltímetro con mejor resolución para obtener resultados con mayor precisión.

PALABRAS CLAVES: Ruido de voltímetros digitales, determinación de cloruros con electrodos de vidrio desechados, potenciometría con electrodos selectivos de iones (ESI), incertidumbre en la determinación de cloruros.



9. REFERENCIAS

1. DURST, R.A., (2012), “Ion Selective Electrode. The Early Years”, *Electroanalysis*, Vol. 24, 1, pag. 15–22.
2. PATAKI, L. ZAAP, E. (1980), Basic Analytical Chemistry, Akademiai Kiado, Budapest, pag. 321.
3. JWANG, J., (2011), Analytical Electrochemistry, 2a edición, John Wiley, pag 140.
4. CAMMANN, K., (1979), Working with ion selective electrodes, Springer Verlag, Berlin, pag. 162, 156, 49,
5. BUCK, R.P., (1978), Ions selective electrodes, Anal. Chem., Vol. 50, 5, 17R-29R.
6. MIDGLEY D., TORRANCE K., (1978), Potentiometric Water Analysis, John Wiley & Sons, Londres, pag. 341.
7. Standard Methods for Water and Wastewater Analysis, pag. 4-69.
8. Fisher Scientific, (2002), “Chloride Half-Cell Ion Selective Electrodes”, Instructions 256-192-001 Rev B.
9. Zosky C.G, (2007), “Handbook of Electrochemistry”, Elsevier, Amsterdam, Pag. 273.
10. MEIER P y ZUND R, (2000), “Statistical Methods in Analytical Chemistry”, John Wiley, N.Y. pag. 230.



11. BARD A y FULKNER L, (2001), “Electrochemistry methods: fundamentals and applications”, 2a edición, NY, pag. 808
12. KIMOTHI S.A., (2002), “The uncertainty of measurments”, ASQ Quality Press, Wisconsin, pag. 59.
13. SKOOG D.A., WEST D., (2014), Fundamentals of Analytical Chemistry, Brooks/Cole, USA, pag. 279.
14. SAWYER D., (1974), Experimental Electrochemistry, John Wiley, NY, pag. 172
15. IUPAC, (2013), Atomic weights of the elements, Pure Appl. Chem., Vol. 85, 5, 1047-1078.
16. DELGADO G. y NAGEL B., (2008), “Un experimento sencillo para evaluar la incertidumbre siguiendo la guía GUM ISO 1995 y utilizando el cálculo simbólico MAPLE 11.0”, Universitas UNAN-León, **Vol 1**, 2, 19-26.
17. BIPM, IEC, IFCC, IUPAC, OIML (1995:2008). *Guide for to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)*, ISO, Ginebra.
18. DELGADO G., (2002), “Metodología para la implementación del método adaptativo de Montecarlo en la evaluación de la incertidumbre de la medición”, Universitas UNAN-León, **Vol 3**, 2, 22-32.
19. Comité Coordinador Regional de Instituciones de Agua Potable y Saneamiento de Centroamérica, Panamá y República Dominicana CAPRE, “Normas de Calidad del Agua para Consumo Humano”, (1994), revisión de la 1ª edición, sede San José, CR., Pag. 13



20. INCZEDY J., LENGYEL T., (1998), Compendium of Analytical Nomenclature IUPAC, 3ª edición Blackwell Science, Oxford, pag, 18-41.
21. AYRES, G., (1970), “Análisis Químico Cuantitativo”, 2da edición, Ediciones del Castillo, S.A., Madrid y HARLA S.A. de C.V., México, D.F., pag. 522,
22. SKOOG, D., WEST, D., HOLLER, F., CROUCH, S., (2005), “Fundamentos de Química Analítica”, 8va edición, International Thomson Editores, S.A. de C. V. una división de Thomson Learning, Inc., México, D.F., pag. 598, 599, 602, 603, 604, 605, 515, 510,
23. HARRIS, D., (2012), “Análisis Químico Cuantitativo”, 3ra edición (6ta edición original), Editorial Rverté, Barcelona, pag. 316,
24. Agilent Technologies, (2009), “Agilent ChemStation”, Agilent Technologies, Inc., Alemania, pag. 251.
25. Delgado M., Vanegas M., y Delgado G., (2007), “Metrología Química I: Calibración de un pH-metro y Control de Calidad”, Universitas UNAN-León, **Vol 1**, pag. 14-15.
26. SKOOG, D., HOLLER, F., NIEMAN, T., (2001), “Principios de Análisis Instrumental”, 5ta edición, McGRAW-HILL/INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S. A. U., Madrid, pag. 629, 662, 640, 641, 643, 616, 617, 669, 26, 27, 103, 104
27. HARRIS, D., (1992), “Análisis Químico Cuantitativo”, 3ra edición, Grupo Editorial Iberoamericana, S.A. de C.V., México, D.F., pag. 324, 321, 323, 310, 304,

