



EPS

Escola Politècnica

UdG

Superior

Projecte/Treball Fi de Carrera

Estudi: Enginyeria Tècn. Ind. Química Ind. Pla 2002

Títol: CONSTRUCCIÓ D'UN ELÈCTRODE DE IÓ SELECTIU AMB MEMBRANA DE PVC I MARRO DE CAFÈ COM A IONÒFOR.

Document: Memòria

Alumne: Mireia Paneque Sureda

Director/Tutor: Núria Fiol

Departament: Eng. Química, Agrària i Tecn. Agroalimentària

Àrea: Enginyeria Química

Convocatòria (mes/any): Maig/2007

AGRAÏMENTS.

Voldria expressar en primer lloc un especial agraïment a la Dra. Núria Fiol, tutora d'aquest projecte, per la seva dedicació durant la realització d'aquest projecte i sobretot per resoldre els dubtes en qualsevol moment.

També voldria agrair a la Dra. Isabel Villascusa i a en Carlos Escudero, per els seus ànims, consells i ajudes.

Agrair també als companys de laboratori la seva ajuda en tot moment, gràcies a ells les hores passades al laboratori s'han fet més amenes.

Finalment, vull donar les gràcies a la meua família i als meus amics pels ànims transmesos i la paciència que han tingut amb mi durant aquests últims mesos. I molt especialment a una persona que tot i no ser aquí sempre m'ha donat ànims per seguir endavant.

ÍNDEX:

1. INTRODUCCIÓ.....	1
1.1. Química electroanalítica.....	1
1.1.1. Potenciometria.....	1
1.1.1.1. Reaccions oxidació-reducció (REDOX).....	1
1.1.1.2. Cel·la electroquímica (pila galvànica o cel·la voltaica).....	2
1.1.1.3. Potenciometre.....	4
1.1.1.4. Potencial d'elèctrodes.....	4
1.1.1.5. Equació de Nernst.....	4
1.1.1.6. Elèctrode de referència.....	5
1.1.1.6.1. Tipus de elèctrodes de referència.....	6
1.1.1.7. Elèctrode indicador.....	7
1.1.1.7.1. Tipus de elèctrodes indicadors.....	8
1.1.2. Característiques dels elèctrodes selectius de ions (ISE) o elèctrodes de membrana.....	10
1.1.2.1. Resposta nerenstiana.....	10
1.1.2.2. Selectivitat dels ISE.....	11
1.1.2.3. Temps de vida dels elèctrodes.....	13
1.1.2.4. Límit de detecció.....	13
1.1.2.5. Temps de resposta.....	14
2. ANTECEDENTS.....	15
3. OBJECTIUS I ABAST.....	16
3.1. El crom.....	17
3.2. El marro de cafè.....	20
4. PART EXPERIMENTAL.....	21
4.1. Materials, equips i reactius per la construcció de l'elèctrode.....	21
4.1.1. Materials, equips i reactius del cos i el suport dels elèctrodes:.....	21
4.1.2. Materials, equips i reactius de la membrana i adaptació al suport de l'elèctrode.....	21
4.2. Construcció dels elèctrodes.....	23
4.2.1. Construcció del cos i el suport dels elèctrodes.....	23

4.2.2. Construcció de la membrana i adaptació al suport de l'elèctrode.....	24
4.2.3. Resultats dels elèctrodes construïts.....	26
4.3. Muntatge.....	27
4.4. Materials, equips i reactius.....	32
4.4.1. Resposta dels elèctrodes a diferents solucions metàl·liques i aniòniques.....	32
4.4.2. Estudi de la resposta dels elèctrodes de marro de cafè a Cr(VI).....	33
4.4.3. Selectivitat dels elèctrodes construïts.....	34
4.4.4. Espectre infraroig.....	35
4.5. Metodologies.....	36
4.5.1. Resposta dels elèctrodes a diferents cations i anions.....	36
4.5.2. Resposta dels elèctrodes a diferents solucions metàl·liques i aniòniques.....	37
4.5.3. Selectivitat dels elèctrodes construïts.....	37
4.5.4. Espectre infraroig.....	38
5. RESULTATS.....	39
5.1.1. Resposta dels elèctrodes a diferents cations i anions.....	39
5.1.1.1. Solucions metàl·liques.....	39
5.1.1.2. solucions aniòniques.....	43
5.1.1.3. Efecte del mercuri en la resposta dels elèctrodes.....	46
5.1.1.4. Discussió final.....	47
5.1.2. Estudi de la resposta dels elèctrodes de marro de cafè a Cr(VI).....	48
5.1.2.1. Resposta dels elèctrodes a diferents pH.....	48
5.1.2.1.1. pH inicial 1	48
5.1.2.1.2. pH inicial 2.....	49
5.1.2.1.3. pH inicial 3.....	50
5.1.2.1.4. pH inicial 4.....	51
5.1.2.1.5. Discussió dels resultats.	52
5.1.2.2. Resposta dels elèctrodes blanc. (Estudi amb membranes amb un 0% de marro de cafè).....	54

5.1.2.2.1.	pH inicial 1.....	54
5.1.2.2.2.	pH inicial 2.....	55
5.1.2.2.3.	Discussió final.....	55
5.1.2.3.	Resposta dels elèctrodes amb diferents concentracions de marro de cafè a la membrana.....	56
5.1.2.3.1.	pH inicial 1.....	56
5.1.2.3.1.1.	Membranes del 2% en marro de cafè.....	56
5.1.2.3.1.2.	Membranes del 10% en marro de cafè.....	57
5.1.2.3.1.3.	Membranes del 20% en marro de cafè.....	58
5.1.2.3.2.	pH inicial 2.....	58
5.1.2.3.2.1.	Membranes del 2% en marro de cafè.....	58
5.1.2.3.2.2.	Membranes del 10% en marro de cafè.....	59
5.1.2.3.2.3.	Membranes del 20% en marro de cafè.....	60
5.1.2.3.3.	Discussió dels resultats.	60
5.1.2.4.	Repetitibilitat dels elèctrodes.....	62
5.1.2.4.1.	Membranes 2%.....	62
5.1.2.4.2.	Membranes 10%.....	62
5.1.2.4.3.	Membranes 20%.....	63
5.1.2.5.	Efecte del medi HCl.....	63
5.1.2.6.	Temps de vida dels elèctrodes.....	64
5.1.2.6.1.	Membranes 2%.....	64
5.1.2.6.2.	Membranes 10%.....	65
5.1.2.6.3.	Membranes 20%.....	66
5.1.2.7.	Temps de resposta dels elèctrodes.....	66
5.1.3.	Selectivitat dels elèctrodes construïts.....	67
5.1.4.	Espectre infraroig.....	71
5.2.	Discussió final.....	73
6.	PRESSUPOST.....	77
7.	CONCLUSIONS.....	79
8.	PLANIFICACIÓ.....	81

ANNEXOS

- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=1
Medi: 10mL HCl a pH=1

- Solucions afegides de HCl a pH=1
Medi: 10mL HCl a pH=1

- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=2
Medi: 10mL HCl a pH=2

- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=3
Medi: 10mL HCl a pH=3

- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=4
Medi: 10mL HCl a pH=4

-Rectes de calibrat

1. INTRODUCCIÓ:

1.1. Química electroanalítica.

Una part important de la química analítica quantitativa és l'electroanalítica. Aquesta es basa en l'estudi de fenòmens químics relacionats amb propietats elèctriques.

Un dels mètodes d'anàlisi que utilitza la electroquímica és la potenciometria.

1.1.1. Potenciometria.

La potenciometria es basa en la mesura de potencial de cel·les electroquímiques en anàlisis quantitativus, i a conseqüència es determina la concentració d'un ió actiu. [1-3]

A principis de segle, la potenciometria, era un mètode utilitzat per la detecció de punts finals en mètodes volumètrics d'anàlisi. Més endavant ja s'ha utilitzat per l'anàlisi de concentracions de ions.

La potenciometria és una tècnica d'anàlisi molt utilitzada degut a les seves avantatges com la simplicitat d'equips, elevada velocitat de resposta, una química relativament senzilla, la selectivitat o la sensibilitat.

Es troben diferents conceptes per entendre la base de funcionament i els elements d'anàlisi que comprenen la potenciometria, aquests són: reaccions oxidació-reducció, cel·les electroquímiques, potenciòmetre, potencial d'elèctrodes, equació de Nerst, elèctrodes de referència, elèctrodes indicador,

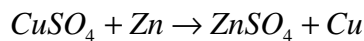
1.1.1.1. Reaccions oxidació - reducció (REDOX).

Alguns anàlisis electroquímics, com la potenciometria, es basen en les reaccions oxidació- reducció.

Aquestes reaccions, es basen en la transferència d'electrons que es produeix d'una espècie a una altre. Per aquest motiu, els àtoms canvien el seu estat d'oxidació.

Trobem un agent oxidant, el qual accepta electrons d'una altre espècie i a conseqüència es redueix, i un agent reductor, el qual cedeix electrons a una altre espècie i s'oxida.

Exemple:



Com veiem a l'exemple anterior, el coure disminueix el seu número d'oxidació de +2 a 0, significa que ha guanyat electrons i és l'agent oxidant. Al revés es comporta el zinc ja que perd electrons i s'anomena agent reductor.

1.1.1.2. Cel·la electroquímica.

La cel·la electroquímica utilitza una reacció química espontània per generar electricitat. Aquesta reacció consta de una substància reductora i una oxidant, les quals es troben físicament separades per tal de fer circular els electrons per un circuit extern i anar d'un reactiu a l'altre.

En cada cel·la hi trobem una elèctrode metàl·lic submergit en una solució adequada d'electrolit. Entre un elèctrode i la solució corresponent, es produeix una diferència de potencial. Aquest equilibri s'expressa:



La reacció anterior ens presenta com alguns dels ions metàl·lics migren cap a la solució en forma de M^{n+} , consegüentment cada ió que es desprèn allibera ne^{-} . Per tan, tenim una solució carregada positivament i un elèctrode metàl·lic negatiu. Els ions que ja estan en dissolució atrauen els electrons de l'elèctrode i els àtoms neutres M que en resulten s'adhereixen a la superfície.

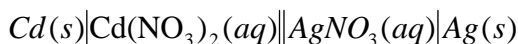
La diferència de potencial metall/solució no pot ser calculada directament, sinó que es necessita una mesura entre dos elèctrodes. El potencial és el resultat de la diferència de potencial entre aquests dos elèctrodes.

Aquestes mesures es fan a flux de corrent nul, ja que no es vol interferir en l'equilibri de l'interfase o mostra-elèctrode. Per tan, l'objectiu de les mesures electroquímiques de les cel·les és obtenir informació sobre la composició de les solucions mitjançant el potencial aparegut entre els dos elèctrodes.

Les cel·les electroquímiques es representen mitjançant la següent forma:



Un exemple d'aquesta notació és:



Com es pot observar a l'exemple anterior cada frontera de fase s'indica amb una línia vertical, i els elèctrodes es representen als extrems de la notació.

Les dos línies verticals unides representen el pont salí.

Un tipus de cel·les electroquímiques són les anomenades piles galvàniques. En la figura 1 es pot observar un esquema dels instruments que les formen i el seu funcionament.

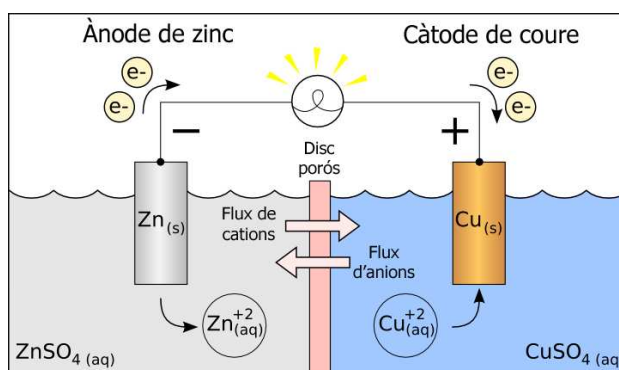


Figura 1. Pila galvànica.

Aquestes piles generen electricitat a partir d'una reacció redox. S'observa que les cel·les estan formades per dos elèctrodes submergits. Un dels elèctrodes és una làmina de zinc metàl·lic i l'altre de coure metàl·lic. L'oxidació de la làmina de zinc produeix Zn^{2+} i allibera electrons que circulen fins a la làmina de coure. La superfície de l'elèctrode de coure realitzarà un procés contrari a l'anterior i acceptarà electrons. S'anomena càtode a l'elèctrode on s'esdevé la reducció, i ànode on s'esdevé l'oxidació.

El pont salí consisteix en un tub en forma de U, omplert amb un gel que conté una concentració elevada d'un electrolit que no afecti la reacció de la cel·la, per exemple el KNO_3 o KCl . Els extrems del pont estan tapats per uns discos de vidre porós que

permeten difondre-hi els ions i minimitzar la barreja entre la solució interior i exterior del tub. A la figura 1, el pont salí és el que s'anomena també disc porós.

La funció del pont salí és aïllar els continguts de les dues parts de la cel·la mentrestant es manté el contacte elèctric entre elles. Si aquest no hi fos present tindríem un corrent elèctric menor, ja que, per exemple, en el cas anterior el Cu^{+2} podria no ser forçat a reduir-se a l'elèctrode de coure sòlid i podria reaccionar directament a la làmina de zinc metàl·lic, i provocar així que no hi hagués circulació d'electrons pel circuit extern.

1.1.1.3. Potenciometre.

El potenciometre o voltímetre, és un instrument utilitzat per l'adquisició i el tractament de dades dels potencials obtinguts a les cel·les electroquímiques.

Aquest instrument mesura els potencials elèctrics produïts d'un elèctrode de referència i un elèctrode indicador, i finalment fa una comparació.

Veure apartat 4.3 de Muntatge.

1.1.1.4. Potencial d'elèctrodes.

La diferència de potencial que es desenvolupa entre els elèctrodes de la cel·la electroquímica és una mesura de la tendència de la reacció a portar-se a cap des de un estat de no equilibri fins a l'equilibri.

El potencial resultant de la cel·la és la diferència dels potencials de cada elèctrode.

$$E_{\text{cel·la}} = E_{\text{red}} - E_{\text{ox}} \quad \text{Equació 1. Potencial de cel·la}$$

1.1.1.5. Equació de Nernst:

L'alemany Walter Herman Nernst (1864-1941), va ser pioner en aplicar els principis de la termodinàmica a les reaccions químiques d'una pila.

L'equació expressada per Nernst ens indica una relació quantitativa entre el potencial estàndard d'elèctrode determinat, el seu potencial observat i la proporció de concentracions entre el dador d'elèctrodes i l'acceptador.

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots} \quad \text{Equació 2. Equació de Nerst.}$$

On;

R → constant universal del gas (8,314J/mol K).

T → temperatura absoluta (298 °K).

F → constant de Faraday (96500 C mol/e).

Z → nombre d'electrons transferits.

E⁰ → potencial estàndard d'elèctrode (mV)

E → potencial d'elèctrode observat (mV)

[A]^a... → Concentracions de les espècies que pertanyen a la reacció

L'equació de Nernst té una aplicació universal pels potencials generats en cel·les electroquímiques. Per un elèctrode selectiu d'un ió univalent, per exemple el Na⁺, ens trobem que ;

$$E = E^0 - 0,059 \cdot \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d \dots}{[A]^a \cdot [B]^b \dots} \quad \text{Equació 2. Equació de Nerst.}$$

A l'equació 2 es pot veure que l'equació de Nernst consisteix amb l'expressió d'una equació de la recta amb pendent -59 representant el potencial elèctric vers el logaritme de la concentració.

1.1.1.6. Elèctrode de referència:

Un elèctrode de referència és una semicel·la redox de potencial conegut a una temperatura fixada. El potencial constant que ens dona l'elèctrode és independent de la composició de la solució. [4]

L'elèctrode de referència ha de complir les condicions d'un potencial conegut constant, insensible a la solució d'estudi, reversible i respondre d'acord amb l'equació de Nernst.

Aquest estan constituïts en tres parts;

- 1- un cos extern.
- 2- Un element de referència (làmina metàl·lica)
- 3- Un electrolit que actua de pont salí.
- 4- Una superfície a la punta de elèctrode que permet la connexió elèctrica amb els altres components de la cel·la.

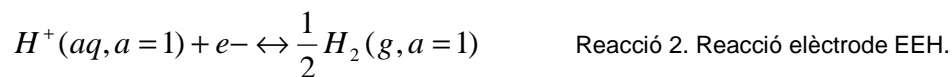
És important mantenir sempre el nivell de la solució interna per sobre de la solució de la mostra, per tal d'evitar al contaminació de l'elèctrode.

1.1.1.6.1. Tipus d' elèctrodes de referència.

L'elèctrode estàndard d'hidrogen (EEH):

El primer elèctrode de referència que es va utilitzar va ser *l'elèctrode estàndard d'hidrogen*. Per conveni, se li ha assignat un valor de potencial de 0,000 V a 25°C.

L' EEH consta d'una superfície catalítica de platí que està en contacte amb una solució àcida, on l'activitat dels protons és igual a la unitat. La reacció d'equilibri que arriba a la superfície de l'elèctrode de Pt és:



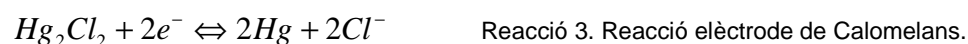
Quan parlem de *potencial estàndard de reducció (E^0)* és la diferència entre el potencial de la reacció que s'estudia i el potencial del EEH. Existeixen taules on podem trobar els potencials estàndard de reducció de diferents semireaccions, expressats amb unitats de voltatge. Si es mostra un signe positiu davant el potencial estàndard ens indica que els electrons van de l'elèctrode de referència a l'indicador, els signe negatiu representa el sentit contrari.

Elèctrode de calomelans (SCE):

Es representa mitjançant la forma $Hg / Hg_2Cl_2(sat), KCl(xM) //$.

Per tant, tenim un elèctrode de mercuri amb una sal saturada de clorur de mercuri (I) i una solució de clorur de potassi de concentració coneguda.

La reacció que trobem és:



A 25°C l'elèctrode de calomelans produeix un potencial estàndard de reducció de + 241mV en vers l'elèctrode estàndard d'hidrogen.

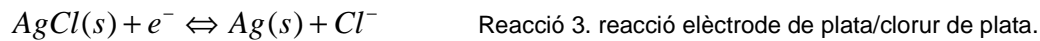
Són elèctrodes de fàcil preparació i manteniment. No són aconsellables si es treballa a temperatures majors de 80°C.

Elèctrode de plata/clorur de plata:

Es representa mitjançant la forma $Ag / AgCl(sat), KCl(xM) //$.

Es tracta d'un cable de plata en una dissolució de clorur de plata saturada i un electrolit de clorur potàssic de concentració coneguda.

La semireacció que es forma és la següent:



A 25°C té un potencial estàndard de reducció de +197 mV. Presenten una gran estabilitat elèctrica i química, és econòmic, es pot utilitzar a temperatures superiors a 60°C i no és tòxic. No és aconsellable usar-lo en solucions que continguin proteïnes, sulfurs, bromurs, iodurs o qualsevol altre matèria que precipiti o formi complexes amb la plata. També s'han d'evitar agents reductors forts ja que poden reduir els ions de plata a plata metàl·lica.

Elèctrode de doble unió:

Aquests elèctrodes són construïts per minimitzar la contaminació entre la solució de l'analit i l'elèctrode, ja que una obturació o contaminació de les solucions dona un mal funcionament de l'elèctrode.

A diferència dels altres, aquests consten de dos ponts salins amb una solució intermitja (generalment no conductiva). Al incrementar el número de ponts salins, es doble l'impedància.

Un exemple d'aquests elèctrodes són els elèctrodes de plata/clorur de plata amb doble unió. Estan constituïts per dos tubs; el primer conté l'elèctrode de referència de plata i una solució de clorur de plata, que són aïllats pel segon tub on trobem KCl o KNO₃.

1.1.1.7. Elèctrode indicador:

Els elèctrodes indicadors donen una resposta selectiva a un o varis ions d'una solució aquosa. El potencial resultant ens informa de la concentració de espècies iòniques presents a la solució. Aquest potencial depenen de la naturalesa i selectivitat de l'elèctrode.

En aquest apartat s'han descrit dos importants classificacions per elèctrodes indicadors:

- Elèctrodes metàl·lics
- Elèctrodes selectius de ions.

1.1.1.5.1. Tipus d'elèctrodes indicadors:

Els elèctrodes metàl·lics:

Desenvolupen un potencial elèctric degut a una reacció redox que esdevé a la superfície del metall.

Existeixen quatre tipus dintre dels indicadors metàl·lics; els de primera espècie, els de segona espècie, *els de tercera espècie i els inerts per sistema redox*.

- Primera espècie: s'utilitza per determinar l'activitat del catió derivat del metall de l'elèctrode.

Per tan, tenim un metall pur que està en equilibri directe amb el seu ió en solució:



No són elèctrodes molt usats, ja que tenen moltes restriccions com ser poc selectius, els metalls durs no donen resultats reproduïbles i es dissolen en alguns àcids.

- Segona espècie: s'utilitzen, com en el cas anterior, per donar resposta als cations derivats al seu metall però a més a més detecten els anions que formen precipitats poc solubles o complexes estables amb els cations.

- *Tercera espècie*: En aquest cas l'elèctrode metàl·lic respon a un catió diferent a la seva composició.

- *Inerts per sistema redox*: són construïts amb metalls inerts (platí, paladi etc). Aquests mostren la resposta d'una transferència redox que es produeix dins la solució, freqüentment aquesta transferència no es reversible.

Elèctrodes selectius de ions (ISE) o elèctrodes de membrana:

Els ISE permeten deteccions selectives a una gran varietat de cations i anions. Aquesta selectivitat dependrà de la naturalesa de la membrana.

No es basen en una reacció redox, sinó que generen un potencial elèctric per mitjà d'una migració selectiva d'un determinat tipus de ió a través de la membrana. O sigui, els ions de l'analit sofreixen un bescanvi iònic amb la superfície de la membrana, i la difusió d'aquest analit crea un petit desequilibri de càrregues que es presenten en forma de potencial.

Aquests elèctrodes responen linealment amb el logaritme de la concentració de l'analit a mesurar.

S'utilitzen en anàlisis d'aigües contaminades, en anàlisis d'olis i fertilitzants de l'agricultura, per detectar el NO_3 que contenen alguns aliments, entre d'altres.

Són equips potenciomètrics molt econòmics, simples, poc voluminosos, donen resposta directe i no destrueixen la mostra.

Cal també tenir cura d'aquests, per exemple, no es pot deixar la membrana molt de temps a l'aire, sinó que s'ha de posar en un medi adequat depenen la composició de la membrana o tapar-lo amb un tap.

Aquests es classifiquen mitjançant la naturalesa de la membrana, seguidament es presentaran les més comunes:

- Membrana de vidre:

Aquests elèctrodes consten d'una membrana de vidre en forma de bulb al final del tub de l'elèctrode. Són resistents a les reaccions químiques, però cal dir que per àcids i alcalins són menys precisos.

El més habitual és el que utilitzem per mesurar el pH. En aquest cas, trobem un elèctrode indicador de vidre i un elèctrode de referència (Plata/clorur de plata o de calomelans) en el mateix cos. A l'interior del tub trobem una solució saturada amb AgCl i KCl , a més a més, de forma separada trobem un fil de plata i una pasta d' AgCl que forma l'elèctrode de referència. Aquest fil de plata es connecta a la terminal corresponent del dispositiu de mesura de potencial.

- Membrana sòlida:

Es tracta de una membrana d'un disc compactat d'un material sòlid iònicament conductor. El sòlid ha de ser insoluble a la solució, reactiu reversible al ió d'anàlisi i conductiu.

Un elèctrode habitual d'aquest tipus és l'elèctrode de fluorurs, utilitzats per controlar la floració dels subministraments d'aigües municipals. Aquest utilitza un cristall de LaF_3 ,

amb una petita quantitat de Eu^{+2} per disminuir la resistència elèctrica i facilitar el transport de càrregues.

- Membrana líquida:

Consisteix en una base de polímer impregnat d'un solvent immisible en aigua. Són semblants als elèctrodes de membrana sòlida, excepte que en aquest cas els ions poden moure's per la fase activa (membrana).

Els elèctrodes selectius de ions calci, estan formats generalment per aquest tipus de membrana.

- Membrana de PVC:

La membrana està formada per materials d'intercanvi iònic (cations, anions i components orgànics) en una matriu de PVC. En aquest cas s'elimina la solució de referència interna.

Son exemples elèctrodes per mesura de potassi, calci, o el clor.

Són més simples de disseny i preparació que els anomenats anteriorment.

Una membrana de PVC ha de complir una sèrie de requisits com; mostrar immisibilitat en aigua, no ser volàtil i ser un bon solvent per el ionòfor (substància que es troba a la membrana de PVC i realitzarà un bescanvi iònic amb el metall a analitzar).

Aquestes membranes tenen algunes avantatges en vers les altres; milloren l'estabilitat, augmenten del temps de vida, i tenen una simple i ràpida preparació.

1.1.2. Característiques dels elèctrodes selectius de ions (ISE) o elèctrodes de membrana.

1.1.2.1. Resposta nerenstiana.

Com ja s'ha dit anteriorment, aquests elèctrodes responen a l'activitat iònica de l'espècie per la qual són selectius. La relació entre el potencial de l'elèctrode i la concentració del ió ve relacionada per l'equació de Nernst.

Per una espècie univalent, trobem que el valor del pendent nerenstià és de -59mV . Aquest valor s'obté representant el potencial en front un logaritme de la concentració del ió.

Els valors de pendents per sota de -55mV i per sobre de -63mV ja no es consideren nerenstians, per tant és presenta una desviació estàndard del pendent de ± 4 .

1.1.2.2. Selectivitat dels ISE.

Les membranes potenciòmtriques habitualment són dissenyades per tal que la resposta depengui fonamentalment d'una determinada espècie (anomenat ió principal o primari). Però a la realitat no existeix cap elèctrode que respongui exclusivament a un ió, sinó que el potencial de membrana que es genera depèn també de la presència d'altres ions (anomenats ions interferents).

El coeficient de selectivitat dóna la resposta relativa de l'elèctrode a diferents espècies amb la mateixa càrrega.

$$K_{A,B} = \frac{\text{resposta a B}}{\text{resposta a A}}$$

Equació 3. Coeficient de selectivitat.

Com més petita és la relació, més selectiu és l'elèctrode al ió primari.

És per aquest motiu que ens interessa saber el nivell de selectivitat d' un elèctrode per un ió primari (A) interferit per un ió (B). Aquest nivell de selectivitat es pot expressar mitjançant la K_{AB} , la qual podem trobarem mitjançant l'equació de

$$E = E^0 + \frac{2,303 \cdot R \cdot T}{n_A \cdot F} \cdot \log \left[C_A + \sum K_{A,B} \cdot C_B^{\frac{n_A}{n_B}} \right]$$

Equació 4. Equació de Nikolski-Eisenman.

$E^0 \rightarrow$ potencial inicial (mV)

$E \rightarrow$ potencial mesurat (mV)

$R \rightarrow$ constant universal del gas (8,314J/mol K)

$T \rightarrow$ temperatura absoluta (275K)

$F \rightarrow$ constant de Faraday (96500 C mol/e)

$C_A \rightarrow$ concentració del ió primari (M)

$C_B \rightarrow$ concentració ió interferent (M)

$n_A \rightarrow$ càrrega de ió primari

$n_B \rightarrow$ càrrega de ió interferent

$K_{A,B} \rightarrow$ coeficient de selectivitat

Existeixen varis mètodes experimentals per calcular el coeficient de selectivitat, la IUPAC recomana el Mètode de la interferència mixta o solucions mesclades i el Mètode de les solucions separades.

- *Mètode de la interferència mixta o solucions mesclades:*

Es realitza un experiment per mesurar el potencial en una solució amb concentracions variables de ió A i amb un nivell constant de ions interferents.

Els valors són representats gràficament, i es calcula K_{AB} a partir de l'equació ;

$$K_{AB} = \frac{C_A}{(C_B)^{n_A/n_B}} \quad \text{Equació 5. Equació per el mètode de solucions mesclades.}$$

- *Mètode de les solucions separades:*

En aquest mètode s'analitza per separat la resposta de l'elèctrode a varies concentracions del ió a determinar i la resposta de l'elèctrode a les interferències.

Els valors de potencial són representats gràficament, i es calcula K_{AB} a partir de l'equació;

$$\log K_{A,B} = [(E_B - E_A) / 0,05916 / Z] + [1 - n_A / n_B] \log a_A \quad \text{Equació 6. Equació pel mètode de solucions separades.}$$

E_A → Potencial de A(mV)

E_B → Potencial de B(mV)

a_A → activitat del ió principal.

Z → nombre d'electrons implicat en el procés.

n_A → Càrrega de ió primari.

n_B → Càrrega de ió interferent.

Aquest mètode només es recomanat si l'elèctrode exigeix una resposta nernstiana.

- *Mètode dels potencials equivalents:*

Es defineix com;

$$K_{A,B} = \frac{a_A}{a_B} \quad \text{Equació 7. Equació pel mètode dels potencials equivalents.}$$

Per tant és una relació de la activitat del ió A i el ió B.

En aquest cas es realitzen calibracions del ió primari i dels ions interferents de forma separada però amb iguals condicions. D'aquests potencials obtinguts es representen els increments de potencial en front el logaritme de la concentració dels ions i finalment es troben els pendents i les linealitats en cada cas.

Seguidament es calculen les concentracions de a i b, introduint els potencials inicials trobats a la recta de calibrat, i es troba el coeficient de selectivitat a partir del seu quocient.

1.1.2.3. Temps de vida dels elèctrodes.

El concepte de temps de vida dels elèctrodes es refereix al temps durant el qual l' instrument dona una resposta repetitiva. S'expressa en unitats de dies, mesos o anys. El temps de vida d'un elèctrode pot dependre de les condicions de fabricació, la conservació, el tracte que se l'hi ha donat o l'ús que s'ha fet.

L' importància d'aquest concepte és deguda a que els elèctrodes després de varies calibracions perden eficàcia i per tan han de ser construïts novament.

Podem calcular el temps de vida d'un elèctrode avaluant rectes de calibrat obtingudes per aquest dia rera dia. Quan obtinguem resultats no repetitius als dies anteriors o la seva resposta disminueixi la linealitat podrem dir que l'elèctrode s'ha malmès.

1.1.2.4. Límit de detecció:

Per l'ús dels elèctrodes construïts en aquest projecte és necessari saber el rang de concentracions a la qual et permet treballar.

Per aquest motiu s'estudien els límits de detecció, ja que determinen les concentracions límits de capacitat analítica de l'elèctrode.

Existeixen dos tipus de càlculs per els límits de detecció:

- *Límit pràctic de detecció (LPD)*

La IUPAC defineix el LPD com la activitat de l'espècie mesurada en el punt d'intersecció dels segments extrapolats de la corba de calibració.

El límit pràctic de detecció es pot calcular de forma gràfica o matemàtica.

En aquest projecte s'ha utilitzat la forma de càlcul matemàtica, el qual correspon amb la següent fórmula:

$$LPD = 10^{\left(\frac{Pi-b}{a}\right)}$$

Equació 8. Equació LPD pel càlcul matemàtic.

on;

a → pendent de la recte obtinguda a la calibració de l'elèctrode.

b → ordenada a l'origen de la recte.

Pi → potencial inicial obtingut a l'assaig.

- Límit inferior de resposta lineal (LIRL).

El límit inferior de resposta lineal correspon a la concentració d'espècie més baixa a la qual la recta de calibrat comença a desviar-se de la linealitat.

Aquest valor es troba mitjançant un càlcul gràfic.

1.1.2.5. Temps de resposta:

El temps de resposta és el temps que necessita un elèctrode per donar senyal potencial estable.

La IUPAC estableix que és el temps necessari per arribar a un valor constant de potencial de $\pm 1\text{mV}$ respecte el potencial d'equilibri.

Aquest temps de resposta dependrà de diferents factors com ara el tipus de membrana, la presència d'interferents o variacions produïdes durant el temps de vida de l'elèctrode.

2. ANTECEDENTS.

Un dels instruments analítics emprats en la electroquímica és la utilització dels elèctrodes. Aquest instrument ens permet fer deteccions selectives d'una ampla varietat de cations i anions. La detecció s'aconsegueix mitjançant el contacte de la membrana de l'elèctrode i la solució test, el qual produeix una variació de potencial que es pot relacionar amb la concentració d'espècies iòniques presents a la solució.

Els elèctrodes són un mètode d'anàlisi molt emprats i de gran acceptació per la seva gran eficiència, fàcil utilització, de resposta "in situ" i de volum petit. Però la problemàtica actual d'aquest mètode està en la no comercialització d'elèctrodes per tots els metalls que trobem dissolts en solucions d'interès analític. Alguns elèctrodes que trobem a la venda són els de potassi, calci, cadmi, coure, sodi, nitrats, bromurs entre altres.

Per aquest motiu actualment s'estudien possibles substàncies dins la formació de la membrana dels elèctrodes que reaccionin amb espècies metàl·liques i permetin desenvolupar elèctrodes per a detectar altres metalls que els actualment existents. A aquestes substàncies que s'utilitzen dins la formació de la membrana se les anomena ionòfors.

Algunes de les substàncies estudiades com a ionòfors de la membrana per la detecció de Hg(II) són el Bis[5-((4-nitrophenil)azosalicyaldehyde), 2-Benzoylamino-3(4-chlorophenyl)-thioacrylic acid S-(2-mercapto-4-methyl-phenil) ester, Tetrahia-diazacyclotetradeca-2,9-diene, $H_2NCHMeCH_2NH_2(H_2O)HgCl_2(I)$, 1,3-Diphenilthiourea, o per la detecció de Cr(VI) són el Ni trist (1,10-bathophenanthroline), SLMs + aliquat336 i SLMs+Topo. [5-14]

També s'han dut a terme estudis amb residus vegetals com a ionofors. Algunes dels biomaterials estudiats són la rapa i la yohimbe per a la detecció del Cr(VI) i l'Hg(II). [8] [10]. L'ús d'aquests biomaterials és molt avantatjós, ja que es redueix a gran escala el cost de fabricació dels elèctrodes.

3. OBJECTIUS I ABAST.

En aquest projecte es pretén construir un elèctrode de ió selectiu per algun ió del qual no existeix cap elèctrode comercial. S'ha fet especial atenció a la detecció del Cr(VI), ja que és un metall interessant d'estudiar per el seu alt nivell de toxicitat i la seva falta d'elèctrodes comercials. Com a ionòfors s'ha escollit el marro de cafè, que és un residu vegetal trobat com a rebuig d'indústries i ens pot reduir el cost dels elèctrodes.

Aquest projecte, és la continuació dels estudis realitzats anteriorment per elèctrodes de ió selectiu amb membrana de PVC i residus vegetals com a ionòfors, per tant s'han utilitzat les conclusions desenvolupades i la metodologia de construcció dels elèctrodes d'aquests estudis anteriors.

S'ha utilitzat el projecte de Bayès Martínez, Berta (Novembre 2003) com a exemple per a la construcció dels elèctrodes i la membrana. A més a més s'ha tingut en compte que en el projecte anomenat es va concloure que el grafit era un bon reactiu per a la construcció del suport de l'elèctrode, el reactiu DOS era eficaç per a la formació de la membrana i l' àcid clorhídric era un medi adequat per a al realització dels experiments.

El projecte abasta l'estudi de diferents ions metàl·lics i anions que podrien ser detectats per els elèctrodes construïts : Cr, Ag, Hg, Al, As, Ni, Pb, Cd, Cu, Fe, Ni, Zn... Seguidament es vol realitzar un estudi més detallat per aquells metalls que detectin els elèctrodes construïts.

Aquest estudi constarà de diferents apartats;

- Estudi de la resposta dels elèctrodes a pH 1, 2, 3 i 4. En aquests experiments es vol extreure quin és el pH de treball que dona millors respostes per l'elèctrode construït.
- Estudi dels elèctrodes sense marro de cafè a la membrana. En aquest apartat es vol observar si els elèctrodes blanc donen resposta a un augment de concentració del ió d'estudi.
- Estudi de la resposta dels elèctrodes amb diferents concentracions de marro de cafè a la membrana. S'estudiaran membranes amb un 2%, 10% i 20% de marro de cafè. D'aquests experiments es vol avaluar la millor concentració de marro de cafè a la membrana.
- Estudi de la repetibilitat dels elèctrodes en un mateix assaig.
- Efecte del medi àcid clorhídric, per tal de observar si el medi de les solucions dels assaigs ens dona resposta de l'elèctrode.
- Estudi del temps de vida dels elèctrodes.

- Estudi del temps de resposta dels elèctrodes.
- Avaluació dels ions interferents per l'elèctrode construïts.

A part dels anteriors estudis, es vol complementar el treball amb un espectre infraroig per tal de observar els canvis de grups funcionals del residu amb presència de del ió d'estudi.

3.1. El Crom:

El Crom, de símbol Cr, és un element químic de nombre atòmic 24 i tal i com veiem, a la imatge següent, es troba en el grup 6 i període 4.

	1																18		
1	H																	He	
2	Li	Be												B	C	N	O	F	Ne
3	Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
6	Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
7	Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt										
6			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb			
7			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No			

Figura1. Taula periòdica

El crom és un metall de transició dur, fràgil, gris i brillant.

L'isòtop més abundant del crom és el crom-52 amb un 83,8%, però a la naturalesa també es troben el crom-53 i el crom-54.

Algunes de les propietats del crom són les següents;

Propietats atòmiques:

- Pes atòmic: 51,9961 uma
- Radi mitjà: 140 pm
- Radi atòmic calculat: 166 pm
- Radi covalent: 127 pm

- Configuració electrònica: $[\text{Ar}]3d^54s^1$
- Estat d'oxidació: 2,3,6
- Estructura cristal·lina: cúbica centrada en el cos.

Propietats físiques:

- Estat de la matèria : Sòlid
- Punt de fusió: 2130K
- Punt d'ebullició : 2945K
- Magnetisme : Antiferromagnètic
- Entalpia de vaporització : 344,3 kJ/mol
- Entalpia de fusió: 16,9 kJ/mol
- Pressió de vapor: 990Pa al 2130 K

Altres propietats d'interès:

- Electronegativitat: 1,66 (Pauling)
- Calor específica : 450 J/(Kg*K)
- Conductivitat elèctrica: $7,74 \cdot 10^6 \text{m}^{-1} \cdot \text{ohm}^{-1}$
- Conductivitat tèrmica : 93,7 W/(m*K)

Aplicacions del crom:

El crom s'utilitza principalment en indústries metal·lúrgiques, ja que es un metall molt resistent a la corrosió.

D'altre banda també s'empra per;

- Colorants i pintures, on trobem el crom en forma de cromats i òxids.
- Com agent valorant en anàlisi volumètrics, en forma de dicromat potàssic.
- Com a catalitzadors, per exemple, en la síntesi d'amoníac (NH_3).
- Per a fabricar les cintes magnètiques emprades en les cassets, en forma de diòxid de crom (CrO_2).

Obtenció del crom:

El crom s'obté escalfant la cromita (FeCr_2O_4) en presència d'alumini o silici (per mitjà d'un procés de reducció).

Aproximadament la meitat de la cromita s'extreu de Sud-africà i també s'obté en grans quantitats en Kazajastan, Índia i Turquia. A més a més s'han descobert dipòsits de crom metall, però poc abundants, en una mina russa (Udachnaya).

Efectes del crom respecte la salut:

Una persona pot exposar-se al crom a través de la respiració, el menja, la beguda o per contacte directe amb la pell.

El Crom(III) sol ser l'entrada més comuna de crom que té una persona, ja que es troba en vegetals, fruites etc. En principi no suposa un risc en la salut, i a més a més es considera essencial com a nutrient, de totes maneres un excés o altes concentracions d'aquest element pot resultar tòxic.

El Crom(VI) sí que és perillós per la salut de les persones, ja que pot causar erupcions cutànies, úlceres, danys als ronyons, càncer de pulmó i fins i tot es pot arribar a la mort. Per aquest motiu, l'Organització Mundial de la Salut (OMS) recomana una concentració màxima de 0.05 mg/litre de crom (VI) en l'aigua de consum.

Efectes del crom respecte el medi ambient:

El Crom (III) i (VI) entra a l'aire, a l'aigua i al sòl a través de processos naturals i activitats humanes. Algunes activitats humanes són les indústries tèxtils o metal·lúrgiques ja que aporten Crom a l'aigua.

La presència de crom pot causar en els animals defectes genètics o formació de tumors.

Història:

- El 1761, Johann Gottlob Lehmann va trobar en els Urals un mineral taronja rogenc que va denominar plom roig de Sibèria; aquest mineral es tractava de la Crocoita ($PbCrO_4$), i es va creure que era un compost de plom amb seleni i ferro.

- El 1770, Peter Simon Tries va estendre la Crocoita com a pigment en pintures.

- El 1797, Nicolas-Louis-Nicolas-Louis Vauquelin va ser capaç de produir òxid de crom (CrO_3), mesclant $PbCrO_4$ amb HCl. El 1798 va descobrir que es podia aïllar crom metàl·lic escalfant l'òxid en un forn de carbó. També va poder detectar traces de crom en gemmes precioses, com per exemple, en rubís i maragdes. El va anomenar *crom* (del grec "chroma", que vol dir "color").

A finals del segle XIX es va emprar el crom com a additiu en acers i actualment un 85% del crom s'utilitza en aliatges metàl·lics.

3.2. EI MARRO DE CAFÈ:



Figura 2. Grans de café torrat.

El cafè és originari d'Àfrica. Però son els àrabs els primers d'extreure els grans de cafè, torrar-los, moldre'ls i posar-ho en aigua calenta.

La planta del cafè és de la família de las rubiácees del gènere coffea, on trobem dos espècies diferents: L' Aràbica i la robusta.

Algunes de les substàncies químiques que componen el cafè són; grasses, sucres, cel·lulosa, aigua etc. Però la substància més coneguda d'aquest és la cafeïna, la qual es troba present en un 1%.

En aquest treball s'ha utilitzat un residu de marro de cafè que prové d'una indústria de fabricació de cafè soluble.

4. PART EXPERIMENTAL.

4.1. Materials, equips i reactius per al construcció dels elèctrodes.

4.1.1. Materials, equips i reactius del cos i el suport dels elèctrodes.

- Material:

- Tub metracrilat de diàmetre exterior 1cm i diàmetre interior 0,7cm.
- Cable coaxial.
- Connector d'antena TV.
- Paper de vidre de numeració 00 i 1.
- Espàtula i guants.
- Pelacables.
- Parafilm (4 IN x 250FT.ROLL)

- Equips:

- Estufa, SELECTA.

-Reactius:

- RENLAM M, UNECO.
- Enduridor REN HY 5162, HUNTSMAN:
- Grafit pols, BDH.

4.1.2. Materials, equips i reactius de la membrana i adaptació al suport de l'elèctrode.

- Material:

- Marro de cafè de diàmetre 45□m.
- Espàtula i guants.
- Bareta de vidre.
- Tubs d'assaig de vidre amb tap de rosca.
- Conta gotes

- Equips:

- Vórtex, Velp Scientifica.
- Balança analítica d'una precisió de 10^{-03} decimals, AND.
- Micropipeta de 10-100□L, LabMate.

- Reactius:

- Policlorur de vinil (PVC), Fluka.
- Bis(2-etilhexil)sebacat (Plastificant DOS), Fulka.
- N,N-Dimetilformamida (DMF), Merk.
- Tetrahidrofurà (THF), Probus.

4.2. Construcció dels elèctrodes.

4.2.1. Construcció del cos i el suport dels elèctrodes.

Primerament es va tallar el tub de metacrilat en fragments de 12 cm d'allargada, 1 cm de diàmetre exterior i 0,7cm de diàmetre interior. Per tal d'aconseguir una superfície llisa es varen polir els extrems del tub amb paper de vidre de rugositat n^o1.

Per les connexions es van utilitzar cables coaxial de 40cm d'allargada. A cada extrem del cable es van tallar 4cm de plàstic i en un dels extrems de cada cable es va treure la malla i es va deixar únicament el fil de coure.

Una vegada es va tenir el cable coaxial i el tub de metacrilat preparat, ja es va passar a preparar el suport de la membrana.

Per la realització d'aquest suport es varen barrejar 0,5 g de Renlam M (Araldite) amb 0,2 g d'enduridor HY 5162, fins a obtenir una mescla homogènia. Finalment es varen afegir 0,7 g de grafit i es va tornar a barrejar.

A l'interior d'un extrem del tub de metacrilat, es va aplicar la pasta obtinguda anteriorment, amb un gruix de 1 cm. Ràpidament, abans que s'asseques la pasta, vam passar el cable coaxial (amb l'extrem del fil de coure) per l'interior del tub i vam fixar una punta del fil de coure a la pasta. Es van esperar dos minuts perquè s'asseques la pasta i el cable estigués ben fixat al suport.

Per tal d'assecar totalment la pasta i obtenir un cos consistent es va posar l'elèctrode de forma vertical dins l'estufa a 60°C durant 12 hores.

Un cop transcorregut aquest temps, es varen treure els elèctrodes de l'estufa i es va passar a fer la cavitat per a la membrana sensora. Vam polir amb paper de vidre 2-3mm el suport de grafit, primer amb el paper de vidre més rugós i després amb el paper de vidre més fi per tal d'aconseguir una superfície plana i llisa.

Finalment, l'extrem de cable coaxial que quedava lliure se li va connectar el connector d'antena de TV. A més a més es va fixar el cable i el tub de metacrilat amb parafilm per evitar l'entrada d'impureses dins el tub i malmetre el suport i/o membrana.

4.2.2. Construcció de la membrana i adaptació al suport de l'elèctrode:*- Preparació del biomaterial, marro de cafè:*

Abans de fer ús del marro de cafè per la síntesi de la membrana, es va fer un previ tractament d'aquest per tal d'extreure impureses. Aquest tractament consistia en rentar el biomaterial amb aigua destil·lada i posar-lo a l'estufa a 100°C durant 24 hores. Un cop transcorregut aquest temps, es va posar el marro al dessecador per protegir-lo de l'humitat ambiental.

- Tamisat del marro de cafè:

Per aconseguir el marro de cafè a un diàmetre de partícula inferior al residu inicial, es va agafar un molinet de cafè i es va polvoritzar durant 10 minuts. Seguidament es va tamisar fins a obtenir un diàmetre de 45µm. Es va considerar que un diàmetre de 45µm era suficientment petit per obtenir una bona barreja del marro amb els altres components de la membrana.

La pols de marro de cafè es va guardar en un pot de vidre tapat i etiquetat en el dessecador mentre no se'n feia ús.

- Preparació de la dissolució de la membrana sensora:

Les diferents membranes construïdes contenien percentatges en marro de cafè del 0%, 2%, 10%, 20%.

A la següent taula es poden veure els reactius i les concentracions necessàries per a la construcció d'una membrana;

	0% (Blanc)	2%	10%	20%
Marro de cafè (gr.)	0	0,002	0,011	0,023
Plastificant DOS (µL)	70	72	70	68
DMF	3 gotes	3 gotes	3 gotes	3 gotes
PVC (gr.)	0,030	0,031	0,030	0,028
THF (mL)	1	1	1	1

Taula 1. Reactius i quantitats per la construcció de membranes.

Els passos a seguir per la formació de les diferents membranes eren:

1. Mesurar les quantitats de marro de cafè, plastificant i DMF, i addicionar-les a un tub d'assaig.
2. Barrejar la solució del tub al vòrtex durant 1 minut.
3. Addicionar en el tub d'assaig els grams de PVC i els mL de THF.
4. Barrejar novament el tub amb l'ajut d'una vareta de vidre.

Si es preparaven varies membranes alhora, 1mL de THF era insuficient ja que la solució quedava molt sòlida i no es podia treballar, per aquest motiu addicionàvem 1,5 o 2mL de THF (com a màxim).

L'elèctrode de percentatge 0% de marro de cafè va ser anomenat blanc, ja que servia de referència com a elèctrode sense efecte del marro de cafè.

- Adaptació de la membrana:

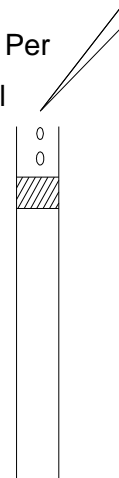
Es varen subjectar els elèctrodes verticalment amb l'ajut de unes pinces i un suport metàl·lic.

Es va dipositar la dissolució gota a gota en la cavitat feta per la membrana. Per cada gota addicionada s'esperava un temps prudencial per tal que s'evaporés el THF.

Es varen addicionar gotes de la solució membrana fins que la cavitat va quedar plena, i finalment es van afegir les últimes gotes al centre de la membrana per tal d'obtenir una forma de la membrana convexa. La convexitat de la membrana era important ja que un cop la membrana s'assecava disminuïa el seu volum tornant-se gairebé plana i així asseguràvem que quedaria com a mínim a la superfície exterior del tub.

El procés va ser realitzat a temperatura ambient i un cop finalitzat es varen protegir els elèctrodes per tal que no els arribes ni pols ni altres contaminants de l'ambient.

Abans del seu ús, es va esperar 24h per tal que la membrana fos suficientment sòlida i hagués assecat i evaporat totalment el THF.



4.2.2. Resultats dels elèctrode construïts:

En aquest apartat es podran veure algunes fotografies fetes durant la construcció dels cossos dels elèctrodes i les membranes.

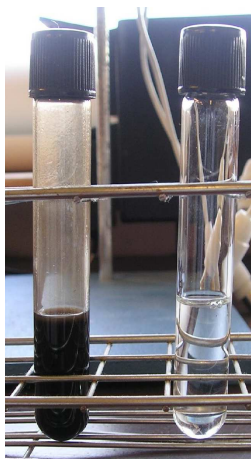


Figura 1. Solucions de membranes d'elèctrodes amb marro de cafè i solucions de membranes sense marro.

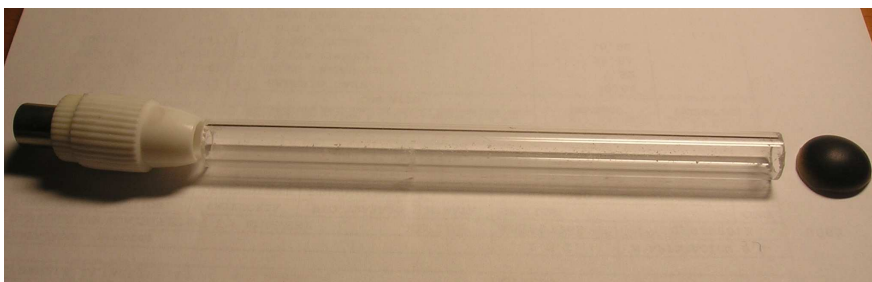


Figura 2. Parts d'un elèctrode construït. (connector d'antena de TV, tub de metacrilat i membrana)



Figura 3. Elèctrode construït dins una solució he HCl.

4.3. MUNTATGE

Les proves realitzades en aquest projecte han necessitat un muntatge previ entre varis instruments i/o aparells. Aquests instruments i/o aparells són el potenciòmetre, la caixa de connexions, els elèctrodes (construïts i el de referència), el vas encamisat i l'agitador.

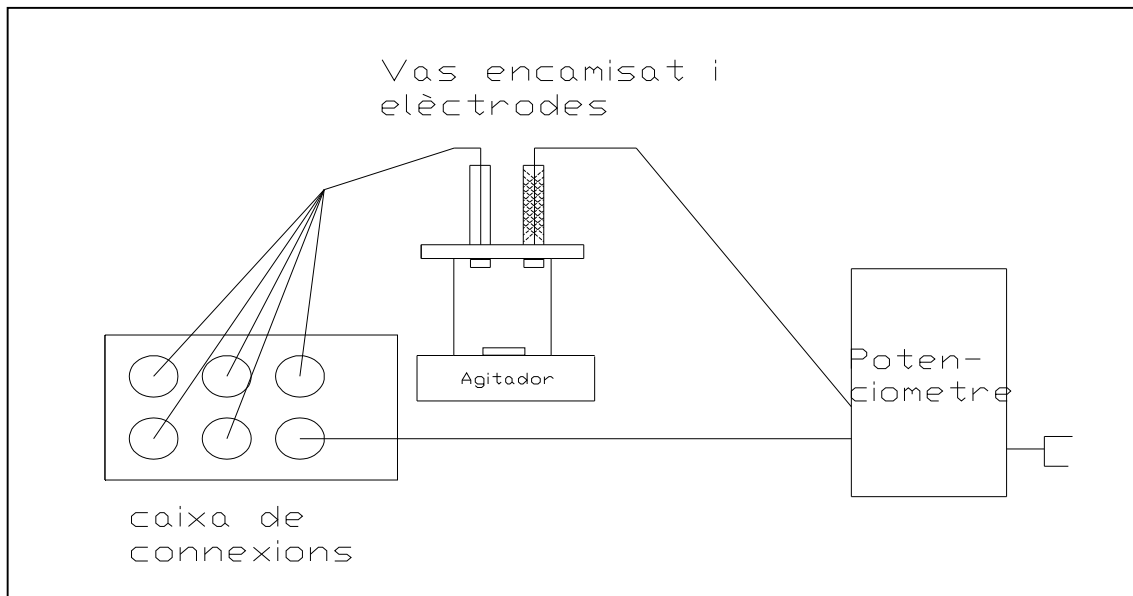


Figura 1. Esquema dels components i connexions de l'equip utilitzat.

Com podem observar, en el potenciòmetre es connecta l'elèctrode de referència (elèctrode ombrejat) i la caixa de connexions dels elèctrodes construïts. Per tant el potenciòmetre és l'instrument que rep les senyals dels dos elèctrodes i transmet les dades de potencial detectat.

A més d'un circuit elèctric tancat entre aquests elements, també hi ha un vas encamisat on tenim la solució, els elèctrodes submergits i l'imant.

La solució del vas encamisat necessita un agitador magnètic per tal que la solució es barregi constantment i la zona de contacte de l'elèctrode sigui representativa per tota la dissolució.

Parts del muntatge:

La **caixa de connexions** esta formada per un commutador i sis connectors coaxials d'antena de TV (5 femelles i 1 mascle). Veure figura 2.



Figura 2. Vista de la caixa de connexions, els 5 connectors coaxials d'entrada i el connector de sortida.



Figura 3. Parts del commutador. La figura de l'esquerra correspon a l'instrument on es realitzen les soldadures dels cables per les connexions i la figura de la dreta l'instrument de variació de connexions.

La caixa de connexions ha estat construïda per tal obtenir les respostes de diferents elèctrodes en un mateix assaig. Això s'aconsegueix connectant-los a la caixa i amb el commutador seleccionar la senyal de l'elèctrode desitjat en cada cas. Finalment la senyal de sortida es connecta al potenciòmetre.

El **potenciòmetre**, com ja hem dit anteriorment, està connectat directament a la caixa de connexions i a un elèctrode de referència. Seguidament l'aparell mostra a la pantalla la senyal de potencial originat pels elèctrodes.

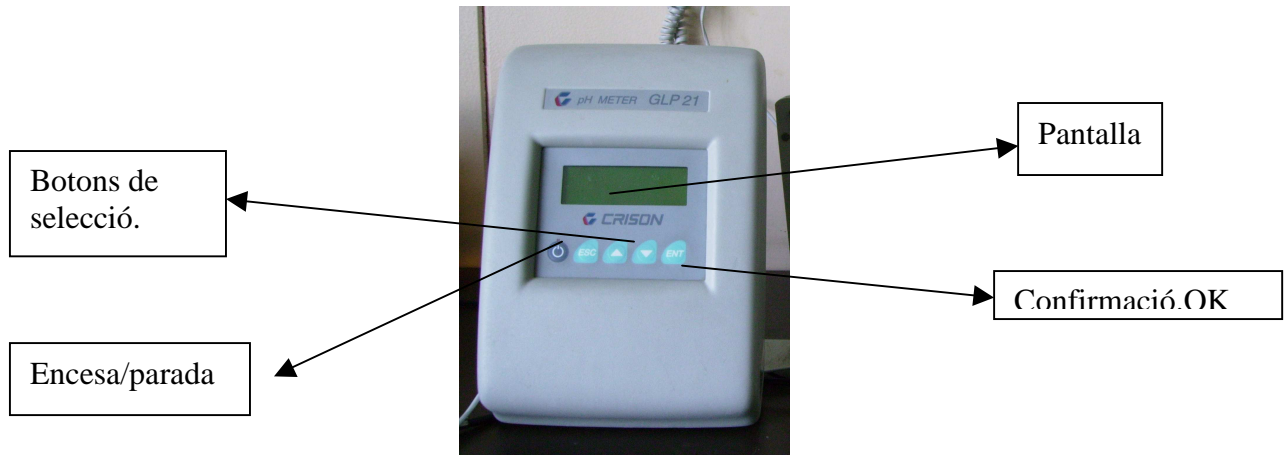


Figura 4. Vista frontal del potenciòmetre Crison GLP21.

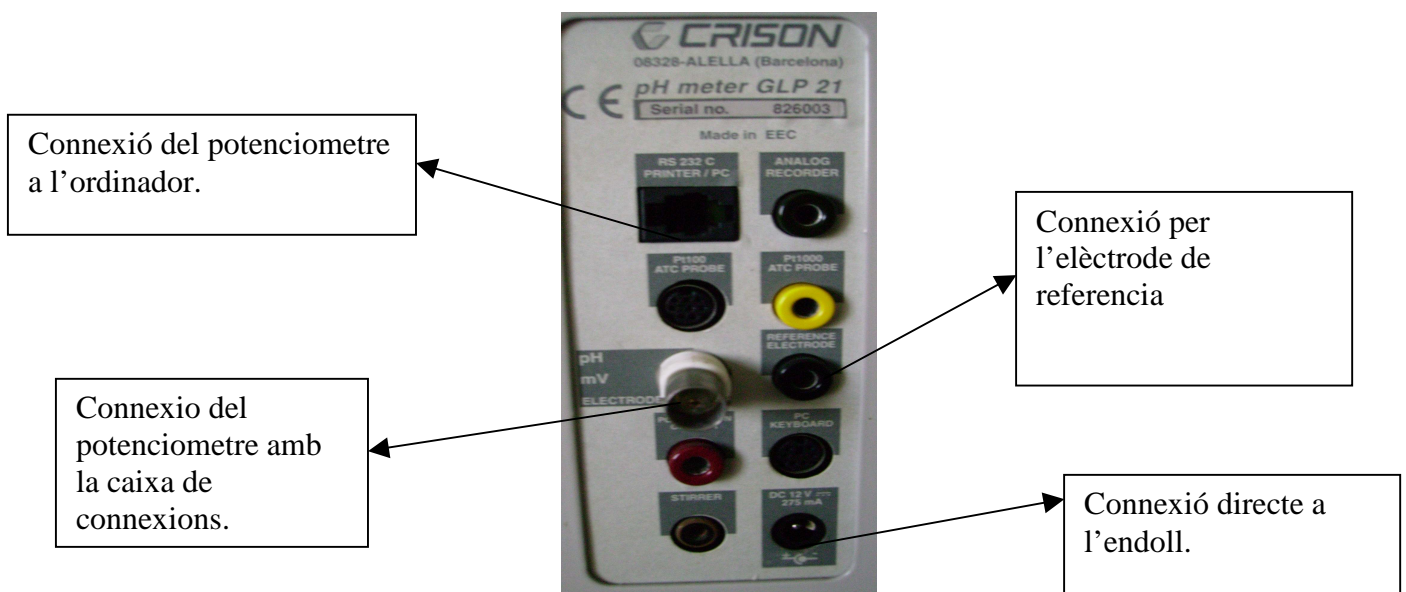


Figura 5. Vista de les connexions del potenciòmetre.

El potenciòmetre ens mostra les senyals en unitats de mV. A més a més, el potenciòmetre ens permet treballar en mode estabilitat i en mode continu.

El mode estabilitat processa els diferents potencials detectats en cada instant, quan el valor de potencial varia $\pm 1\text{mV}$ (resolució del Crison GLP 21) avisa amb un senyal sonor i presenta el valor a la pantalla. Aquest mode es va utilitzar per les proves de

resposta dels elèctrodes a diferents ions i estudi de la resposta dels elèctrodes de marro de cafè a Cr(VI).

En el mode continu es programa el temps en el qual desitgem obtenir el valor del potencial.

En el **vas encamisat** hi trobem la solució amb constant agitació i els elèctrodes submergits.



Figura 6. Imatge del vas encamisat, l'agitador i els elèctrodes submergits.

En el vas es fan les addicions de mostres per tal d'observar el canvi potencial dels elèctrodes construïts front a aquestes addicions.

A més a més, com podem observar a la figura 6, existien dos elements també importants en aquest muntatge; el tap del vas que ens serveix de suport dels elèctrodes i l'imant que amb l'ajut de l'agitador barreja la solució.

L'**elèctrode de referència** utilitzat en aquest projecte és l'ORION 900200. És un elèctrode comercial Ag/AgCl de doble unió. Treballa amb un rang de temperatures de 0 a 80°C i un rang de pH de 0 a 12.

S'omple amb una solució interna Doble Junction (Reference Electrode Inner Filling Solution 900002) que conté AgCl, i la solució externa Doble Junction (Reference Electrode Outer Filling Solution 900003) que conté un 10% de KNO₃.



Imatge 4. Elèctrode de referència ORION 900200.

Les parts més importants de les quals consta l'elèctrode són:

1. Un tub interior, on trobem el fil de plata i una solució saturada de clorur de plata (color verd).
2. Un tub exterior, que separa el fil de plata de la mostra, amb una solució electrolit de 0,5M de NaNO₃ (transparent).
3. Un tap amb rosca, mitjançant el qual es pot obrir l'elèctrode i separar els dos tubs per tal d'omplir l'interior.
4. La membrana sensora on es manté el contacte de l'elèctrode i la solució analitzada.

Els elèctrodes indicadors, corresponen als elèctrodes de membrana de PVC i marro de cafè com a ionòfor que s'han construït per aquest projecta.

4.4. MATERIALS, EQUIPS, REACTIUS.**4.4.1. Resposta dels elèctrodes a diferents solucions metàl·liques i aniòniques.****- Material:**

- Portamostres de plàstic de 100mL, DeltaLab.
- Pipetes, vas de precipitats, baretes de vidre, pots de vidre, matraus aforats i embuts. Pyrex o MBL.
- Espàtules, guants.
- Imant 6x3mm de la casa Azlon.
- Tap de suro.

- Equips:

- Potenciometre GLP21 Crison.
- Caixa de connexions.
- Agitador magnètic SBS.
- Agitador rotatori: Vòrtex.
- Micropipetes 10-100µL i puntes de pipeta LabMate.
- Elèctrode de referència Orion 900200.
- Balança analítica de precisió 10^{-3} decimals, de la casa AND HF300-G.
- Elèctrode de pH Crison.

- Reactius:

- Solucions de l'elèctrode de referència: solució interna Doble Junction (Reference Electrode Inner Filling Solution 900002) que conté AgCl, i la solució externa Doble Junction(Reference Electrode Outer Filling Solution 900003) que conté un 10% de KNO_3 .
- HCL 37% Panreac.
- Aigua Mili-Q.
- *Per la preparació de solucions metàl·liques:*
 HgCl_2 Panreac
 AlCl_3 Panreac
 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Merk
 $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ Panreac
 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Panreac
 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Panreac

$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Panreac
 ZnCl_2 Panreac
 PbCl_2 Panreac
 CsCl Merk
 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Panreac
 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Panreac
 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Panreac
 KCl Panreac
 NaCl Panreac
 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ Panreac
 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Panreac
 Na_2HAsO_4 J.T. Baker Chemicals

Per la preparació de solucions aniòniques:

K_2SO_4 Panreac
 NaNO_2 Merk
 NaBr Panreac
 KClO_4 Merk
 NaHCO_3 Panreac
 KNO_3 Panreac
 NaSCN Panreac
 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Panreac
 KI Quimivita
 $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Panreac
 F^- Orion

4.4.2. Resposta dels elèctrodes de marro de cafè a Cr(VI):

- Material:

- Portamostres de plàstic de 100mL, DeltaLab.
- Pipetes, vas de precipitats, baretes de vidre, pots de vidre, matraus aforats i embuts. Pyrex o MBL.
- Espàtules, guants.
- Iman 6x3mm, Azlon.
- Tap de porexpan.

- Equips:

- Potenciometre GLP21 Crison.
- Caixa de connexions.
- Agitador magnètic SBS.
- Agitador rotatori: Vòrtex.
- Micropipetes 10-100 μ L i 100-1000 μ L, LabMate.
- Elèctrode de referència Orion 900200.
- Balança analítica de precisió 10⁻³ decimals de la casa AND HF300-G.
- Elèctrode de pH Crison.

- Reactius:

- Solucions de l'elèctrode de referència: solució interna Doble Junction (Reference Electrode Inner Filling Solution 900002) que conté AgCl, i la solució externa Doble Junction (Reference Electrode Outer Filling Solution 900003) que conté un 10% de KNO₃.
- HCL 37%, Panreac.
- Aigua Milli-Q.
- K₂Cr₂O₇, Panreac.

4.4.3. Selectivitat dels elèctrodes construïts

- Material:

- Porta mostres de plàstic de 100mL, DeltaLab.
- Pipetes, vas de precipitats, baretes de vidre, pots de vidre, matraus aforats i embuts. Pyrex o MBL.
- Espàtules, guants.
- Imant 6x3mm, Azlon.

- Equips:

- Potenciometre GLP21, Crison.
- Caixa de connexions.
- Agitador magnètic, SBS.
- Agitador rotatori:Vòrtex.
- Micropipetes 10-100 μ L i 100-1000 μ L, LabMate.
- Elèctrode de referència Orion 900002.
- Balança analítica de precisió 10⁻³ decimals, AND HF300-G.
- Elèctrode de pH Crison.

- Reactius:

- Solucions de l'elèctrode de referència: solució interna Doble Junction (Reference Electrode Inner Filling Solution 900002) que conté AgCl, i la solució externa Doble Junction (Reference Electrode Outer Filling Solution 900003) que conté un 10% de KNO_3 .
- HCl 37% Panreac.
- Aigua Mili-Q.
- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ Panreac.
- HgCl_2 Panreac.
- KI Quimivita.

4.4.4. Espectroscopia d' infraroja.

- Material:

- 3 portamostres.
- Espàtula.
- Paper de filtre.
- Embuts.
- Pots de vidre.
- Molinet de cafè.
- Pipeta aforada.
- Tubs d'assaig.

- Equips:

- Infraroig per transformada de Fourier Mattson Satellite with MKII golden gate reflection ATR system.
- Estufa Selecta (temperatura màxima 250°C)
- Balança AND (HF-300G) (Error 0.001g).
- Agitador rotatori: Vòrtex.

- Reactius:

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ de la casa Panreac.
- Marro de cafè amb diàmetre 45 μm .
- Dissolució d'àcid clorhídric a pH=1.

4.5. METODOLOGIES.

4.5.1. Resposta dels elèctrodes a diferents solucions metàl·liques i aniòniques.

Primerament es varen preparar les solucions metàl·liques i aniòniques a 0,1M a medi HCl (pH=2).

Es varen agafar 10 ml de solució HCl a pH=2 i amb l'ajut d'una pipeta aforada i es van addicionar en el vas encamisat. Seguidament es va introduir l'imant.

Es va seleccionar un elèctrode amb membrana 10% i un altre del 0% (blanc). Conjuntament amb l'elèctrode de referència es varen connectar a la caixa de connexions, en el cas dels elèctrodes 0% i 10%, o en el potenciometre, en el cas de l'elèctrode de referència. Alhora els elèctrodes es van submergir, per la part de la membrana, a la solució del vas.

Es va engegar l'agitador i es va posar en marxa el potenciometre en mode continu i mesura en mV. Es va dur a terme un període d'estabilitat de 20 minuts, transcorregut aquest temps i comprovant que la senyal tenia una variació màxima de ± 1 mV es varen anotar els potencials inicials. Seguidament, amb la micropipeta de 10-100 μ L es varen anar afegint addicions de 50 μ L de les diferents mostres de ions. Del potenciometre, en mode estabilitat, i amb l'ajut del commutador n'extrèiem els potencials detectats per cada elèctrode i per cada addició.

Cada dues addicions es mesurava el pH de la solució per tal de comprovar que seguia constant a pH=2.

Es varen fer experiments amb les solucions metàl·liques i amb les solucions aniòniques de forma separada. La metodologia per aquestes va ser la mateixa, exceptuant l'ordre de les addicions de les solucions. L'ordre d'addicions es va canviar contínuament en cada experiment per tal de detectar possibles contaminants de la membrana i assegurar les respostes.

Les proves es varen repetir varies vegades per observa i assegurar uns resultats repetitius i fiables.

Finalment es varen fer una prova per estudiar l'efecte d'un contaminant de la membrana (Hg^{+2}) vers l'elèctrode.

4.5.2. Resposta dels elèctrodes de marro de cafè a Cr(VI).

Es varen agafar 10 ml de medi HCl amb pipeta aforada i es varen addicionar en el vas encamisat. Es va introduir l'imant i seguidament es va tapar el vas amb la tapa de porexpan.

Es van seleccionar els elèctrodes adequats a la prova que es volgués fer. Conjuntament amb l'elèctrode de referència es varen connectar a la caixa de connexions o en el potenciometre, en el cas de l'elèctrode de referència, i finalment es varen submergir en el vas encamisat on es trobava el medi.

Es va posar en marxa l'agitador i el potenciometre en mode continu i mesura en mV. Es va esperar el temps adequat, aproximadament 20 minuts, per dur a terme un període d'estabilitat. Si els elèctrodes presentaven com a màxim una variació de ± 1 mV després del període d'estabilitat, ja podíem anotar el potencial inicial dels diferents elèctrodes connectats.

Seguidament vàrem canviar el potenciometre a mode estabilitat i es va procedir a les addicions de crom (VI).

Per tal d'obtenir una corba de calibració complerta i logarítmica es varen fer 12 addicions de diferent quantitat i concentració crom (VI).

Primerament es varen afegir 6 addicions de crom (VI) de concentració 0,01M en l'ordre de 25 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 250 μ L, 500 μ L, 1000 μ L, seguidament es vàren addicionar 6 quantitats més de crom(VI) 0,1M de igual forma que anteriorment (25 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 250 μ L, 500 μ L, 1000 μ L) . Aquest procés es va dur a terme amb les micropipetes de 10-100 μ L i 100-1000 μ L .

Després de cada addició vàrem anotar els potencials obtinguts per a cada elèctrode. Cada dues addicions es mesurava el pH de la dissolució per tal de comprovar que seguís constant. Aquesta mesura es duia a terme analitzant la solució amb un pH-metre extern al muntatge.

4.5.3. Selectivitat dels elèctrodes construïts.

Aquest estudi de selectivitat ha estat realitzat amb membranes d'una concentració del 10% de marro de cafè, medi HCl i solucions de crom (VI) 0,01M i 0,1M a pH=1.

Per a la realització d'aquest estudi de selectivitat es va seguir la mateixa metodologia per a cada ió (Cr(VI), Hg(II), I⁻).

Es varen agafar 10 ml de medi HCl pH=1 amb pipeta aforada i es varen addicionar en el vas encamisat. Es va introduir l'imant i seguidament es va tancar el vas amb el tap de suro.

Es van seleccionar dos elèctrode amb membrana 10% i conjuntament amb l'elèctrode de referència es varen connectar.

Es va posar en marxa l'agitador i el potenciometre en mode continu i es va esperar el temps adequat, aproximadament 20 minuts per dur a terme un període d'estabilitat de les mesures.

Seguidament vàrem canviar el potenciometre a mode estabilitat i es va procedir a les addicions de mostra a estudiar.

Es varen fer 6 addicions per a cada ió a analitzar, de concentració 0,01M i en l'ordre de 25µL, 50µL, 100µL, 250µL, 500µL, 1000µL. De cada addició es varen anotar els potencials detectats pels elèctrodes construïts.

Cada dues addicions miràvem el pH de la dissolució per tal de comprovar que romangués constant.

4.5.4. Espectroscopia d'infraroig.

Es va fer un anàlisi espectroscòpic per cada una de les mostres següents;

- Mostra 1 (M+HCl) : Marro de cafè dissolt amb HCl a pH 1.
- Mostra 2 (M): Marro de cafè sense cap tractament.
- Mostra 3 (M-Cr(VI)): Marro de cafè 45µm dissolt amb una solució de Cr(VI) a pH=1.

Per la mostra 1 es van dissoldre 15mL de dissolució d'HCl a pH=1 amb 0,1g de marro i es va posar a barrejar a l'agitador, transcorreguts 2-3 min aproximadament es va filtrar la barreja. El sòlid recollit en el paper de filtre es va posar a l'estufa durant 24h.

La mostra 3 es va preparar exactament igual que l'anterior però canviant la dissolució de HCl per una dissolució de Cr(VI) a pH=1.

Finalitzats els processos de preparació de mostres es va procedir a l'anàlisi amb l'aparell d'infraroig. Es va utilitzar un Infraroig per transformada de Fourier Mattson Satellite with MKII golden gate reflection ATR system.

Les dades obtingudes en l'espectroscopis d'infraroig es varen transportar a un arxiu d'excel i seguidament varen ser tractades.

5. RESULTATS.

5.1.1. Resposta dels elèctrodes a diferents ions metàl·lics i anions.

En aquesta prova es mostren les respostes potencials que es van obtenir dels elèctrodes construïts a diferents espècies iòniques.

Es van realitzar les proves amb elèctrodes amb una 10% de marro de cafè a la membrana i elèctrodes blanc (sense marro de cafè a la membrana).

5.1.1.1.Solucions metàl·liques:

A les taules següents es mostren els resultats obtinguts pels elèctrodes estudiats vers addicions de solucions metàl·liques.

Elèctrodes: E1B (0%) i E1M (10%)

	Blanc (0%)		10 %	
	Senyal (mV)	ΔE (mV)	Senyal (mV)	ΔE (mV)
Medi (HCl pH=2)	6		186	
Fe ²⁺	5	-1	186	0
Al ³⁺	5	0	186	0
Cd ²⁺	5	0	186	0
Cu ²⁺	5	0	186	0
Co ²⁺	5	0	186	0
Ni ²⁺	5	0	186	0
Zn ²⁺	5	0	186	0
Pb ²⁺	6	1	187	1
Cs ¹⁺	6	0	187	0
Ba ²⁺	6	0	187	0
Cr ³⁺	8	2	188	1
Ca ²⁺	6	0	187	0
Mg ²⁺	7	1	187	0
K ¹⁺	8	1	187	0
Na ¹⁺	8	0	187	0

Cr(VI)	8	0	-140	-327
As(V)	13	5	-64	76
Hg ⁺²	-15	-28	NE	-

NE = No estable

Taula 1. Taula de potencials obtinguts en el 1r experiment amb mostres metàl·liques.

Les dues primeres columnes de la taula 1, ens mostren les respostes de l'elèctrode blanc. Si observem els valors de l'increment de potencial podem veure que l'elèctrode blanc té resposta pel mercuri.

En el cas de l'elèctrode 10%, les dues últimes columnes de la taula 1, veiem que respon als cations Cr(VI) i As(VI). En el cas del catió mercuri, l'elèctrode no va donar resposta estable.

Si comparem per cada catió les respostes dels dos elèctrodes, podem veure que les senyals donades pel blanc són inferiors que les del elèctrode 10%.

Cada dues addicions es va mesurar el pH de la solució d'estudi, aquest es va mantenir constant durant tot l'experiment. Aquesta comprovació era important ja que un canvi de pH podia suposar canvis de potencial i comportament diferent de l'elèctrode.

En el següent experiment, es va utilitzar un nou elèctrode i es va variar l'ordre de les addicions ja que el mercuri podia haver contaminat les solucions i la membrana.

Elèctrodes: E2B (0%) i E2M (10%).

	Blanc (0%)		10%	
	Senyal (mV)	ΔE (mV)	Senyal (mV)	ΔE (mV)
Medi (HCl pH=2)	264		-41	
As(V)	263	-1	-40	1
Na ⁺¹	263	0	-41	-1
K ¹⁺	263	0	-41	0
Mg ²⁺	262	-1	-41	0
Ca ²⁺	262	0	-41	0
Ba ²⁺	261	-1	-36	5
Cs ¹⁺	261	0	-33	3
Pb ²⁺	260	-1	-31	2

Zn ²⁺	260	0	-31	0
Ni ²⁺	259	-1	-31	0
Co ²⁺	259	0	-31	0
Cu ²⁺	259	0	-26	5
Cr(VI)	243	-16	-35	-9
Cd ²⁺	244	1	-36	-1
Al ³⁺	244	0	-36	0
Cr ⁺³	246	2	-38	-2
Fe ²⁺	244	0	-33	3
Hg ⁺²	245	1	-62	-29

Taula 2. Taula de potencials obtinguts en el 2n experiment amb mostres metàl·liques.

Com podem veure en la taula 2, hi ha hagut una resposta de l'elèctrode blanc pel ió metàl·lic Cr(VI), i dues respostes per l'elèctrode 10%, una a Cr(VI) i l'altre a Hg⁺².

Pel que fa al Cr(VI) la resposta del blanc ha sigut major que la de l'elèctrode 10%. En aquest cas no es justifica la presència de marro de cafè a la membrana, per tan haurem de analitzar la resposta en els altres experiments.

A diferència dels resultats de la taula 1, no s'ha observat resposta per l' As(VI) però si s'ha vist resposta estable del Hg⁺².

En aquest experiment, com a l'anterior, s'ha deixat el mercuri com a última addició per tal d'evitar contaminació.

Elèctrodes utilitzats: E3B (0%) i E3M (10%).

	Blanc (0%)		10 %	
	Senyal (mV)	ΔE (mV)	Senyal (mV)	ΔE (mV)
Medi (HCl pH=2)	-39		287	
Mg ²⁺	-39	0	286	-1
Cr ⁺³	-41	-2	287	1
Ca ²⁺	-40	-1	284	-2
Ba ²⁺	-39	1	283	-1
Cs ¹⁺	-39	0	282	-1
Pb ²⁺	-39	0	282	0
Zn ²⁺	-38	1	280	-2

Fe ²⁺	-39	-1	280	0
Al ³⁺	-39	0	280	0
Cd ²⁺	-39	0	279	-1
Cu ²⁺	-39	0	279	0
Co ²⁺	-39	0	278	-1
Ni ²⁺	-39	0	278	0
Cr(VI)	-53	-14	255	-23
As(V)	-52	1	255	0
Hg ⁺²	-79	-27	235	-20
K ¹⁺	-81	-2	230	-5
Na ⁺¹	-83	-2	233	3

Taula 3. Taula de potencials obtinguts en el 3r experiment amb mostres metàliques.

Si observem les dues primeres columnes de la taula 3, veiem que l'elèctrode del blanc ha donat resposta al Cr(VI) i al Hg⁺².

L'elèctrode amb membrana 10%, com en el cas del blanc, també dóna resposta al Cr(VI) i al Hg⁺². No s'ha obtingut senyal per l'arsènic, tot i ser addicionat entre el crom i el mercuri com a la taula 1.

L'addició de mercuri s'ha col·locat a l'antepenúltima posició. Els senyals posteriors a aquest catió (K¹⁺ i Na⁺¹) han tingut una lleugera resposta. Com podem veure en les taules 1 i 2 el potassi i el sodi no mostraven resposta a l'elèctrode, per tan aquest fenomen pot ser degut a un efecte contaminant del mercuri.

Si comparem els dos elèctrodes veiem que pel Cr(VI) el blanc dóna resposta menor, però en el cas del mercuri és comporta al revés.

Elèctrodes utilitzats: E4B (0%) i E4M (10%).

	Blanc (0%)		10 %	
	Senyal (mV)	ΔE (mV)	Senyal (mV)	ΔE (mV)
Medi (HCl pH=2)	-80		300	
Cd ²⁺	-80	0	298	-2
Fe ²⁺	-79	1	297	-1
Cu ²⁺	-79	0	296	-1
Cs ¹⁺	-79	0	296	0
Ca ²⁺	-80	-1	294	-2

Na ⁺¹	-80	0	294	0
Mg ²⁺	-80	0	293	-1
Cr ⁺³	-79	1	291	-2
As(V)	-81	-1	293	0
Pb ²⁺	-81	0	293	0
Zn ²⁺	-81	0	292	-1
Al ³⁺	-82	-1	291	-1
Ni ²⁺	-82	0	290	-1
Co ²⁺	-82	0	290	0
K ¹⁺	-79	3	289	-1
Ba ²⁺	-80	-1	288	-1
Cr(VI)	-90	-10	265	-23
Hg ⁺²	-110	-20	242	-23

Taula 4. Taula de potencials obtinguts en el 4t experiment amb mostres metàl·liques.

En els resultats anteriors veiem que tan per l'elèctrode blanc com el 10%, hi han hagut les respostes del Cr(VI) i Hg⁺².

Les respostes de l'elèctrode del 10% han sigut superiors a les del blanc, tan pel crom com pel mercuri.

Per seguretat s'ha tornat a situar el mercuri com a última addició de l'experiment, ja que s'ha vist que pot afectar a les solucions posteriors.

5.1.1.2. Solucions aniòniques:

A les taules següents es mostren els resultats obtinguts pels elèctrodes construïts vers addicions de solucions aniòniques.

Elèctrodes utilitzats: E1B (0%) i E1M (10%).

	Blanc (0%)		10 %	
	Senyal (mV)	ΔE (mV)	Senyal (mV)	ΔE (mV)
Medi (HCl pH=2)	-19		273	
Br ⁻	-18	1	270	-3
SO ₄ ²⁻	-18	0	269	-1
NO ₂ ⁻	-16	2	268	-1

ClO_4^-	-18	-2	247	-21
HCO_3^-	-17	1	248	1
NO_3^-	-16	1	248	0
SCN^-	-17	-1	235	-13
CH_3COO^-	-18	-1	235	0
I^-	-52	-34	102	-133
H_2PO_4^-	-54	-2	99	-3
F^-	-53	1	97	-2

Taula 5. Taula de potencials obtinguts en el 1r experiment amb mostres anioniques.

En les dues primeres columnes, de la taula 5, podem veure els canvis potencials de l'elèctrode blanc per a diferents anions. De tots els valors, només veiem una resposta de l'elèctrode pel ió I^- .

Si mirem l'elèctrode del 10%, dona resposta a tres anions; ClO_4^- , SCN^- , I^- .

Si comparem les respostes dels dos elèctrodes, veiem que la resposta del blanc és inferior a la del 10% de marro de cafè.

Sabem que el iodur és un possible contaminant de la membrana [15]. En el nostre cas, podem veure que les mostres analitzades posteriorment a aquest (H_2PO_4^- i F^-) mostren una petita variació de potencial, a més a més s'ha obtingut un alt valor de variació de potencial.

És important destacar que els nitrats i els sulfurs no mostren canvi de potencial en cap dels dos casos. Aquests anions són molt comuns de trobar en solucions d'aigües contaminades i per tant és positiu que no mostrin resposta als elèctrodes.

Elèctrodes utilitzats: E2B (0%) i E2M (10%).

	Blanc (0%)		10 %	
	Senyal (mV)	ΔE (mV)	Senyal (mV)	ΔE (mV)
Medi (HCl pH=2)	19		283	
NO_3^-	23	4	280	-3
NO_2^-	25	2	278	-2
F^-	25	0	278	0
CH_3COO^-	25	0	277	-1
HCO_3^-	27	2	276	-1
H_2PO_4^-	29	2	275	-1

SO ₄ ²⁻	29	0	275	0
Br ⁻	32	3	273	-2
SCN ⁻	29	-3	248	-25
ClO ₄ ⁻	26	-3	238	-10
I ⁻	-9	-35	157	-81

Taula 6. Taula de potencials obtinguts en el 2n experiment amb mostres anioniques.

En la taula 6 podem veure que existeix una resposta potenciomètrica per part de l'elèctrode del blanc al ió I⁻, i tres respostes als anions ClO₄⁻, SCN⁻ i I⁻ per part de l'elèctrode del 10% de marro de cafè. En tots els casos, la resposta dels elèctrodes del 10% és superior a la del blanc.

Com podem veure, els ions H₂PO₄⁻ i F⁻, han donat un increment de potencial menor que a la taula 5, per aquest motiu matisem que el iodur és un possible contaminant de la membrana.

Elèctrodes utilitzats: E3B (0%) i E3M (10%).

	Blanc (0%)		10 %	
	Senyal (mV)	ΔE (mV)	Senyal (mV)	ΔE (mV)
Medi (HCl pH=2)	41		282	
SO ₄ ²⁻	42	1	279	-3
F ⁻	45	3	279	0
Br ⁻	47	2	276	-3
NO ₂ ⁻	49	2	273	-3
NO ₃ ⁻	51	2	271	-2
HCO ₃ ⁻	53	2	270	-1
H ₂ PO ₄ ⁻	53	0	269	-1
ClO ₄ ⁻	45	-8	242	-27
I ⁻	-21	-66	106	-136
SCN ⁻	-55	-34	104	-2
CH ₃ COO ⁻	-58	-3	102	-2

Taula 7. Taula de potencials obtinguts en el 3r experiment amb mostres anioniques.

En la columna ΔE de l'elèctrode del blanc, s'observa que existeixen tres anions amb resposta; ClO_4^- , SCN^- , I^- . Si mirem la mateixa columna en el cas de l'elèctrode 10% si troben només dues respostes; ClO_4^- i I^- .

Si comparem els dos elèctrodes, els anions ClO_4^- i I^- tenen una resposta més baixa per l'elèctrode blanc, contrari en el cas del SCN^- que no es detectat en l'elèctrode 10%. Aquesta contradicció pot ser deguda a una contaminació de la membrana per part del iòd, ja que ha estat addicionat abans que l'espècie de SCN^- .

5.1.1.3. Efecte del mercuri en la resposta dels elèctrodes:

S'ha vist en les darreres proves que el mercuri pot afectar la resposta de l'elèctrode, per tant és important fer-ne un estudi a part.

En la següent taula es mostra el canvi de potencial del Cr(VI) obtingut en un elèctrode del 10% després de addicionar un seguit de solucions de mercuri.

	ECHg (10 %)	
	Senyal (mV)	ΔE (mV)
Medi (HCl pH=2)	293	
Cr(VI)	274	-19
Hg ²⁺	254	-20
Cr(VI)	249	-5
Hg ²⁺	243	-6
Cr(VI)	240	-3
Hg ²⁺	236	-4
Cr(VI)	233	-3
Hg ²⁺	233	0
Cr(VI)	234	1
Hg ²⁺	233	-1
Cr(VI)	233	0
Hg ²⁺	233	0
Cr(VI)	233	0
Hg ²⁺	233	0

Taula 1. Taula de potencials obtinguts per addicions de Cr(VI) i Hg²⁺ consecutives.

Com podem veure a la taula 8, els valors de variació de potencial del Cr(VI) han disminuït a mesura que s'afegia Hg²⁺ a la solució d'assaig.

Aquest fet ens afirma que la presència de mercuri en una solució perjudica la resposta dels elèctrodes i causa valors erronis.

5.1.1.4. Discussió final.

Si avaluem tots els experiments duts a terme, podem dir que els elèctrodes donen resposta als ions; Cr(VI), Hg^{+2} , ClO_4^- , SCN^- i I^- .

D'aquests ions, n'estudiarem amb detall el Cr(VI), ja que no existeixen elèctrodes comercials per la detecció d'aquest. A més a més, ja sabem d'estudis anteriors que alguns residus vegetals poden adsorbir el Cr(VI).

S'ha observat també que el mercuri i el iodur són ions que poden afectar als nostres estudis posteriors, ja que contaminen la solució i fan que la membrana de l'elèctrode no tingui una bona resposta. Per aquest motiu seran estudiats en experiments posteriors com a ions interferents de l'elèctrode.

Una altra conclusió extreta en aquestes proves és la importància que té el marro de cafè en les membranes. Com podem veure en la majoria dels experiments, la diferència de potencial produïda pel blanc és menor que la dels elèctrodes amb marro de cafè. Això significa que la membrana del blanc no produeix canvi potencial significatiu i per tant el marro de cafè és el responsable que l'elèctrode doni resposta.

Finalment, si comparem tots els experiments, els elèctrodes han tingut una bona repetibilitat. Exceptuant algunes anomalies, justificades en cada cas, les conclusions finals extretes s'han pogut observar en totes les proves.

5.1.2. Estudi de la resposta dels elèctrodes de marro de cafè a Cr(VI).

Seguidament es presentaran diferents apartats d'estudi de la resposta dels elèctrodes a Cr(VI). Tots aquests apartats segueixen la mateixa metodologia explicada en l'apartat 4.5.2 de la part experimental.

5.1.2.1. Resposta dels elèctrodes a diferents pH.

En aquest apartat es va estudiar com el pH del medi afectava a la resposta dels elèctrodes amb diferent contingut de marro de cafè a la membrana. Seguidament es presenten els resultats per a cada pH inicial estudiat.

5.1.2.1.1. pH inicial 1:

En la taula 1 es mostren alguns exemples de les rectes de calibrat obtingudes amb elèctrodes de diferents continguts de marro de cafè a la membrana.

També es mostra la linealitat i els límits de detecció gràfics i pràctics.

Elèctrodes	% marro en membrana	Recta de calibrat	Linealitat r^2	LIRL (M)	LPD (M)
E211	2%	$y = -21,008x + 95,201$	0,978	1,47E-04	9,72E-05
E212		$y = -24,712x + 91,414$	0,956	1,47E-04	5,22E-05
E214		$y = -19,504x + 116,04$	0,985	1,47E-04	8,90E+05
E215		$y = -29,307x + 96,067$	0,978	2,49E-05	3,90E-05
E1011	10%	$y = -21,084x + 157,13$	0,980	1,47E-04	3,94E-05
E1011		$y = -24,694x + 175,92$	0,975	7,44E-05	5,56E-05
E1012		$y = -23,120x + 175,56$	0,995	1,47E-04	4,53E-05
E1016		$y = -23,737x + 176,44$	0,991	7,44E-05	2,00E-05
E2011	20%	$y = -19,384x + 136,44$	0,959	1,47E-04	3,97E-05
E2018		$y = -15,550x + 168,46$	0,992	1,47E-04	9,31E-06
E2015		$y = -13,624x + 190,42$	0,943	1,47E-04	1,93E-05
E2019		$y = -21,546x + 92,940$	0,979	1,47E-04	1,63E-05

Taula 1. Resultats obtinguts a pH 1 inicial i elèctrodes amb membranes 2, 10 i 20% de marro de cafè.

A la taula es pot veure que en el cos dels elèctrodes amb 2% de marro de cafè a la membrana s'obtenen rectes de calibrat amb una elevada linealitat, però amb pendents molt diversos.

En el cos de la membrana del 10% en la majoria dels casos els pendents són molt similars. A més a més, aquests elèctrodes també tenen una elevada linealitat.

Respecte els elèctrodes amb un 20% de marro de cafè a la membrana, podem veure presentats pendents molt diversos però amb bona linealitat.

A les dues últimes columnes observem els límits de detecció lineals. Els límits inferiors de resposta lineal es troben tots dins un rang de 10^{-05} - 10^{-04} M, els límits pràctics es troben al voltant de 10^{-05} M.

És important destacar que el pH es va mantenir constant durant tots els assajos. Aquesta comprovació era requerida ja que un canvi de pH podia suposar canvis de potencial i comportament diferent dels elèctrodes.

5.1.2.1.2. pH inicial 2:

A la taula següent es mostren exemples de rectes de calibrat obtingudes a un pH inicial de 2 i amb elèctrodes que corresponen a diferents continguts de marro a la membrana.

També es mostra la linealitat i els límits de detecció gràfics i pràctics.

Elèctrodes	% marro membrana	Recta de calibrat	Linealitat r^2	LIRL (M)	LPD (M)
E222	2%	$y = -13,486x + 150,05$	0,964	6,86E-04	2,48E-04
E221		$y = -24,518x + 123,12$	0,903	1,26E-03	1,11E-03
E229		$y = -7,5309x + 149,06$	0,912	3,36E-04	1,19E-03
E228		$y = -8,5136x + 193,39$	0,990	3,36E-04	2,15E-03
E1021	10%	$y = -20,542x + 179,08$	0,980	1,47E-04	5,07E-05
E1021		$y = -19,885x + 170,70$	0,988	3,36E-04	8,28E-05
E1022		$y = -15,550x + 181,46$	0,983	3,36E-04	2,17E-05
E1024		$y = -13,394x + 183,15$	0,984	3,36E-04	1,43E-05
E2021	20%	$y = -8,123x + 152,30$	0,870	2,49E-05	9,43E-05
E2023		$y = -5,626x + 167,30$	0,499	2,49E-05	1,80E-05
E2022		$y = -6,038x + 239,87$	0,824	2,49E-05	4,70E-05
E2026		$y = -6,630x + 233,86$	0,923	2,49E-05	1,62E-04

Taula 2. Resultats obtinguts a pH 2 inicial i elèctrodes amb membranes 2, 10 i 20% de marro de cafè.

A la taula anterior es pot veure que els cossos dels elèctrodes amb membrana de 2% tenen pendents poc repetitius, tot i això tenen una linealitat per sobre de 0.9.

Les membranes del 10% ens presenten rectes de calibrat més similars que en el cas del pH 1, tot i així es mostra una lleugera diversitat. En aquests cas, les linealitat obtingudes són elevades.

Els elèctrodes amb membrana 20% han mostrat respostes amb molt baix pendent. A més a s'han obtingut linealitats inferiors a 0.9, excepte a l'elèctrode E2026.

Si es comparen les columnes de LIRL i LPD, veiem que els valors es mouen entre un ampli interval de 10^{-05} - 10^{-03} M.

5.1.2.1.3. pH inicial 3:

A la taula 3 es mostren algunes de les rectes obtingudes en l'estudi a pH inicial 3. Els elèctrodes d'estudi contenen diferents concentracions de marro de cafè a la membrana.

A part de les rectes de calibrat, també es mostra la seva linealitat i els límits de detecció LIRL i LPD.

Elèctrodes	% marro membrana	Recta de calibrat	Linealitat r^2	LIRL (M)	LPD (M)
E231	2%	$y = 0,5091x + 213,52$	0,025	---	7,45E-51
E232		$y = 3,5289x + 230,94$	0,296	---	6,30E-09
E232		$y = 4,557x + 198,94$	0,252	---	1,16E-04
E233		$y = 5,7623x + 217,36$	0,641	---	1,62E-06
E1035	10%	$y = 3,192x + 173,16$	0,810	---	1,47E-50
E1036		$y = 1,8325x + 179,32$	0,458	---	1,26E-08
E1038		$y = 4,8829x + 201,51$	0,850	---	2,31E-04
E1032		$y = 1,0622x + 197,53$	0,006	---	3,26E-06
E2032	20%	$y = 17,286x + 246,52$	0,178	---	2,51E-05
E2033		$y = 35,961x + 295,6$	0,476	---	6,47E-06
E2031		No estable	---	---	---
E2034		No estable	---	---	---

Taula 3. Resultats obtinguts a pH 3 inicial i elèctrodes amb membranes 2, 10 i 20% de marro de cafè.

A les primeres files de la taula 3 podem observar la resposta de les membranes del 2%. Aquestes membranes ens mostren pendents molt baixos i amb una baixa linealitat.

Respecte els cossos dels elèctrodes amb membrana 10% podem veure que seguim amb pendents molt baixos i no lineals.

A la part corresponent a les membranes del 20%, s'observa que hi ha hagut dos elèctrodes (E2031, E2034) que han presentat una resposta inestable i per tant s'ha abandonat el seu estudi. Pel que fa als altres dos elèctrodes amb membrana 20% de marro, podem observar que han presentat uns pendents molt diversos i amb molta baixa linealitat.

No s'han pogut obtenir els límits de detecció inferiors de resposta lineal, degut a l'obtenció de rectes amb baixa linealitat. Respecte els LPD podem observar uns valors molt diversos uns als altres que en alguns casos no corresponen a al realitat.

5.1.2.1.4. pH inicial 4:

A la taula 4 es presenten alguns dels resultats obtinguts per elèctrodes amb membranes de diferent percentatge de marro de cafè a un pH inicial de 4. Com en els casos anteriors, es mostren les rectes de calibrat, la seva linealitat i els límits de detecció LIRL i LPD.

Elèctrodes	% marro membrana	Recta de calibrat	Linealitat r^2	LIRL (M)	LPD (M)
E242	2%	$y = 15,677x + 163,69$	0,912	2,49E-05	5,57E-05
E243		$y = 5,9104x + 115,72$	0,127	---	9,7E-05
E246		$y = 23,778x + 207,55$	0,718	---	7,9E-05
E241		No estable	---	---	---
E1042	10%	$y = 13,369x + 173,07$	0,862	---	1,14E-05
E1042		$y = 14,701x + 167,45$	0,884	---	2,58E-05
E1043		$y = 11,064x + 161,13$	0,437	---	0,000126
E1044		$y = 16,598x + 182,2$	0,302	---	5,58E-06
E2041	20%	$y = -38,991x - 23,753$	0,834	---	1,36E-04
E2044		$y = 3,455x + 92,187$	0,035	---	2,62E+03
E2042		No estable	---	---	---
E2045		No estable	---	---	---

Taula 4. Resultats obtinguts a pH 4 inicial i elèctrodes amb membranes 2, 10 i 20% de marro de cafè.

A la taula anterior es pot observar que les membranes amb un 2% de marro de cafè tenen pendents i linealitats molt diverses. A més a més, en alguns casos, com és el

cas de l'elèctrode E241, podem observar que no ens han donat senyal estable i per tant no s'ha pogut finalitzar el seu estudi.

Els cossos dels elèctrodes amb membrana 10% tenen pendents força similars, però tot i així la seva linealitat no és gaire bona, inferior a 0,9.

Respecte les membranes del 20%, podem observar pendents molt diversos i linealitats gens bones. A part, podem veure que alguns elèctrodes, com és el cas dels E2042 i E2045, han presentat una resposta no estable a les addicions de Cr(VI).

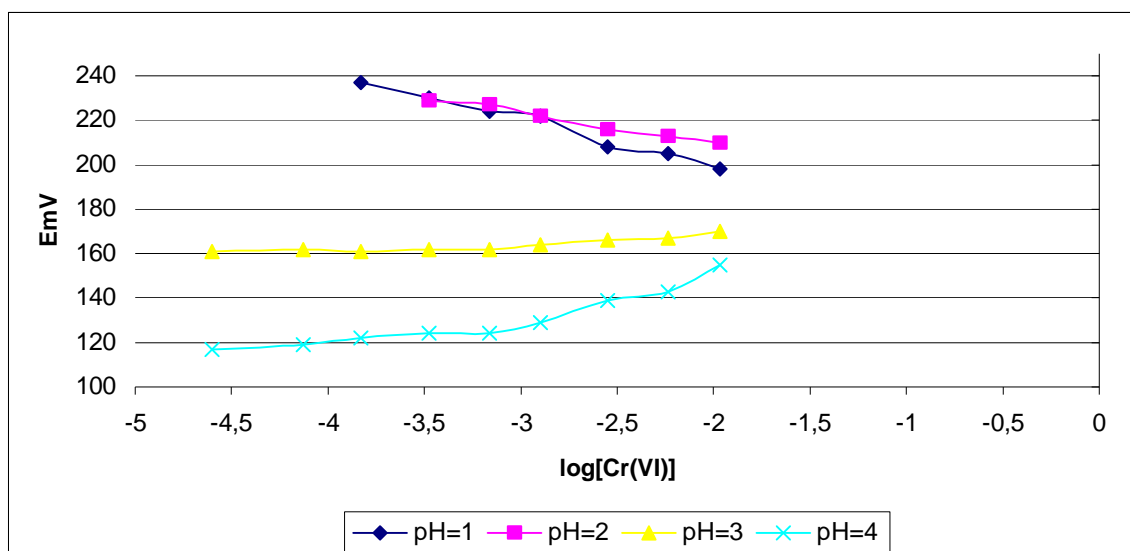
A la columna dels LIRL només es mostra un valor, ja que és l'únic elèctrode amb un rang de linealitat suficient ampli per determinar aquesta concentració.

Finalment es pot observar també que els valors presentats de LPD són molt diversos en tots els casos.

5.1.2.1.5. Discussió dels resultats.

Per tal d'agrupar les observacions extretes en l'estudi de la resposta dels elèctrodes a diferents pH, es presentarà un gràfic amb una de les rectes més representatives en cada cas i una taula amb els valors de les diferents rectes de calibrat.

En aquest cas es presentaran únicament les respostes a la membrana del 10%, ja que són les que han donat rectes de calibrat amb una elevada linealitat.



Gràfic1. Rectes de calibrat de Cr(VI) per diferents pH inicials i membrana 10%.

Elèctrode	Membrana	pH inicial	Pendent	Linealitat
E1011	10%	1	$y = -21,084x + 157,13$	0,980
E1024	10%	2	$y = -13,394x + 183,15$	0,984
E1035	10%	3	$y = 3,192x + 173,16$	0,810
E1042	10%	4	$y = 13,369x + 173,07$	0,862

Taula 5. Rectes de calibrat i linealitats obtingudes d'elèctrodes amb membrana 10% i pH 1, 2, 3, 4.

En el gràfic 1 es pot observar dos grups de rectes; les que disminueixen el potencial en funció de l'augment de concentració de crom (pH=1 i 2), i les que augmenten el potencial en funció d'un increment de concentració (pH=3 i 4). Aquesta tendència de les rectes es pot constatar amb la taula 5, on es mostra un signe positiu o negatiu del pendent.

Pel que fa als pH 3 i 4, podem veure, tant en el gràfic com a la taula, que presenten una linealitat baixa i el pH 3 mostra també un pendent molt baix. Com ja s'ha dit anteriorment, per aquests pH inicials s'han obtingut resultats molt diversos i varies proves no finalitzades degut a la no estabilització de l'elèctrode.

Per aquests motius, podríem dir que a condicions de pH 3 i 4 els elèctrodes construïts no tenen una bona resposta.

Si comparem el pH inicial 1 i 2 s'observen algunes diferències sobre el comportament dels elèctrodes, per exemple s'ha observat que existeixen més canvis de potencial a les solucions a pH 1. A més a més, de totes les proves realitzades a pH 1 es poden observar resultats més repetitius i amb menys diversitat de pendents. De totes maneres, considerem els dos pH de solució adequats per a continuar l'estudi de la detecció del Cr(VI) ja que s'han obtingut varis resultats similars i repetitius.

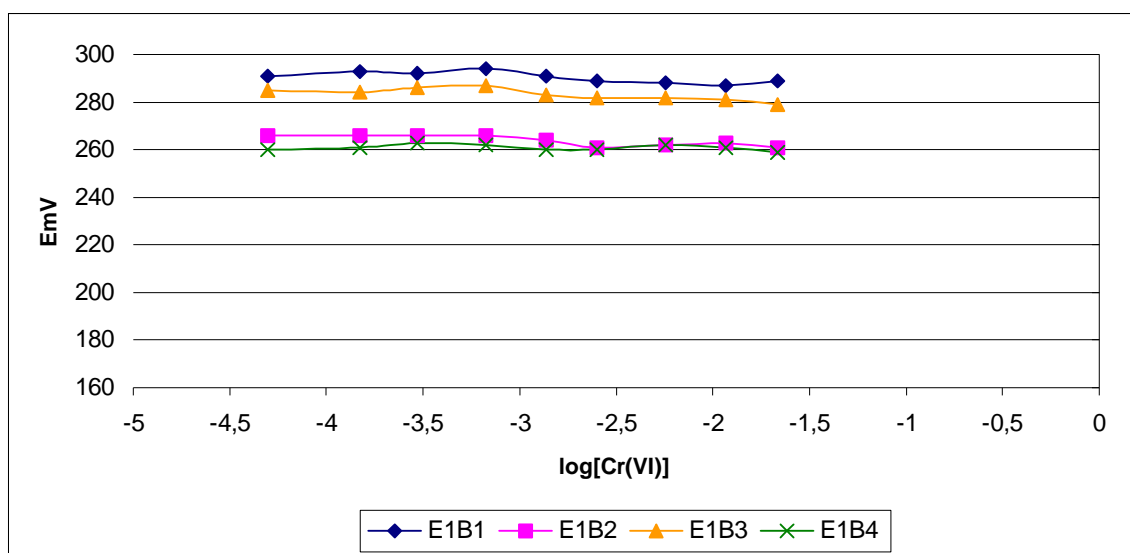
5.1.2.2. Resposta dels elèctrodes blanc:

Aquest estudi es va dur a terme amb elèctrodes sense contingut de marro de cafè en la membrana (blanc) per tal d'observar la resposta que donaven al Cr(VI) i compararla amb la resposta dels elèctrodes que contenen marro de cafè a la membrana.

Es varen realitzar diferents proves a pH=1 i pH=2, ja que aquests van ser els pH determinats com els més adequats per a la detecció del Cr(VI) en l'apartat anterior.

5.1.2.2.1. pH inicial 1

En el gràfic i la taula següent, es pot observar la resposta que tenen 4 elèctrodes blanc en front les addicions de Cr(VI) i a un pH inicial de 1.



Gràfic 1. Rectes de calibració obtingudes d'elèctrodes blanc a pH inicial 1.

Elèctrode	Membrana	pH inicial	Pendent	Linealitat
E1B1	0%	1	$y = -1,947x + 284,2$	0,538
E1B2	0%	1	$y = -2,126x + 257,07$	0,730
E1B3	0%	1	$y = -2,315x + 275,8$	0,652
E1B4	0%	1	$y = -0,365x + 259,72$	0,064

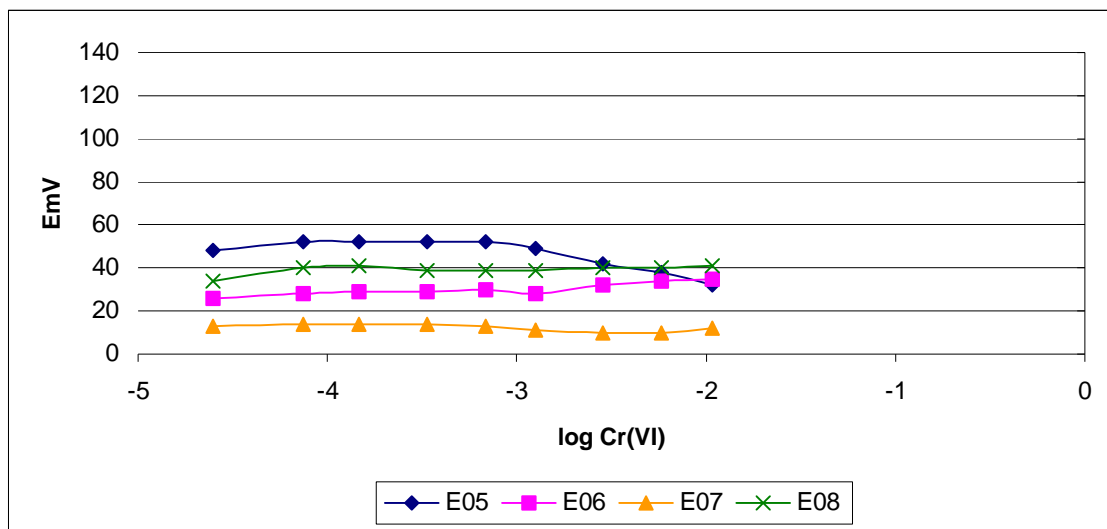
Taula 1. Rectes de calibrat obtingudes dels elèctrodes blanc a pH inicial 1.

Tal i com s'observa en el gràfic 1, les respostes obtingudes pels elèctrodes blanc són gairebé nul·les als canvis de concentració de Cr(VI). Aquest fet es pot veure també a la taula 1, on es mostren uns pendents i unes linealitats baixes.

Per aquest motiu, es pot dir que els elèctrodes a condicions de pH1 i sense marro de cafè a la membrana no donen senyal al Cr(VI).

- 5.1.2.2.2. pH inicial 2

En aquest apartat es presenten 4 rectes de calibrat obtingudes per elèctrodes sense marro de cafè a la membrana i a un pH inicial de 2.



Gràfic 2. Rectes de calibració obtingudes d'elèctrodes blanc a pH inicial 2.

Elèctrode	Membrana	pH inicial	Pendent	Linealitat
E2B1	0%	2	$y = -6,4184x + 25,761$	0,598
E2B2	0%	2	$y = 3,0458x + 39,874$	0,821
E2B3	0%	2	$y = -1,3626x + 7,966$	0,529
E2B4	0%	2	$y = 1,4212x + 43,778$	0,356

Taula 2. Rectes de calibrat obtingudes dels elèctrodes blanc a pH inicial 2.

Com es pot observar en el gràfic anterior i la taula corresponent, obtenim una variació de senyal gairebé insignificant en vers un augment de concentració de Cr(VI).

5.1.2.2.3. Discussió final.

Tal com hem mostrat, tan a pH=1 com a pH=2, els elèctrodes sense marro de cafè a la membrana no donen variació de potencial al realitzar una calibració amb Cr(VI). Aquest fenomen és important de destacar ja que ens corrobora el fet que el marro de

café a l'interior de la membrana de PVC és el responsable dels canvis potencials observats.

Aquest fenomen es va intuir anteriorment a l'estudi de la resposta dels elèctrodes a diferents solucions metàl·liques i aniòniques, on es va observar que els elèctrodes blanc donaven senyal menor que els elèctrodes amb membrana 10%.

Per aquest motiu, es va aprofundir en l'estudi del contingut de marro de café a la membrana a pH=1 i pH=2.

5.1.2.3. Resposta dels elèctrodes amb diferents concentracions de marro de café a la membrana.

En aquest apartat es va estudiar quina era la concentració de marro de café a la membrana que donava millor resposta al metall Cr(VI). Les concentracions de marro de café en la membrana estudiades varen ser del 2%, 10% i 20%.

Es presentaran els resultats obtinguts a pH 1 i pH 2, ja que s'ha vist anteriorment que en aquestes condicions els elèctrodes tenien les millors respostes.

5.1.2.3.1. pH inicial 1

5.1.2.3.1.1. Membranes del 2% en marro de café.:

En aquest apartat es presenten alguns exemples de les rectes de calibrat obtingudes per cossos d'elèctrodes amb un 2% de marro de café a la membrana i un pH inicial de 1. A més a més, es presenten els límits de detecció LIRL i LPD corresponents a les rectes.

Elèctrodes	Recta de calibrat	Linealitat r^2	LIRL (M)	LPD (M)
E211	$y = -21,008x + 95,201$	0,978	1,47E-04	9,72E-05
E212	$y = -24,712x + 91,414$	0,956	1,47E-04	5,22E-05
E215	$y = -13,538x + 185,240$	0,916	1,47E-04	1,61E-05
E215	$y = -29,307x + 96,067$	0,978	2,49E-05	3,90E-05
E214	$y = -19,504x + 116,040$	0,985	2,49E-05	2,17E-05
E213	$y = -47,858x + 51,382$	0,530	2,49E-05	1,48E-02

Taula 1. Taula de les rectes de calibrat obtingudes amb membranes 2%.

A la taula 1 s'observa que la majoria de rectes de calibrat presenten bona linealitat però amb pendents diversos. Aquest fet es pot observar, per exemple, amb la resposta que obtenim dels elèctrodes E215 i E213, que tenen pendents molt diversos als altres i en el cas de

l'elèctrode E213 molt baixa linealitat. Considerem que aquests dos elèctrodes mostren resultats poc representatius en vers als altres, però també porta a concloure que tenim resultats generals poc repetitius.

Els límits de detecció, tan l'observat gràficament com el pràctic, es mouen majoritàriament a una concentració de 10^{-05} .

5.1.2.3.1.2. Membranes del 10% en marro de cafè:

A la taula 9 es presentaran alguns exemples dels resultats obtinguts per elèctrodes amb membranes constituïdes per un 10% de marro de cafè i a pH inicial de 1.

Elèctrodes	Recta de calibrat	Linealitat r^2	LIRL (M)	LPD (M)
E1012	$y = -23,12x + 175,56$	0,995	1,47E-04	4,53E-05
E1013	$y = -23,017x + 145,23$	0,977	2,49E-05	3,06E-05
E1016	$y = -21,955x + 175,74$	0,981	2,49E-05	2,20E-05
E1017	$y = -20,187x + 193,85$	0,980	2,49E-05	2,22E-05
E1015	$y = -24,70x + 153,94$	0,987	7,44E-05	2,14E-05
E1016	$y = -22,995x + 143,49$	0,994	1,47E-04	1,49E-05

Taula 2. Taula de les rectes de calibrat obtingudes amb membranes 10%.

A la taula anterior es pot observar que s'han obtingut pendents similars en tots els casos. A més a més les linealitats es troben totes sobre 0,97.

Per tant, podem dir que els elèctrodes amb un 10% de marro de cafè a les membranes mostren resultats repetitius i amb una alta linealitat.

Si comparem les columnes corresponents als límits de detecció, podem veure que els valors son semblants en les concentracions obtingudes a la pràctica i a la teoria, en els dos casos es mouen a una concentració aproximada de 10^{-05} .

5.1.2.3.1.3. Membranes del 20% en marro de cafè.

A la següent taula es presenten alguns exemples de rectes de calibrat obtingudes per membranes 20% amb les seves linealitats i límits de detecció corresponent.

Elèctrodes	Recta de calibrat	Linealitat r^2	LIRL (M)	LPD (M)
E2018	$y = -15,550x + 168,46$	0,992	1,47E-04	3,09E-06
E2014	$y = -17,837x + 140,50$	0,973	2,49 E-05	3,97E-05
E2017	No estable	---	---	---
E2015	$y = -13,624x + 190,42$	0,943	1,47E-04	9,32E-06
E2011	$y = -19,384x + 136,44$	0,959	1,47E-04	1,64E-05
E20110	$y = -24,069x + 80,187$	0,436	2,49 E-05	1,86E-04

Taula 3. Taula de les rectes de calibrat obtingudes amb membranes 20%.

A la taula 3 es pot veure que els elèctrodes mostren molta diversitat de pendents. Respecte les linealitats es consideren bones, excepte el cas del E20110.

L'elèctrode E2019, no ha donat senyals estables i per aquest motiu no s'ha finalitzat l'experiment d'aquest. No és l'únic cas, en aquest estudi de membranes 20%, que ens vàrem trobar amb aquest problema, sinó que es varen realitzar moltes proves que no varen ser finalitzades per falta d'estabilitat de les senyals o resultats il·lògics.

Per aquest motiu, es pot afirmar que les membranes amb un 20% de marro de cafè no mostren un bon funcionament.

5.1.2.3.2. pH inicial 2.

5.1.2.3.2.1. Membranes del 2% en marro de cafè.

A la taula 11 es pot observar alguns exemples de rectes de calibrat obtingudes per elèctrodes amb membranes del 2% i pH inicial de 2. A més a més, també es mostren les linealitats i els límits de detecció de cada recte.

Elèctrodes	Recta de calibrat	Linealitat r^2	LIRL (M)	LPD (M)
E221	$y = -24,518x + 123,12$	0,903	1,26E-03	2,57E-03
E222	$y = -13,486x + 150,05$	0,964	6,86E-04	4,37E-04
E224	$y = -11,909x + 153,51$	0,969	3,36E-04	4,83E-04
E228	$y = -8,5136x + 193,39$	0,990	3,36E-04	1,69E-03
E229	$y = -7,5309x + 149,06$	0,912	3,36E-04	8,99E-04
E227	No estable	---	---	---

Taula 4. Taula de les rectes de calibrat obtingudes amb membranes 2%.

A la taula anterior es pot observar que els elèctrodes donen pendents molt diversos, i en algun cas de pendents petits. Tot i això, les linealitats són elevades, superiors a 0,9. En alguns casos, com l'elèctrode E227, no s'ha obtingut una resposta estable.

En conclusió, no considerem que el 2% sigui una bona concentració de marro de cafè a la membrana, degut a la falta de respostes repetitives i d'estabilitat en alguns casos.

5.1.2.3.2.2. Membranes del 10% en marro de cafè.

A la taula que es mostra seguidament, es presenten alguns exemples de rectes obtingudes a partir d'elèctrodes amb membranes 10% i pH inicial 2. A més a més, es mostren les linealitats de les rectes i els límits de detecció gràfics i pràctics.

Elèctrodes	Recta de calibrat	Linealitat r^2	LIRL (M)	LPD (M)
E1021	$y = -20,542x + 179,08$	0,980	1,47E-04	5,08E-05
E1021	$y = -19,885x + 170,70$	0,988	3,36E-04	8,28E-05
E1029	$y = -11,919x + 203,46$	0,932	2,49E-05	5,64E-04
E1024	$y = -13,394x + 183,15$	0,984	3,36E-04	1,43E-05
E1022	$y = -15,55x + 181,46$	0,983	3,36E-04	2,17E-05
E1026	$y = -15,830x + 193,2$	0,996	3,36E-04	2,18E-05

Taula 5. Taula de les rectes de calibrat obtingudes amb membranes 10%.

Si comparem els resultats de la columna corresponent a les rectes de calibrat, podem apreciar algunes diferències de valors de pendents, aquest fet es pot veure especialment en els elèctrodes E1029 i E1024.

Les linealitats presentades són superiors en tots els casos a 0.9, cosa que ens indica que obtenim per aquestes condicions rectes lineals.

En aquestes rectes, els valors de límit de detecció es situen al voltant de 10^{-04} M.

5.1.2.3.2.3. Membranes del 20% en marro de cafè.

A la taula 6, es mostren les rectes obtingudes a unes condicions de pH inicial de 2 i membranes d'elèctrodes del 20%. També es presenten la linealitat, LIRL i el LPD.

Elèctrodes	Recta de calibrat	Linealitat r^2	LIRL (M)	LPD (M)
E2021	$y = -8,123x + 152,30$	0,870	2,49E-05	1,88E-04
E2023	$y = -5,6269x + 167,30$	0,499	2,49E-05	3,59E-05
E2022	$y = -6,0382x + 239,87$	0,824	2,49E-05	3,82E+02
E2026	$y = -6,6303x + 233,86$	0,923	2,49E-05	1,60E+04
E2023	No estable	---	---	---
E2024	No estable	---	---	---

Taula 6. Taula de pendents, linealitat i LPD de les rectes de calibrat de membranes 20%.

A la taula 6 es pot observar que les respostes dels elèctrodes són molt baixes i s'han obtingut rectes de calibrat amb pendent molt baix.

Cal destacar també que hi han hagut algunes proves, com per exemple E2023 i E2024, que no s'han finalitzat per falta de resultats.

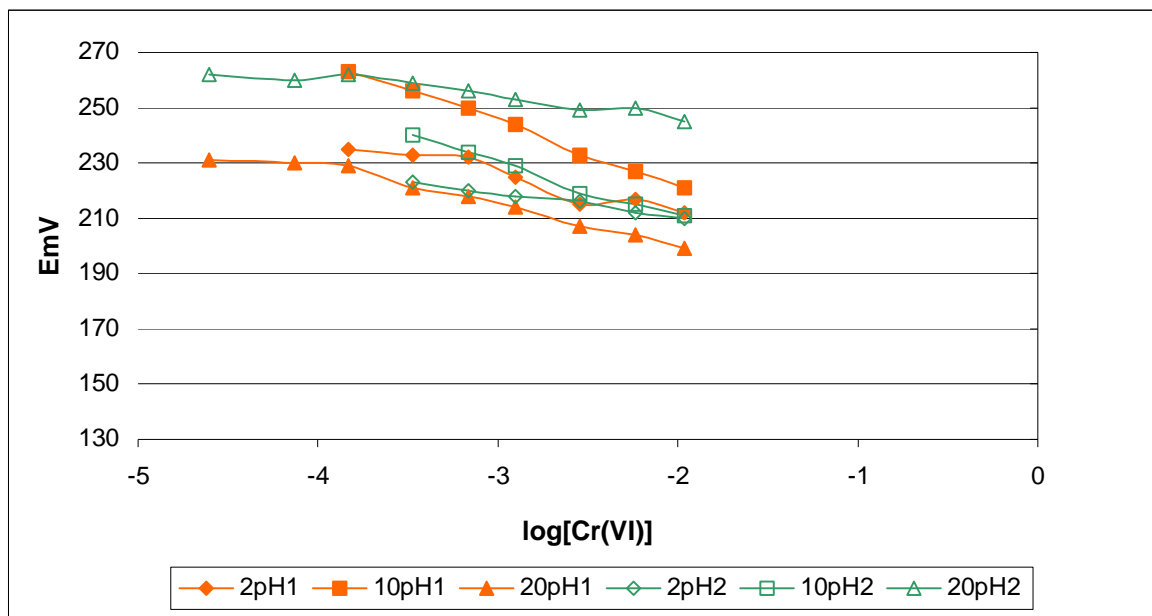
5.1.2.3.3. Discussió dels resultats.

Tant a pH=1 com a pH=2, les rectes amb contingut del 2% de marro a la membrana presenten respostes diferents segons quina sigui la membrana. Això ens indica que el contingut de marro es essencial en la resposta de l'elèctrode i que el contingut de marro 2% podria no ser suficient. Per aquest motiu, petites diferències en la composició de la membrana provoquen respostes molt diferents.

En el cas del 20% de marro en la membrana s'ha observat, tant a pH 1 com a pH 2, que quasi no hi ha resposta de l'elèctrode a la variació de concentració de Cr(VI). Aquest fet ens indica que hi ha un excés de marro a la membrana que impedeix que es produeixi una bona interacció entre la solució de Cr(VI) i la membrana.

En el cas del 10% de marro, els pendents són repetitius i les linealitats elevades, pel que sembla que, dels percentatges estudiats, és el més idoni.

Com a exemple, a la figura 1 es mostren exemples de rectes obtingudes per a cada concentració estudiada a pH 1 i 2.



Gràfic1. Rectes de calibrat de Cr(VI) per diferents concentracions de membrana i pH inicial.

Elèctrode	Membrana	pH inicial	Pendent	Linealitat
E215	2%	1	$y = -13,538x + 185,24$	0,916
E1012	10%	1	$y = -23,120x + 175,56$	0,995
E2015	20%	1	$y = -13,624x + 190,42$	0,940
E228	2%	2	$y = -8,5136x + 193,39$	0,990
E1021	10%	2	$y = -19,885x + 170,7$	0,988
E2026	20%	2	$y = -6,6303x + 233,86$	0,923

Taula7. Característiques de les rectes de calibrat per Cr(VI) obtingudes per diferents concentracions de membrana i pH inicial 1 i 2.

Per tant, les membranes que millor reaccionen en els dos casos són les de un 10% de marro de cafè. Les membranes 2 i 20% han mostrat algunes dificultats en transmetre senyal, considerem que és degut a la falta o excessiva quantitat de marro en la membrana.

5.1.2.4. Repetitibilitat dels elèctrodes:

En aquest estudi es va voler comprovar la repetibilitat dels elèctrodes dins unes mateixes condicions d'estudi. Per fer-ho es va avaluar la resposta de la membrana de 4 elèctrodes en un mateix assaig.

Les membranes es varen construir al mateix temps i per tant es troben a iguals condicions.

Es varen fer experiments amb membranes del 2, 10 i 20%.

5.1.2.4.1. Membranes 2%.

A la següent taula es mostra un exemple dels resultats de 4 elèctrodes estudiats en un mateix assaig.

Els elèctrodes consten d'una membrana amb un 2% de marro de cafè i un pH 1.

	E211	E212	E213	E215
Rectes de calibrat	$-21,008x + 95,201$	$-24,712x + 91,414$	No estable	$-13,538x + 185,24$
Linealitat	0,978	0,956	---	0,916

Taula1. Rectes de calibrat obtingudes per membranes del 2% construïdes a iguals condicions.

Com podem veure a la taula 1, es mostren tres respostes amb pendents diversos i una resposta que no ha donat una senyal estable.

Per tant, en el cas de les membranes d'un 2% s'han trobat resultats diversos per membranes d'iguals condicions, per aquest motiu no les considerem repetitives.

5.1.2.4.2. Membranes 10%.

A la següent taula es mostra un exemple de la resposta de 4 elèctrodes amb membrana 10% avaluats en el mateix assaig.

	E1011	E1012	E1013	E1014
Rectes de calibrat	$-21,084x + 157,13$	$-23,12x + 175,56$	$-19,881x + 171,5$	$-23,462x + 139,27$
Linealitat	0,980	0,995	0,972	0,966

Taula2. Rectes de calibrat obtingudes per membranes del 10% construïdes a iguals condicions.

A la taula 2 podem observar pendents molt similars en tots els casos. Això significa, que les membranes del 10% construïdes a igual condicions donen valors repetitius.

5.1.2.4.3. Membranes 20%.

A la següent taula, es pot veure un exemple de quatre membranes del 20% de marro de cafè, avaluades en una mateixa solució.

	E2017	E2018	E2019	E2020
Rectes de calibrat	No estable	$-15,55x + 168,46$	$-21,546x + 92,941$	$-24,069x + 80,187$
Linealitat	---	0,9921	0,9797	0,4263

Taula3. Rectes de calibrat obtingudes per membranes del 20% construïdes a iguals condicions.

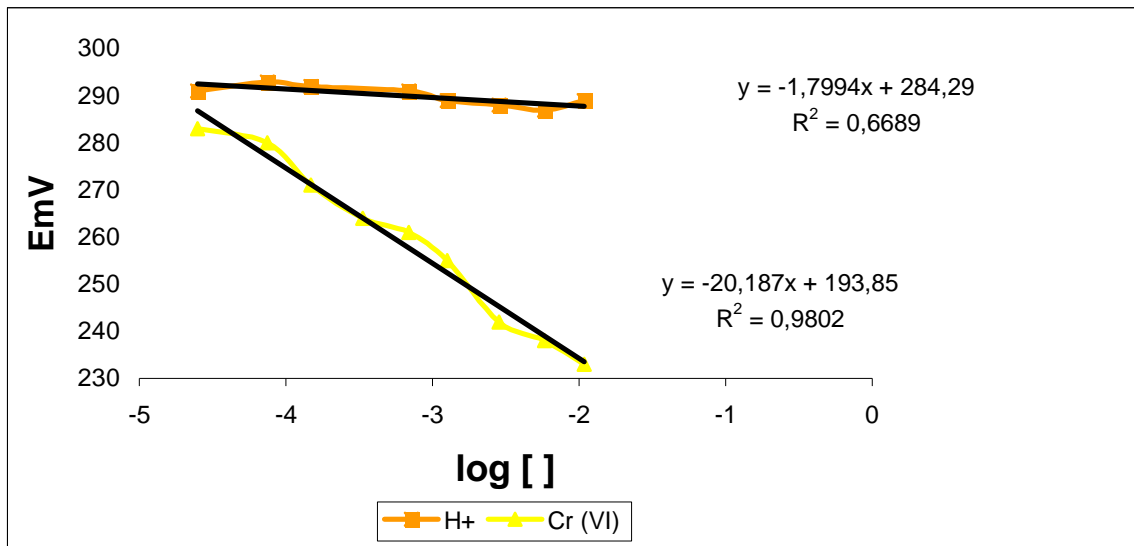
A la taula 3 observem que dels quatre elèctrodes estudiats, E2017, no ha donat senyal estable. Respecte els altres tres resultats, es pot observar que no tenen resultats repetitius i en el cas del E2020 tampoc té una bona linealitat.

Com ja s'ha vist en els estudis anteriors i es pot tornar a confirmar en aquest estudi, aquestes membranes no han donat resultats gaire estables ni repetitius.

5.1.2.5. Efecte del medi HCl.

Per tal d'assegurar que la resposta de les membranes de PVC amb marro de cafè no donaven resposta a una variació del medi HCl, medi en què estaven preparades les solucions de Cr(VI), es va fer un assaig on es va addicionar medi HCl i es va avaluar la resposta dels elèctrodes.

A tall d'exemple, es mostra a la figura 1 la recta obtinguda per les addicions d'àcid clorhídric, juntament amb una recte de calibrat de Cr(VI) per una membrana amb 10% de marro de cafè i pH inicial 1.



Gràfic 1. Rectes de calibrat obtingudes a partir d'addicions de HCl i Cr(VI)

Tal com es veu a la figura 1, la recte de calibrat obtinguda pel HCl té una linealitat molt baixa, sobretot si la comparem amb la recta de detecció del Cr(VI), per tant podem dir que els elèctrodes construïts no mostren senyal a un augment de HCl.

Per aquest motiu, podem assegurar que la resposta de l'elèctrode és causada per la presència de Cr(VI) i no pel medi HCl.

5.1.2.6. Temps de vida dels elèctrodes.

En aquest treball es va estudiar també el temps de vida d' elèctrodes de diferents concentracions de membrana i a pH inicial 1.

Aquest estudi es va fer realitzant calibracions diàries d'un mateix elèctrode fins que va disminuir la resposta lineal o va deixar de donar resposta estable.

Seguidament es presentaran els resultats per a cada tipus de membrana.

5.1.2.6.1. Membranes 2%.

S'han realitzat calibracions diàries per dos elèctrodes amb membrana de marro de cafè 2%. A la taula 1 es representen les seves rectes de calibrat i la seva linealitat.

DIES	E214		E215	
	Recta de calibrat	Linealitat r^2	Recta de calibrat	Linealitat r^2
1	$y = -19,504x + 116,04$	0,985	$-13,538x + 185,24$	0,916
2	$y = 2,2786x + 163,08$	0,040	$-29,307x + 96,067$	0,978
3	No estable	---	$-31,472x + 48,79$	0,526
4	No estable	---	No estable	---

Taula 1. Rectes de calibrats obtingudes per elèctrodes amb membranes 2% durant diferents dies.

L'elèctrode E214 comença a mostrar un resultat amb molt baixa linealitat el dia 2, i el següent dia la membrana ja no donava una senyal estable.

En el cas de l'elèctrode E215, la membrana va durar dos dies, ja que el següent dia la seva linealitat va disminuir considerablement i el tercer no es va obtenir bona resposta. Per tant es pot dir que les membranes del 2% només es poden utilitzar 1 vegada, pel contrari el seu ús no seria viable.

5.1.2.6.2. Membranes 10%.

A la següent taula es mostren els resultats de l'estudi de dos elèctrodes de membrana 10% durant varis dies consecutius.

DIES	E1016		E1017	
	Recta de calibrat	Linealitat r^2	Recta de calibrat	Linealitat r^2
1	$y = -24,06x + 149,21$	0,990	$y = -24,963x + 128,4$	0,990
2	$y = -21,955x + 175,74$	0,981	$y = -25,639x + 150,71$	0,990
3	$y = -23,737x + 176,44$	0,991	$y = -23,615x + 133,69$	0,991
4	$y = -23,405x + 136,09$	0,976	$y = -23,652x + 179,74$	0,972
5	$y = -26,91x + 129,45$	0,994	$y = -25,515x + 180,68$	0,982
6	$y = -21,843x + 198,09$	0,983	$y = -20,187x + 193,85$	0,980
7	$y = -25,286x + 187,34$	0,993	$y = -22,995x + 143,49$	0,994
8	$y = -25,109x + 141,99$	0,980	$y = -26,663x + 134,09$	0,990
9	$y = -25,234x + 142,28$	0,991	$y = -37,875x + 35,933$	0,883
10	$y = -18,591x + 121,19$	0,225	$y = -31,692x + 60,531$	0,403
11	$y = 5,0345x + 233,58$	0,028	No estable	---

Taula 2. Rectes de calibrats obtingudes per elèctrodes amb membranes 10% durant diferents dies.

A la taula 2 podem veure que les membranes del 10% comencen a donar un pendent diferent a partir del dia 9, ja que en els dos casos disminueix la seva linealitat el dia següent.

En el cas de l'elèctrode E1017 veiem que el dia 11 la membrana no va donar resposta estable.

Per tant, es pot concloure que una membrana de marro de cafè 10% té un temps de vida de 9 dies, molt més alt si el comparem amb el cas del 2%.

5.1.2.6.3. Membranes 20%.

A la següent taula es mostren els resultats de temps de vida dels elèctrodes de membrana 20% :

DIES	E2015		E2016	
	Recta de calibrat	Linealitat r^2	Recta de calibrat	Linealitat r^2
1	$-13,624x + 190,42$	0,9437	No estable	---
2	No estable	---	No estable	---

Taula 3. Rectes de calibrats obtingudes per elèctrodes amb membranes 20% durant diferents dies.

Com es pot observar a la taula 3, els cossos dels elèctrodes amb un 20% de marro de cafè a la membrana no varen donar resultats repetitius durant dos dies seguits. Per tant, aquest tipus de membrana tenen un temps de vida de 1 dia.

5.1.2.7. Temps de resposta dels elèctrodes.

En aquest estudi es va avaluar el temps que tardaven els elèctrodes construïts a transmetre senyal després de cada addició. Per dur a terme aquests experiment es varen fer diferents calibracions amb membranes 2%, 10% i 20% i es va mesurar el temps entre cada addició i l'obtenció de senyal estable.

En la següent taula es presenten els temps de resposta, corresponents a cada addició, obtinguts per elèctrodes amb diferents concentracions de membrana i a pH inicial de 1.

Addicions	2%		10%		20%	
	temps(s)		temps(s)		temps(s)	
	E214	E215	E1011	E1012	E2014	E2015
1	37	120	10	16	103	112
2	88	45	38	22	85	125
3	13	25	8	12	35	169
4	21	68	27	15	99	183
5	35	87	17	14	59	228
6	97	16	0,9	35	162	156
7	46	133	35	20	343	55
8	75	32	24	18	80	31
9	150	72	25	18	248	18

Taula 1. Temps de resposta obtinguts d'elèctrodes amb diferents composicions de membrana.

A la taula 1, es poden observar moltes diferències de temps d'estabilització en cada membrana. No hi ha una relació entre el temps de resposta i la concentració del Cr(VI), ja que no augmentava el temps amb la concentració.

En el cas dels elèctrodes 10% , en 1 minut s'ha assolit el temps en tots els casos, pel que podem assegurar que transcorregut aquest minut la resposta després de cada addició és estable.

Podem considerar 1 minut com a un temps de resposta ràpid, sobretot si es compara amb les membranes del 2% que obtenim un temps de 2 minuts i mig, o les membranes del 20% que s'ha obtingut un temps superior a 5 minuts.

5.1.3. Selectivitat dels elèctrodes construïts.

En l'estudi de resposta dels elèctrodes a diferents solucions metàl·liques i anions (5.1.1) s'ha vist que els elèctrodes construïts provoquen resposta pels ions Hg(II) i I⁻. Per tant, una presència d'aquests ions a les solucions d'estudi podrien causar respostes de potencials en les calibracions realitzades pels elèctrodes construïts.

És aquest el motiu per el qual estudiem el coeficient de selectivitat que tenen aquests ions respecte el nostre ió primari Cr(VI).

El mètode utilitzat per a calcular el coeficient de selectivitat ha estat el mètode de potencials equivalents.

Primerament es varen realitzar diferents calibracions pel ió primari i pels ions interferents, seguidament es varen calcular les diferències de potencial (ΔE).

La diferència de potencial és la diferència entre el potencial inicial i el potencial obtingut després de cada addició.

A les taules següents es mostren els senyals potencials i les diferències de potencial obtingudes en les calibracions realitzades pel ió primari i els ions interferents. Aquests experiments han sigut realitzats a un pH inicial de 1 i amb un mateix elèctrode del 10% de marro de cafè en la membrana.

Calibracions del Cr(VI):

$\frac{mV}{[Cr(VI)]}$	EMS1		EMS2	
	Senyal	ΔE	Senyal	ΔE
10mL HCL (medi)	178	-	167	-
1^a addició	170	-8	163	-4
2^a addició	167	-11	159	-8
3^a addició	158	-20	147	-20
4^a addició	147	-31	140	-27
5^a addició	142	-36	134	-33
6^a addició	139	-39	130	-37

Taula1. Diferència de potencials obtinguts en calibracions de Cr(VI).

Calibracions del Hg(II):

$\frac{mV}{[Cr(VI)]}$	EMS3		EMS4	
	Senyal	ΔE	Senyal	ΔE
10mL HCL (medi)	184	-	185	-
1^a addició	178	-6	178	-7
2^a addició	174	-10	175	-10
3^a addició	172	-12	171	-14
4^a addició	168	-16	165	-20
5^a addició	163	-21	160	-25
6^a addició	155	-29	154	-31

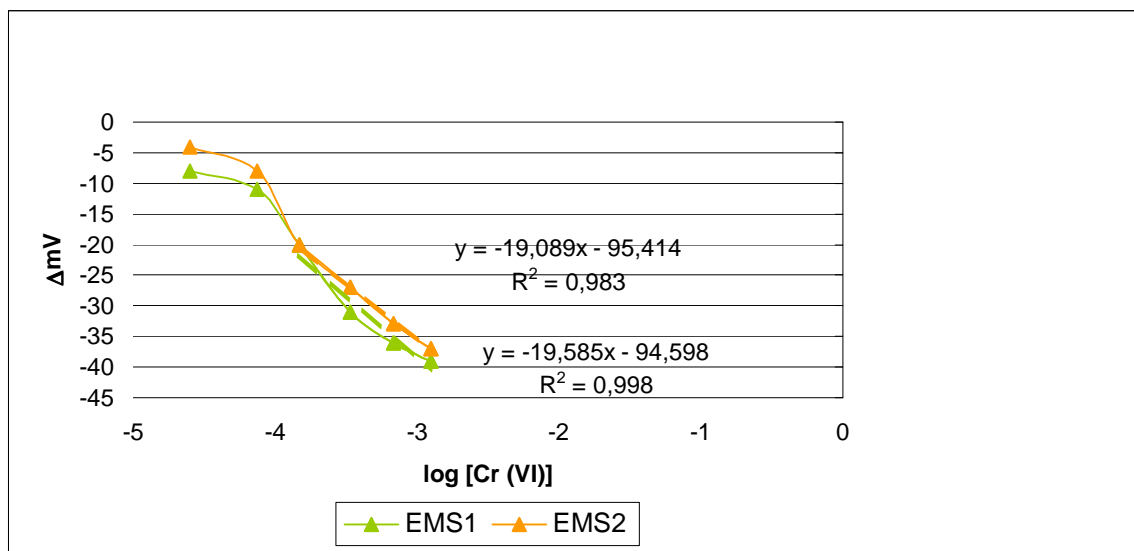
Taula2. Diferència de potencials obtinguts en calibracions de Hg(II).

Calibracions del Γ :

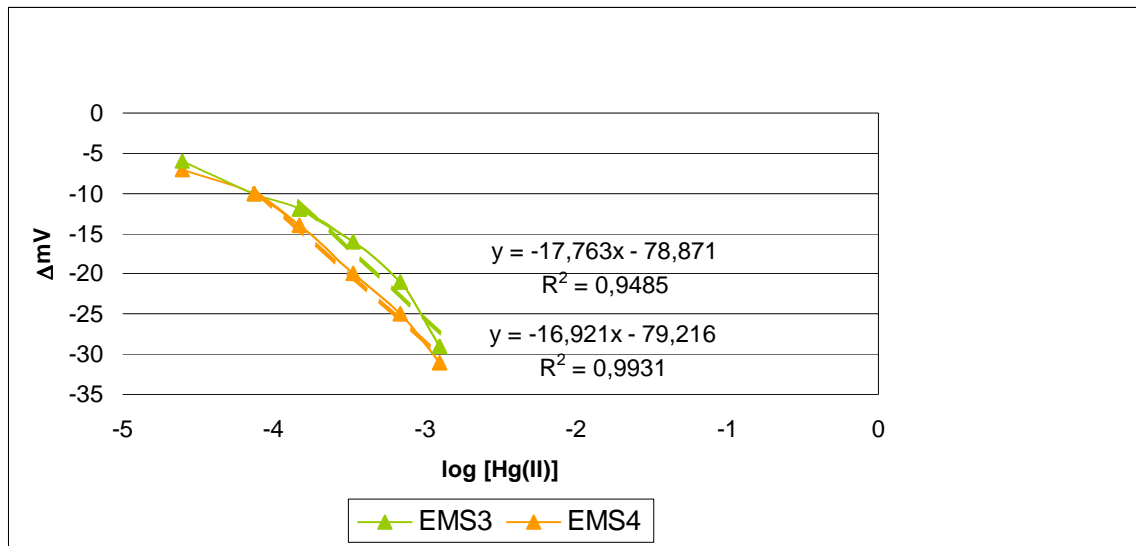
$mV / [Cr(VI)]$	EMS5		EMS6	
	Senyal	ΔE	Senyal	ΔE
10mL HCL (medi)	170	-	167	-
1 ^a addició	165	-5	160	-7
2 ^a addició	152	-18	157	-10
3 ^a addició	148	-22	146	-21
4 ^a addició	143	-27	131	-36
5 ^a addició	135	-35	128	-39
6 ^a addició	129	-41	125	-42

Taula 3. Diferència de potencials obtinguts en calibracions de Γ .

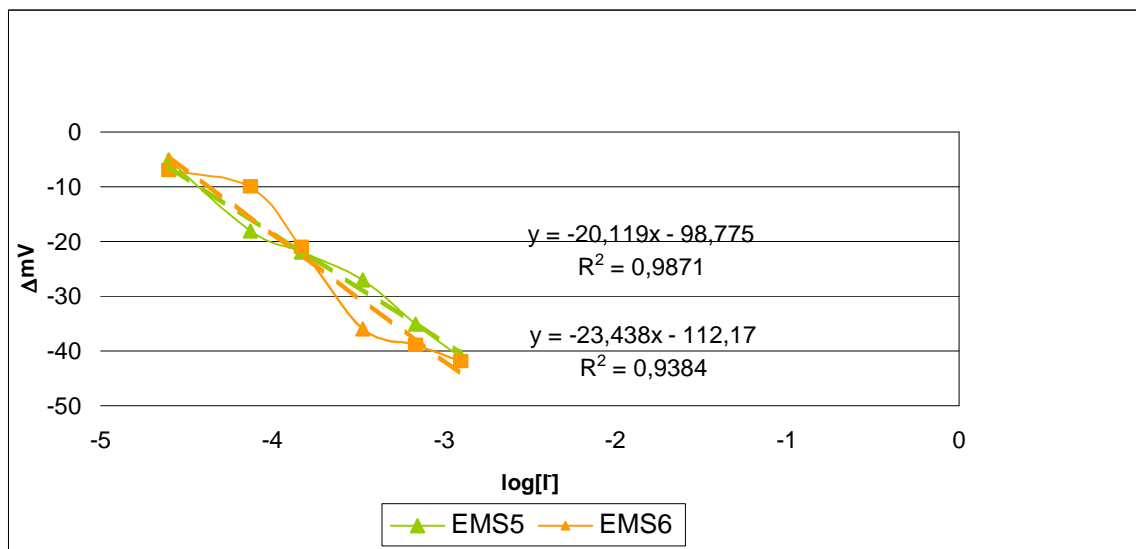
Un cop obtinguts aquests resultats anteriors (taules 1, 2, 3) es representen, per a cada ió estudiat, tres gràfiques on es presenten les concentracions de les addicions realitzades en front la diferència de potencial.



Gràfic 1. Rectes de calibració obtingudes pel Cr(VI).



Gràfic 2. Rectes de calibració obtingudes pel Hg(II).



Gràfic 3. Rectes de calibració obtingudes pel I⁻.

Com es pot veure en les gràfiques s'han obtingut resultats repetitius en cada cas estudiat. Això ens indica que els elèctrodes presenten resultats correctes i per tant ja es poden calcular els diferents graus de selectivitat.

Per trobar el grau de selectivitat ens basem en el mètode de Nicolsky-Eisenman, explicat degudament a la teoria. A la següent taula es mostraran les rectes de calibrat obtingudes, la linealitat, C_b , C_a i K_{AB}^{pot}

C_b , C_a es calculen introduint el potencial inicial de les calibracions a l'equació de la recta obtinguda. Com que el valors utilitzats són els increments de potencial, el

potencial inicial també ha de ser-ho i per tant aquest valor és 0 ($\text{potencial}_{\text{inicial}} - \text{potencial}_{\text{inicial}} = 0$).

El coeficient de selectivitat es calcula dividint C_a per C_b .

Ió	Regressió lineal	R^2	C_b	K_{AB}^{pot}
Cr(VI)	$E = -19,585 \cdot \log C - 94,598$	0,998	$1,479 \cdot 10^{-05}(C_a)$	$1,241 \cdot 10^{-05}$ (mitjana aritmètica de C_a)
	$E = -19,089 \cdot \log C - 95,414$	0,983	$1,003 \cdot 10^{-05}$	
Hg(II)	$E = -17,763 \cdot \log C - 78,871$	0,948	$3,629 \cdot 10^{-05}$	0,342
	$E = -16,921 \cdot \log C - 79,216$	0,993	$2,081 \cdot 10^{-05}$	0,596
I ⁻	$E = -20,119 \cdot \log C - 98,775$	0,987	$1,231 \cdot 10^{-05}$	1,008
	$E = -23,438 \cdot \log C - 112,17$	0,938	$1,636 \cdot 10^{-05}$	0,758

Taula 4. Resultats pel càlcul de K_{AB}^{pot}

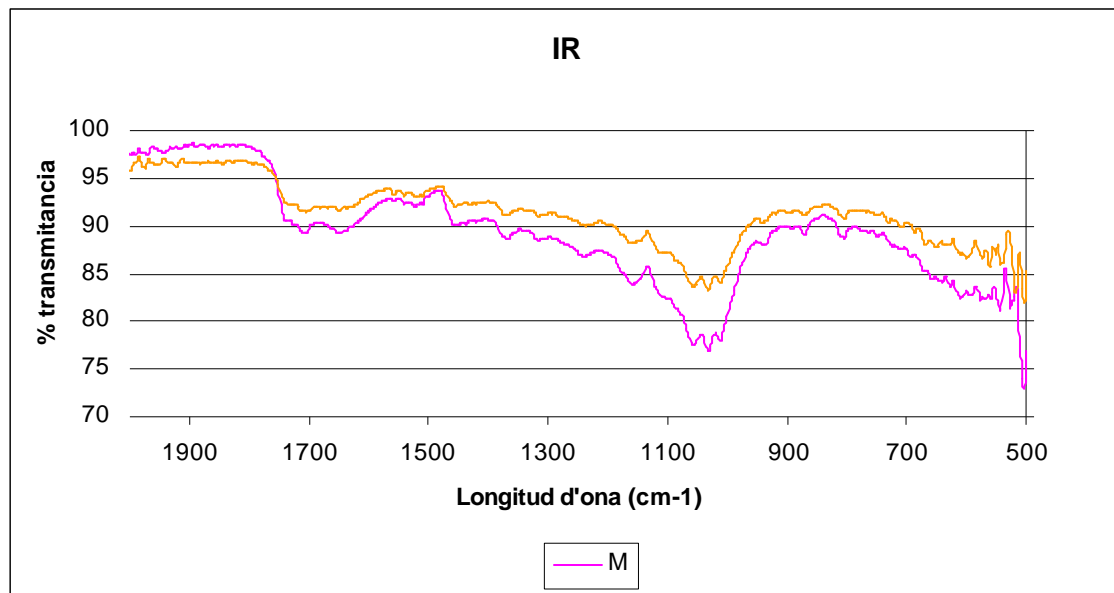
A la taula 4 podem veure que el iodur té un coeficient de selectivitat proper a 1, i per tant significa que els elèctrodes tenen la mateixa selectivitat al ió iodur que al ió primari. Aquest fenomen ens explica les altes variacions de potencials obtingudes pel iodur en els estudis de resposta dels elèctrodes a diferents anions de l'apartat 4.1.1.2. El mercuri té un coeficient menor i per tan considerem que el metall no afectarà gaire en l'estudi. De totes formes és convenient tenir-lo amb compte, ja que hem vist en l'apartat de "Resposta dels elèctrodes a diferents cations i anions" que pot destruir la membrana degut a ser un metall bastant corrosiu.

5.1.4. Espectre infraroig.

En aquest apartat es va voler observar els canvis dels grups funcionals del marro amb presència de Cr(VI).

Aquest estudi es va realitzar amb l'ajut d'un instrument d' infraroig per transformada de Fourier. Aquest instrument penetra una radiació infraroja dins la mostra i part d'aquesta radiació és adsorbida. La freqüència adsorbida es pot relacionar amb la estructura de la molècula de la mostra.

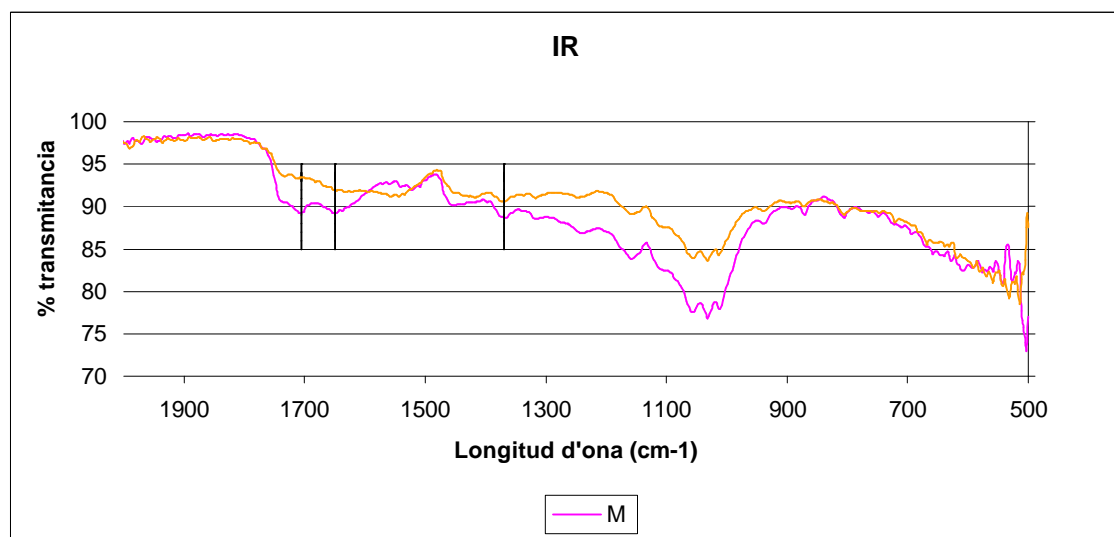
Al gràfic següent es compararà l'espectre obtingut per una mostra de marro de cafè i l'espectre del marro de cafè dissolt amb HCl a pH1.



Gràfic 1. Espectres FTIR d'una mostra de marro i una mostra de marro dissolt amb HCl.

Com es pot observar en el gràfic número 1, no s'observen diferències d'estructura molecular entre els dos espectres, per tant podem dir que l'àcid clorhídric no altera l'estructura del marro de cafè.

Seguidament es mostra un gràfic comparatiu entre l'espectre de la mostra M i l'espectre de la mostra M+ Cr(VI).



Gràfic 2. Espectres FTIR d'una mostra de marro i una mostra de marro dissolt amb Cr(VI).

En el gràfic 2 es pot observar algunes modificacions entre aquests dos espectres

Una de les primeres modificacions la trobem a les bandes 1650 cm^{-1} i 1705 cm^{-1} , que correspon als grups funcionals aromàtics [2]. En aquest punt, si comparem els espectres M i M-Cr(VI), veiem que la banda dels grups funcionals aromàtics ha desaparegut de la fase sòlida per la presència de Cr(VI).

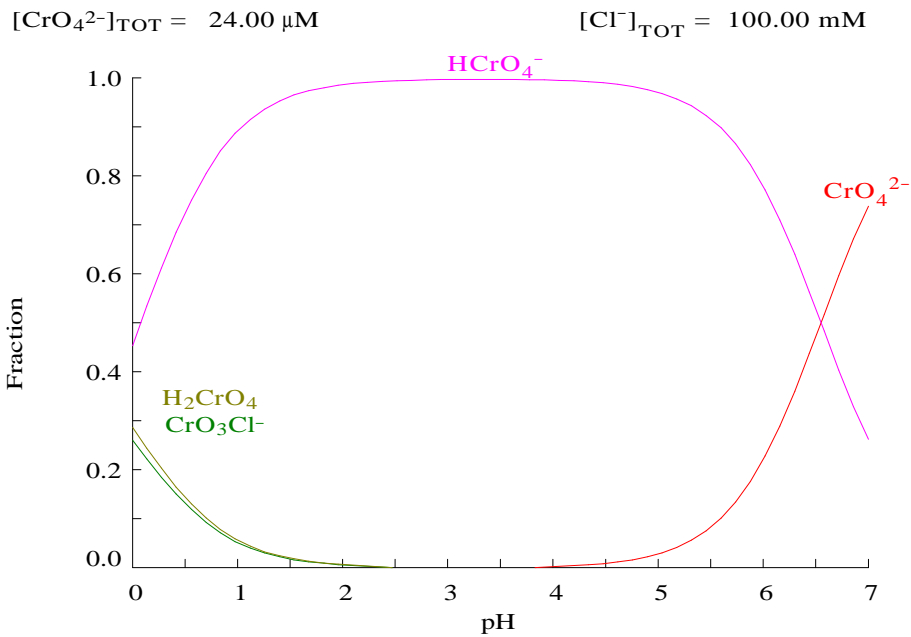
El segon punt on s'ha observat una variació, es troba a una longitud d'ona de 1378 cm^{-1} i correspon a grups fenòlics. Aquests presenten una lleugera desviació de l'espectre cap a l'esquerra respecte l'espectre M.

5.2. Discussió final.

Com s'ha vist en l'estudi de la resposta dels elèctrodes de marro de cafè a Cr(VI), els elèctrodes tenen un funcionament repetitiu i fiable en condicions de membrana 10% i pH del medi 1. El pendent mitjà obtingut de 25 calibracions per aquests tipus d'elèctrodes és de $-23,10 \pm 3,51\text{ mv/dècada de concentració}$.

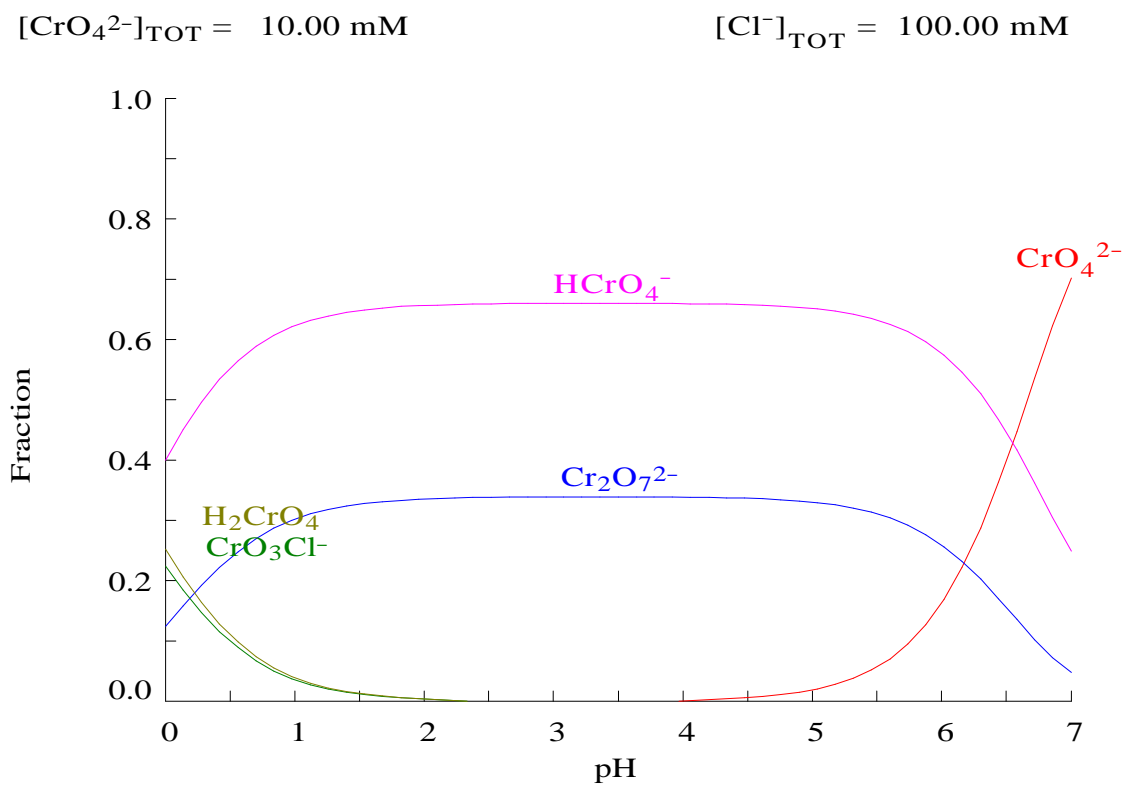
Segons l'equació de Nernst, s'ha vist que el pendent d'un ISE és de $-\frac{59}{n}$ (sent "n" els elèctrodes transferits en la reacció). En el nostre cas, el pendent mitjà podríem dir que de forma aproximada correspon a una tercera part del valor nerenstià quan és monovalent, per tant tindríem un compost trivalent. El signe negatiu del pendent ens mostra que es detecta un anió o algun compost aniònic.

Per una resposta subnerenstiana de $n=3$ ha d'existir la presència d'un compost amb tres càrregues negatives. En els diagrames d'especiació de Cr(VI) en funció del pH realitzades amb el programa medusa (Piugdomenech, 2004) en presència del Cl^- es mostren les diferents formes en què podem trobar el Cr(VI) dintre d'uns pHs i concentracions fixades a la concentració més petita estudiada al gràfic 1, i concentracions més gran estudiada al gràfic 2.



Gràfic 1. Diagrama de distribució de les espècies de Cr(VI) a la mínima concentració (M) estudiada. [1]

En aquest gràfic es pot veure que l'espècie majoritària és el HCrO_4^- entre els pH 1 i 6. A més, d'aquesta alt percentatge de HCrO_4^- , en els pHs inferiors a 2 existeix una petita existència de H_2CrO_4 i CrO_3Cl^- .



Gràfic2. Diagrama de distribució de les espècies de Cr(VI) a la màxima concentració (M) estudiada.[2]

En el segon diagrama podem veure que entre els pH 1 i 6, majoritàriament trobem en solució HCrO_4^- i, a diferència del diagrama 1, també trobem $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Cal dir també que el pH 1 i 2 mostren una petita presència de H_2CrO_4 i CrO_3Cl^- com en el cas de la concentració mínima estudiada.

No s'ha observat a pH=1 cap compost amb tres càrregues negatives que pugui ser detectat per els elèctrodes construïts, per tant algun altre fenomen s'ha de veure involucrat per aquestes deteccions a Cr(VI).

S'ha trobat que en el cas del marro de cafè, es produeix adsorció de Cr(VI) a un pH inicial de 3 [16]. En aquest cas, el Cr(VI) pateix una reducció a Cr(III). Aquesta reducció segueix la reacció següent:



Aquest fet porta a creure que la reacció de reducció del Cr(VI) pot provocar un senyal als elèctrode construïts.

També és podria pensar que una presència de Cr(III) podria donar resposta a l'elèctrode, però com s'ha vist en els resultats de la resposta dels elèctrodes a diferents metalls, els elèctrodes no donen senyal a Cr(III) directament. Però si que podria succeir que la modificació de la membrana a causa de la reducció de Cr(VI) presentés resposta al Cr(III) generat.

El fet que la resposta dels elèctrodes a Cr(VI) es produeixi especialment a pH 1 i pH 2 pot venir a explicar que una major presència de protons causa una major reacció de reducció, i per tant una senyal major als elèctrodes. En els casos de pH 3 i 4, probablement no fos suficient la quantitat de substància reduïda i per tant no va provocar un senyal suficient.

Comparació bibliogràfica.

Per tal de comparar els resultats d'estudi amb altres estudis realitzats per alguns investigadors que han desenvolupat elèctrodes de PVC amb nous ionofors per a la detecció de Cr(VI), es mostra la següent taula:

Ionofors	Pendent	PH medi	Temps de resposta (seg.)
Marro de cafè	-23,12 ± 3,51	1	30
Ni tris(1,10-bathophenanthroline)	55,5 ± 0,3	4-6	20
yohimbe	-32 ± 3	2	60
SLMs+Topo	19,6	4,4-5	-
SLMs+aliquat336	-53,7	1-4	1

A la taula anterior, podem veure que hi han hagut dos estudis que donen pendent positiu (Ni tris(1,10-bathophenanthroline i el SLMs+Topo) , a diferencia dels altres i el marro de cafè que donen pendents negatius.

Pel que fa als valors de pendent, podríem dir que el ionophore Ni tris(1,10-bathophenanthroline) té un pendent similar al nerenstià per un ió monovalent. La yohimbe podríem dir que es tracta d'una detecció d'un ió divalent i el SLMs+Topo d'un ió trivalent.

Al tractar-se d'investigacions de noves membranes, ens podem trobar amb elèctrodes que tenen deteccions no nerenstianes o que responen a altres fenòmens com és el cas del marro de cafè.

6. PRESSUPOST.

S'ha fet esment en aquest projecte que els elèctrodes construïts són de baix cost econòmic. Per aquest motiu es farà una aproximació de les despeses econòmiques generades per a la construcció dels elèctrodes i a part un cost de mà d'obra total per la realització del projecte.

- Cost dels materials per a la construcció dels elèctrodes:

A les següents taules es pot observar el cost dels materials de cada una de les parts per la construcció d'un elèctrode de ió selectiu:

- Construcció del cos de l'elèctrode:

Materials	Cost (€)	Cost unitari (€)
Tub metacrilat	3,5 €/metre	0,42 €/tub elèctrode
Connector d'antena	1 €/connector	1 €/connector
Cable coaxial	0,70 €/metre	0,28 €/cable per cada elèctrode

- Construcció del suport de l'elèctrode:

Reactius	Cost (€)	Cost unitari (€)
RENLAM M (UNECO)	13,4€/23g	0,29€/u
Grafit en pols	25,20 €/Kg	0,017€/u

- Construcció de la membrana de l'elèctrode:

Reactius utilitzats	Cost del reactiu (€)	Cost unitari (€)
Marro de cafè	0 €	0 €
PVC	21,70 €/10g	0,0651 €
Plastificant DOS	27,20 €/5mL	0,3808 €
DMF	19,20 €/100g	0,096 €
THF	50,20 €/1000mL	0,0502 €

Cost total d'un elèctrode de ió selectiu:

(suma de tots els costos unitaris)/(1 elèctrode)= **5,1 €/unitat**

Cost total dels elèctrodes realitzats en aquest projecte:

En aquest projecte s'han construït 150 elèctrodes de ió selectiu, per tant el cost total és:

Cost total = 5,1 €/u * 150 unitats = **765 €**

- Cost de la mà d'obra:

A la següent taula es mostra el pressupost total del cost de mà d'obra per a la realització d'aquest projecte:

Reactius	Hores	Cost unitari (€/h)	Cost total (€)
Recerca bibliogràfica	72	10	720
Construcció i avaluacions dels elèctrodes.	600	15	9000
Tractament de dades i discussió	70	15	1050
Redacció projecte	150	12	1800
Cost total			12.550 €

7. CONCLUSIONS.

- S'han construït elèctrodes amb membrana de marro de cafè a l'interior: les membranes construïdes presenten un repartiment homogeni de marro a la superfície.
- Els elèctrodes construïts amb membrana de PVC i marro de cafè com a ionòfor han donat respostes a solucions metàl·liques de Cr(VI), Hg^{+2} i solucions anióniques de ClO_4^- , SCN^- i I^- .
- S'ha comprovat que el mercuri contamina la membrana de l'elèctrode i per tant ens pot perjudicar la resposta dels elèctrodes.
- En els estudis per a la determinació del Cr(VI) amb els elèctrodes construïts s'ha determinat que el pH de treball idoni és 1.
- Les membranes d'elèctrodes sense contingut de marro de cafè no han mostrat resposta a un augment de concentracions de Cr(VI). Aquest fet mostra que el marro de cafè és necessari per l'obtenció del senyal potencial.
- La membrana del 10% ha presentat millors rectes de calibrat, més repetibilitat, i més bones linealitats que les membranes del 2% i 20% degut a la falta o excessiva quantitat de marro en la membrana.
- S'ha obtingut a partir de 25 rectes de calibrat un pendent mitjà de $-23,10 \pm 3,51$ mv/DEC. Aquest pendent subnerenstia indica una resposta dels elèctrodes a un compost amb tres càrregues negatives. Es creu però que la resposta no es deguda a aquest fenomen sinó a una reducció del Cr(VI) a Cr(III).
- S'ha comprovat que el medi experimental HCl no presenta canvis potencials als elèctrodes amb un 10% de marro de cafè a la membrana.
- El temps de vida pels elèctrodes estudiats a pH 1 i membrana del 10% és de 9 dies.

- El temps de resposta pels elèctrodes estudiats a pH 1 i membrana 10% és aproximadament de 1 minut.
- En l'estudi realitzat per trobar el coeficient de selectivitat dels ions interferents Hg^{+2} i I^- , s'ha vist que el iodur pot mostrar la mateixa sensibilitat als elèctrodes que el Cr(VI) i el mercuri té menor sensibilitat i pot contaminar la membrana.
- En l'espectre IR s'ha vist que la presència de Cr(VI) afecte els grups funcionals aromàtics i fenòlics del marro.

8. PLANIFICACIÓ

Mesos	Maig		Juny		Juliol		Setembre		Octubre		Novembre		Gener		Febrer		Març		
	1-15	16-31	1-15	16-30	1-15	16-31	1-15	16-30	1-15	16-31	1-15	16-30	1-15	16-31	1-15	16-28	1-15	16-31	
Tasques																			
Recerca bibliogràfica	■	■																	
Construcció elèctrodes	■	■	■	■															
Construcció membranes					■	■		■		■	■	■							
Resposta a cations i anions							■												
Estudi amb Cr(VI)									■	■	■	■							
Selectivitat i IR													■	■					
Tractament de dades										■	■	■	■	■	■	■			
Discussió resultats													■	■	■	■	■		
Redacció projecta													■	■	■	■	■	■	■
Correcció projecte																	■	■	■

9. BIBLIOGRAFIA.Libres:

- [1] Daniel C.Harris. Anàlisi química quantitativa. 6a edició. Editorial reverté. 1997.
- [2] Hobart H.Willard, Lynne L. Merritt,Jr, John A. Dean, Frank A. Settle, Jr. Mètodes instrumentals d'anàlisi .Grup editorial iberoamèrica. 1991
- [3] P. W. Atkins. Físico química. Addison-Wesley Iberoamericana,S.A. 1991
- [4] Koryta, Jiri. Ions, electrodes and membranes. 2nd ed. Wiley 1991

Articles i revistes:

- [5] Fiol,N. ,De la Torre,F. , Demeyere,P. ,Florido,A. , Villascusa, I. Vegetable waste-based sensors for metal ion determination. Revista, Sensors and Actuators B 122(2007) 187-194.
- [6] Wase, J. , Forster,C. Biosorbents for Metal ions, Taylor & Francis Ltd., London, 1997
- [7] Villescusa, I. , Martínez,N. , Miralles,N.. Heavy metal uptake from aqueous solution by cork and yohimbre bark wastes. J.Chem.Technol.Biotechnol. 75 (2000) 812-816.
- [8] Fiol, N. , Villescusa, I. , Martínez, N. , Miralles, N. , Poch, J. , Serarols, J. , Biosorption of Cr(VI) using low cost sorbents, Environ. Chem. Lett. 1 (2003) 135-139.
- [9] Jain, A.K. , Singh, L.P., Jain, P.K. , A solid membrane sensor for chromate ions, Sens. Actuators B 24-25 (1995) 729-732.
- [10] Hassan, S.S.M., Abbas, M.N., Moustafa, G.A.E., Hydrogen chromate PVC matrix membrane sensor for potentiometric determination of chromium (III) and chromium(VI) ions, Talanta 43 (1996) 797-804.
- [11] Choi, Y.W., Moon, S.H., A study on hexachromic ion selective electrode based on supported liquid membranes, Environ.Moint. Assess. 70 (2001) 167-180.
- [12] Choi, Y.W., Moon, S.H., Determination of Cr(VI) using an ion selective electrode with SLMs containing Aliquat 336, Environ. Moint.Assess, 93 (2004) 163-178.
- [13] Bagheri, M., Mashhadizadeh, M.H., Raze, S., Momeni, A., Hg²⁺ -selective membrane potentiometric sensor based on recently synthesized mercapto compound, Electroanalysis 15 (2003) 23-24.

[14] Alegret, S., Martínez-Fàbragas, E., Biosensors based on conducting filled polymer all-solid-state PVC matrix membrane electrodes, Biosensors 4 (1989) 287-297.

Projectes/Treballs fi de carrera:

[15] Bayès Martínez, Berta. Construcció i avluació d'elèctrodes ió selectiu amb membrana de PVC contenint biomaterials com a ionófor. Escola Politècnica Superior. Universitat de Girona. Novembre 2003.

[16] Tanghe, Baptist. Cr(VI)-adsorption on exhausted coffee waste. Juny 2006.

[17] Cocquyt, Greet. Evaluation of an ion selective PVC membrane electrode based on yohimbe bark wastes as ionophore for Cr(VI) determination. Escola Politècnica Superior. Universitat de Girona. JUNY 2004.

Material obtingut en xarxa:

[18] <http://www.kemi.kth.se/medusa>.

[19] <http://www.galeon.com/scienceducation/fisicoquimica>

[20] http://www.mcgraw-hill.es/bcv/tabla_periodica/mc.html

[21] <http://www.lenntech.com/espanol/tabla-peiodica/Cr.htm>

[22] <http://www.mtas.es/insht/index.htm>

[23] <http://ca.wikipedia.org/wiki/Crom>

[24] <http://www.osamayor.com/cafe/>

[25] <http://www.quimirel.com.co/orion2.htm#1--Elèctrodes>

[26] http://www.crison.es/cast_indice_general.html#

[27] <http://www.iupac.org>

ANNEXOSÍndex:**- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=1**

Medi: 10mL HCl a pH=1

- Solucions afegides de HCl a pH=1

Medi: 10mL HCl a pH=1

- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=2

Medi: 10mL HCl a pH=2

- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=3

Medi: 10mL HCl a pH=3

- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=4

Medi: 10mL HCl a pH=4

-Rectes de calibrat

- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=1

Medi: 10mL HCl a pH=1

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E211	2%	1	-21,008x + 95,201	0,9781	excepte 2 primers punts de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E212	2%	1	$-24,712x + 91,414$	0,9565	excepte 2 primers punts de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E213	2%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.
2	E213	2%	1	$47,858x + 51,382$	0,5307	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E214	2%	1	$-19,504x + 116,04$	0,9852	
2	E214	2%	1	$2,2786x + 163,08$	0,0402	
3	E214	2%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.
4	E214	2%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E215	2%	1	$-13,538x + 185,24$	0,9161	excepte 2 primers punts de la recta.
2	E215	2%	1	$-29,307x + 96,067$	0,9782	excepte 2 primers punts de la recta.
3	E215	2%	1	$-31,472x + 48,79$	0,526	
4	E215	2%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E216	2%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E217	2%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1011	10%	1	$-21,084x + 157,13$	0,9805	excepte 2 primers punts de la recta.
2	E1011	10%	1	$-24,694x + 175,92$	0,9751	excepte primer punt de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1012	10%	1	$-23,12x + 175,56$	0,9951	excepte 2 primers punts de la recta.
2	E1012	10%	1	$-21,073x + 141,23$	0,9819	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1013	10%	1	$-19,881x + 171,5$	0,9726	Excepte primer punt de la recta.
2	E1013	10%	1	$-23,017x + 145,23$	0,9771	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1014	10%	1	$-23,462x + 139,27$	0,9665	Excepte primer punt de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1015	10%	1	-19,608x + 162,48	0,9703	
2	E1015	10%	1	-24,7x + 153,94	0,9875	Excepte primer punt de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1016	10%	1	-24,06x + 149,21	0,9904	Excepte primer punt de la recta.
2	E1016	10%	1	-21,955x + 175,74	0,981	
3	E1016	10%	1	-23,737x + 176,44	0,9918	Excepte primer punt de la recta.
4	E1016	10%	1	-23,405x + 136,09	0,9768	
5	E1016	10%	1	-26,91x + 129,45	0,9941	Excepte primer punt de la recta.
6	E1016	10%	1	-21,843x + 198,09	0,9839	excepte 2 primers punts de la recta.
7	E1016	10%	1	-25,286x + 187,34	0,9933	excepte 2 primers punts de la recta.
8	E1016	10%	1	-25,109x + 141,99	0,9801	excepte 2 primers punts de la recta.
9	E1016	10%	1	-25,234x + 142,28	0,991	Excepte primer punt de la recta.
10	E1016	10%	1	-18,591x + 121,19	0,2255	
11	E1016	10%	1	5,0345x + 233,58	0,0281	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1017	10%	1	-24,963x + 128,4	0,9904	excepte 2 primers punts de la recta.
2	E1017	10%	1	-25,639x + 150,71	0,9909	
3	E1017	10%	1	-23,615x + 133,69	0,9912	Excepte primer punt de la recta.
4	E1017	10%	1	-23,652x + 179,74	0,9729	
5	E1017	10%	1	-25,515x + 180,68	0,9823	Excepte primer punt de la recta.
6	E1017	10%	1	-20,187x + 193,85	0,9802	
7	E1017	10%	1	-22,995x + 143,49	0,9941	excepte 2 primers punts de la recta.
8	E1017	10%	1	-26,663x + 134,09	0,9909	excepte 2 primers punts de la recta.
9	E1017	10%	1	-37,875x + 35,933	0,883	

10	E1017	10%	1	-31,692x + 60,531	0,4035	
11	E1017	10%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1018	10%	1	---	---	Error caixa de connexions.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1019	10%	1	---	---	Error caixa de connexions.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E10110	10%	1	---	---	Error caixa de connexions.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E10111	10%	1	---	---	Error caixa de connexions.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2011	20%	1	19,384x + 136,44	0,959	excepte 2 primers punts de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2012	20%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2013	20%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2014	20%	1	-17,837x + 140,5	0,9734	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2015	20%	1	-13,624x + 190,42	0,9437	excepte 2 primers punts de la recta.
1	E2015	20%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2016	20%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2017	20%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2018	20%	1	-15,55x + 168,46	0,9921	excepte 2 primers punts de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2019	20%	1	-21,546x + 92,941	0,9797	excepte 2 primers punts de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E20110	20%	1	-24,069x + 80,187	0,4363	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E20111	20%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E20112	20%	1	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	ECr	10%	1	-20,187x + 193,85	0,9802	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1B1	0%	1	$y = -1,947x + 284,2$	0,5384	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1B2	0%	1	$y = -2,126x + 257,07$	0,7302	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1B3	0%	1	$y = -2,3154x + 275,8$	0,6529	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1B4	0%	1	$y = -0,3651x + 259,72$	0,0649	

- Solucions afegides de HCl a pH=1**Medi: 10mL HCl a pH=1**

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	EHCI	10%	1	$y = -1,799x + 284,29$	0,668	Excepte primer punt de la recta.

- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=2**Medi: 10mL HCl a pH=2**

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E221	2%	2	$y = -24,518x + 123,12$	0,9036	Excepte 5 primers punts de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E222	2%	2	$y = -13,486x + 150,05$	R ² = 0,9648	Excepte 4 primers punts de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E223	2%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E224	2%	2	$y = -11,909x + 153,51$	0,9698	Excepte 3 primers punts de la recta.
2	E224	2%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E225	2%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E226	2%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E227	2%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E228	2%	2	$y = -8,5136x + 193,39$	0,9905	Excepte 3 primers punts de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E229	2%	2	$y = -7,5309x + 149,06$	0,9124	Excepte 3 primers punts de la recta.
2	E229	2%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1021	10%	2	$y = -20,542x + 179,08$	0,9804	Excepte 2 primers punts de la recta.
2	E1021	10%	2	$y = -19,885x + 170,7$	0,9883	Excepte 3 primers punts de la recta.
3	E1021	10%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1022	10%	2	$y = -15,55x + 181,46$	0,9838	Excepte 3 primers punts de la recta.
2	E1022	10%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1023	10%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1024	10%	2	$y = -13,394x + 183,15$	0,9847	Excepte 3 primers punts de la recta.
2	E1024	10%	2	$y = -4,9359x + 203,44$	0,9743	Excepte 3 primers punts de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1025	10%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1026	10%	2	$y = -9,3492x + 139,96$	0,9958	Excepte 3 primers punts de la recta.
1	E1026	10%	2	$y = -15,83x + 193,2$	0,996	Excepte 3 primers punts de la recta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1027	10%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1028	10%	2	$y = -2,5026x + 209,93$	0,5749	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1029	10%	2	$y = -11,919x + 203,46$	0,9329	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2021	20%	2	$y = -8,123x + 152,3$	0,8703	
2	E2021	20%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2022	20%	2	$y = -6,0382x + 239,87$	0,8247	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2023	20%	2	$y = -5,6269x + 167,3$	0,4995	
2	E2023	20%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2024	20%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2025	20%	2	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2026	20%	2	$y = -6,6303x + 233,86$	0,9238	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2B1	0%	2	$y = -6,4184x + 25,761$	0,5987	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2B2	0%	2	$y = 3,0458x + 39,874$	0,8216	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2B3	0%	2	$y = -1,3626x + 7,966$	0,5298	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2B4	0%	2	$y = 1,4212x + 43,778$	0,3567	

- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=3.**Medi: 10mL HCl a pH=3.**

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E231	2%	3	$y = 0,5091x + 213,52$	0,0251	
2	E231	2%	3	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E232	2%	3	$y = 3,5289x + 230,94$	0,2963	
2	E232	2%	3	$y = 4,557x + 198,94$	0,2527	
3	E232	2%	3	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E233	2%	3	$y = 5,7623x + 217,36$	0,6417	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E234	2%	3	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1031	10%	3	$y = -0,3388x + 208,97$	0,0057	
2	E1031	10%	3	$y = -0,2417x + 213,74$	0,0033	
3	E1031	10%	3	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1032	10%	3	$y = -1,495x + 206,44$	0,1214	
2	E1032	10%	3	$y = 0,304x + 228,33$	0,01	
3	E1032	10%	3	$y = 1,0622x + 197,53$	0,0064	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1033	10%	3	$y = 5,0747x + 187,5$	0,5877	
2	E1033	10%	3	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1034	10%	3	$y = 8,6214x + 223,19$	0,2161	
2	E1034	10%	3	$y = -1,3069x + 183,08$	0,0067	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1035	10%	3	$y = 3,192x + 173,16$	0,8109	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1036	10%	3	$y = 1,8325x + 179,32$	0,4583	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1037	10%	3	$y = 3,0199x + 181,89$	0,7038	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1038	10%	3	$y = 4,8829x + 201,51$	0,8506	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2031	20%	3	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.
2	E2031	20%	3	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2032	20%	3	$y = 17,286x + 246,52$	0,1786	
2	E2032	20%	3	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2033	20%	3	$y = 35,961x + 295,6$	0,4763	
2	E2033	20%	3	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2034	20%	3	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

- Solucions afegides de Cr(VI) a pH=4.
Medi: 10mL HCl a pH=4.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E241	2%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E242	2%	4	$y = 15,677x + 163,69$	0,9129	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E243	2%	4	$y = 5,9104x + 115,72$	0,1277	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E244	2%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E245	2%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E246	2%	4	$y = 23,778x + 207,55$	0,718	
1	E246	2%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1041	10%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.
1	E1041	10%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1042	10%	4	$y = 13,369x + 173,07$	0,8621	
1	E1042	10%	4	$y = 14,701x + 167,45$	0,8845	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1043	10%	4	$y = 11,064x + 161,13$	0,4372	
1	E1043	10%	4	$y = -9,0547x + 71,782$	0,6544	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1044	10%	4	$y = 16,598x + 182,2$	0,302	
1	E1044	10%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E1045	10%	4	$y = 3,4884x + 167,85$	0,0073	
1	E1045	10%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2041	20%	4	$y = -38,991x - 23,753$	0,8348	
1	E2041	20%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2042	20%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2043	20%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2044	20%	4	$y = 3,4555x + 92,187$	0,0354	

Nº calibracions	Elèctrode	Composició membrana	PH del medi	Recta de calibrat	R ²	Comentaris
1	E2045	20%	4	---	---	No s'ha estabilitzat la resposta.

- Rectes de calibrat.

Les *rectes de calibrat* es representen mitjançant gràfics logarítmics on l'eix d'ordenades representen els mV detectats i l'eix d'abscisses el log de la concentració de Crom (VI) present en la solució.

Es varen fer addicions de crom (VI) de concentració 0,01M en l'ordre de 25µL, 50µL, 100µL, 250µL, 500µL, 1000µL, i seguidament de crom(VI) 0,1M en l'ordre 25µL, 50µL, 100µL, 250µL, 500µL, 1000µL.

Exemple de càlculs de les dues primeres addicions:

$$-25\mu\text{L} \cdot \frac{1\text{L}}{10^6\mu\text{L}} \cdot \frac{0,01\text{molsCr}^{+6}}{1\text{L}} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{molsCr}^{+6}$$

$$\frac{2,5 \cdot 10^{-7} \text{molsCr}^{+6}}{(0,000025 + 0,01)\text{L solució}} = 2,493 \cdot 10^{-5} \text{M}$$

$$\text{Log } 2,493 \cdot 10^{-5} = -4,603$$

$$-50 \mu\text{L} \cdot \frac{1\text{L}}{10^6 \mu\text{L}} \cdot \frac{0,01 \text{ mols Cr}^{+6}}{1\text{L}} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mols Cr}^{+6}$$

$$\frac{5 \cdot 10^{-7} \text{ mols Cr}^{+6} + 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mols Cr}^{+6}}{(0,000025 + 0,00005 + 0,01)\text{L solució}} = 7,444 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$\text{Log } 1,489 \cdot 10^{-4} = -4,128$$

Per calcular la molaritat total en cada addició, cal sumar tots els mols que ja es troben en solució més els que afegim. De la mateixa forma s'ha de fer amb els litres de solució.

Cal tenir en compte que també trobem un punt inicial que és el potencial inicial del medi, sense presència de crom (VI). Aquest punt és el resultat de l'equació $\rightarrow \log [\text{HCl}] = \text{potencial inicial}$

Per exemple; $\log (0,01) = -2$

Les addicions de 25, 50, 100 μ (0,1M) varen ser afegides, però no considerades en les rectes de calibrat obtingudes. Això és degut que en aquests punts obtenim un logaritme inferior a les addicions anteriors, i això provocava que no obtinguéssim una linealitat constant.

Resum dels valors de les rectes de calibrat:

Logaritmes	Concentracions (M)
-4,603	2,49E-05
-4,128	7,44E-05
-3,831	1,47E-04
-3,474	3,36E-04
-3,163	6,86E-04
-2,900	1,26E-03
-2,980	1,05E-03
-3,204	6,25E-04
-2,906	1,24E-03