

EVALUACION DE UN ELECTRODO SELECTIVO A NITRATO DE MEMBRANA LIQUIDA CON CLORURO DE TRIOCTILMETILAMONIO SOBRE UN SOPORTE CONDUCTOR

M. A. Arada-Pérez^{*1,2}, L. Pérez-Marín², J. Calvo-Quintana², J. Alonso-Chamarro³ y J. E. Tacoronte-Morales³.

¹Universidad de Oriente. Patricio Lumumba.S/N.90500. Santiago de Cuba. Depto. Química. Facultad de CNT.

²Instituto de Materiales y Reactivos. Universidad de la Habana, Cuba.

³Universidad Autónoma de Barcelona, España.

Resumen

Han sido preparados electrodos sensibles niloctil éter (o-NPOE), Tris (2-etilhexilfosfato) (TEHP), Bis (2-etilhexilamonio) (DOP), inmovilizado en cloruro de polivinilo (PVC), sobre un soporte de resina conductora. Los electrodos presentan una respuesta lineal en el rango 10^{-1} a 10^{-5} mol/dm³, con pendientes de -61.82, -59.41, y -56.29 mV.decada⁻¹ respectivamente en un tiempo de vida de tres meses. Se calculó el coeficiente de selectividad para diversos iones. Se determinó el tiempo de respuesta del electrodo (menor de 10 s), además se realizó un estudio de la influencia del pH sobre la respuesta de los electrodos.

Palabras clave: Electrodos ion-selectivo de nitrato, electrodo ion-selectivo epoxi conductor, trioctilmetilamonio.

Abstract

Nitrate ion selective electrodes have been prepared using trioctylmethylammonium chloride (TOMA-Cl), o-Nitrophenyloctylether (O-NPOE), tris(2-ethylhexylphosphate) (TEHP), dioctylphalate (DOP), immobilized in PVC. The membrane was applied on a conductive resin support. In this work some parameters of evaluation of this electrodes are presented. The electrodes exhibit linear response in the range 10^{-5} to 10^{-1} mol/dm³, with slopes of -61.82, -59.41 and -56.29 mV.decade⁻¹ respectively with a shelf life of three months. The selectivity coefficients for various ions were calculated. The time response of the electrodes was determined (less than 10 s). The influence of the pH on the response of the electrodes was also evaluated.

Key words: Nitrate ion-selective electrode, conductive epoxy ion-selective electrode, trioctylmethylammonium.

1. Introducción

Resulta de interés la determinación de nitrato en aguas con electrodos de ion selectivos. Los métodos potenciométricos para la determinación de este ion empleando electrodos selectivos basados en sales cuaternarias de amonio cada día encuentra nuevas aplicaciones (Díaz y col., 1989). En los últimos años se ha sustituido los electrodos de membrana líquida con solución de referencia interna por los electrodos de membrana líquida sobre soporte conductor (Gurev y col., 1993; Hara y col., 1993; Lezequel y col., 1991; Vasconcelos y Machado, 1990), ya que resulta de más fácil manipulación al trabajar, entre otras razones.

En este trabajo se evalúan electrodos selectivos a nitrato en el cual la membrana líquida tiene como ionóforo una sal cuaternaria de amonio, la cual fue depositada sobre una resina conductora (Araldita M, Endurecedor Hr y grafito en polvo), sobre una lámina de cobre.

2. Metodología experimental

Todos los reactivos utilizados, tanto en la preparación de las membranas, como en la evaluación de los electrodos fueron de grado analítico. El agua utilizada a lo largo de todo el trabajo fue bidestilada con una conductividad por debajo de 2 μ S/cm.

Para estudiar la dinámica de respuesta de los electrodos se utilizó un potenciómetro

* Autor para la correspondencia. E-mail: may@imre.oc.uh.cu
Tel:33011 Ext 314 La Habana, Cuba

digital Pracitronic MV- 870. Las soluciones ensayadas y estándar fueron agitadas magnéticamente. Las medidas se efectuaron en una celda sencilla a una temperatura de $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$. La adición de las soluciones de concentración y volúmenes conocidos se realizó con una micropipeta (de la HTL, volumen mínimo de 3 ml y un volumen máximo de 100 ml).

El electrodo de referencia utilizado para medir las diferencias de potencial, tanto para las calibraciones como para el estudio de pH, corresponde a un electrodo Ag/AgCl de doble unión de la marca RUSSELL modelo (90-00-29) y como solución de referencia interna se ha utilizado una suministrada por la misma marca (ref 70-00-02). Para el compartimento externo se ha usado una solución de K_2SO_4 0.1 mol/dm^3 .

El electrodo de pH utilizado ha sido uno de vidrio suministrado por la marca TGL (modelo 11640). Para su calibración se utilizaron soluciones buffer de 4.01 y 7.01 respectivamente.

Los electrodos indicadores fueron contruidos de una manera similar al método usado en la construcción de los electrodos selectivos "all-solid-state" (Nielsen y Hansen, 1976) para el ion amonio (Martínez, 1989). En la Tabla 1 se puede observar la composición de la membrana en %.

Tabla 1. Composición de la membrana.

Composición de sus componentes	%
Matriz: PVC	29
Disolventes Mediadores (NPOE, TEHP, DOP)	61
Sensor:	7
Cloruro de trioctilmetilamonio	

La composición de la celda electroquímica es la siguiente:

$\text{Ag/AgCl} | \text{KCl } 0.1 \text{ mol/dm}^3 | \text{K}_2\text{SO}_4$
 $0.1 \text{ mol/dm}^3 | | \text{sol. investg.} | | \text{Memb. PVC} |$
 $\text{sopt. cond.} | \text{Cu}_{(s)}$.

3. Resultados y discusión

Los electrodos preparados fueron evaluados obteniéndose curvas de calibración repetidamente durante un periodo de tres meses; empleando el método de las adiciones (IUPAC, 1978). Los valores de actividad fueron calculados empleando el coeficiente de actividad obtenido por la ecuación de Debye-Hückel:

$$-\text{Log} F = \frac{0.51 Z^2 I^{1/2}}{1 + I^{1/2}} \quad (1)$$

donde: F es el coeficiente de actividad del ion a medir, Z es la carga del ion en estudio e I es la fuerza iónica de la solución.

En la Tabla 2 aparecen los parámetros de calibración obtenidos para 5 unidades durante el tiempo de vida estudiado para los disolventes mediadores ensayados.

El LIRL es un parámetro característico de cada ESI y como su nombre lo indica, representa el valor mínimo de la actividad del ion primario a partir del cual la respuesta del electrodo cumple la ley de Nernst. Este parámetro se determina gráficamente a partir de la curva de calibración de los electrodos. El LPD representa el nivel inferior de concentración posible de determinar con el ESI, y se obtiene extrapolando las dos zonas lineales de la curva de calibración: la zona nernstiana (concentraciones altas) y la zona de comportamiento no nernstiana (concentraciones bajas).

Como puede observarse no existen diferencias significativas en los parámetros obtenidos para los disolventes mediadores ensayados. La pendiente se corresponde a un anión monovalente según lo esperado Nernst; el LPD está en el mismo orden que los reportados para otras sales cuaternarias (Arada y col., 1997; Ebdon y Braven, 1990;

Lima y col., 1985; Nielsen y Hansen, 1976) así como el LIRL (Lima y col., 1985). En la

Fig. 1 puede verse las curvas de calibración representativa de los electrodos.

Tabla 2. Parámetros de calibración.

Parámetros	o-NPOE	TEHP	DOP
Pendiente (mV-Década ⁻¹)	-61.82	-59.41	-56.29
LIRL (mol/dm ³)	1.93×10^{-5}	1.98×10^{-5}	3.17×10^{-5}
LPD (mol/dm ³)	5.81×10^{-5}	5.53×10^{-5}	5.79×10^{-5}
Coef. correlación	0.99904	0.99909	0.99914
Tiempo de vida (meses)	>3 meses	>3 meses	>3 meses

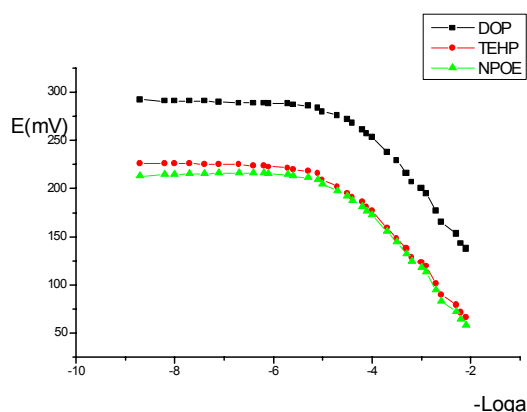


Fig. 1. Curvas de calibración representativa de los electrodos.

3.1 Efecto del pH

El efecto del pH sobre el potencial del electrodo fue determinado por la adición de pequeños volúmenes de ácido sulfúrico e hidróxido de sodio a una solución de nitrato de potasio de concentración 10^{-3} mol/dm³.

En la Figura 2 se observa el efecto del pH sobre la respuesta del potencial del electrodo para los disolventes mediadores ensayados; no afectándose significativamente la respuesta para los electrodos que tienen el en el intervalo de 4-10, lo cual nos permite trabajar en estas zonas sin problema alguno.

3.2 Interferencias

El análisis de las interferencias para doce iones fue evaluada empleando el método de las soluciones mezcladas (IUPAC, 1978) en el intervalo de 4-10, lo cual nos permite trabajar en estas zonas sin problema alguno.

Estas interferencias aniónicas se han estudiado asumiendo que los electrodos construidos se comportan según la ley de

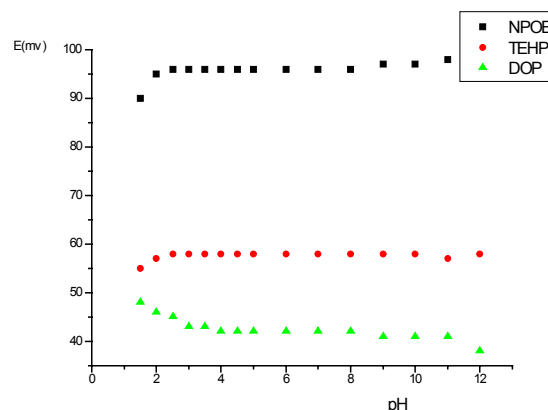


Fig. 2. Influencia del pH.

Nernst modificada por Nicolsky-Eisenman

$$E_B = const + S \cdot \log \left[a_A + K_{AB}^{Pot} \cdot a_B^{Z_A/Z_B} \right] \quad (2)$$

donde:

E_B es el potencial de la celda (mV).

S es la pendiente nernstiana (mV.déc⁻¹).

a_A es la actividad del ion principal.

a_B es la actividad del ion interferente.

Z_A es la carga del ion principal, incluido el signo. Z_B es la carga del ion interferente, incluido el signo. Y K_{AB}^{Pot} es el coeficiente de selectividad potenciométrico.

Para nuestro estudio partimos de 25 ml exactamente medidos de una solución de la especie interferente de una concentración de 10^{-3} mol/dm³ y seguidamente se adiciona volúmenes variables de solución de KNO₃ de 10^{-5} -1 mol/dm³ (como si fuera un calibrado), registrando las variaciones de potencial para cada adición.

La actividad de ion NO₃⁻ se calcula gráficamente de la curva de calibrado, obtenida al representar las variaciones de potencial después de cada adición, frente al logaritmo de la actividad del ion principal. El valor de a_A es el correspondiente al punto de intersección de la prolongación de las zonas lineales de la curva de calibrado, es decir, la zona horizontal (debida a la interferencia) y la zona lineal de comportamiento nernstiano (debida al ion principal).

El otro parámetro necesario para conocer K_{AB}^{Pot} es la actividad de ion interferente. Este término se obtiene con ayuda de la ecuación de Debye-Hückel; calculándose los coeficientes de selectividad por la ecuación correspondiente:

$$K_{AB}^{Pot} = \frac{a_A}{a_B^{Z_A/Z_B}} \quad (3)$$

En la Tabla 3 se observan los resultados obtenidos. Los electrodos construidos, respectos a los reportados anteriormente, con igual composición de membrana y la sal cuaternaria nitrato de tetradecil amonio (NTDA) y los plastificantes DBP y DOP (Arada y col., 2001), presentan pendientes Nernstianas, obteniéndose para el electrodo construido con la sal CITOMA y el plastificante o-NPOE el ESI de mayor sensibilidad práctica ($S = -61.82$ mV.década⁻¹).

Tabla 3. Coeficientes de selectividad potenciométricos de los electrodos empleando el método de las soluciones mezcladas a un nivel de concentración del ión interferente de 10^{-3} mol/dm³.

Anión Interferente	o-NPOE	TEHP	DOP
Br ⁻	$1.79 \cdot 10^{-1}$	$2.92 \cdot 10^{-1}$	$2.70 \cdot 10^{-1}$
BrO ₃ ⁻	$8.17 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	$1.60 \cdot 10^{-1}$
Cl ⁻	$1.69 \cdot 10^{-2}$	$8.17 \cdot 10^{-1}$	$9.49 \cdot 10^{-2}$
ClO ₃ ⁻	1.20	$1.89 \cdot 10^{-1}$	1.35
I ⁻	-	8.14	5.81
IO ₃ ⁻	$1.12 \cdot 10^{-2}$	$1.14 \cdot 10^{-1}$	$1.37 \cdot 10^{-1}$
HPO ₃ ²⁻	$9.53 \cdot 10^{-4}$	$5.95 \cdot 10^{-3}$	$6.66 \cdot 10^{-3}$
SO ₄ ²⁻	$7.90 \cdot 10^{-4}$	$6.52 \cdot 10^{-3}$	$4.94 \cdot 10^{-4}$
CO ₃ ²⁻	$3.22 \cdot 10^{-3}$	$5.13 \cdot 10^{-3}$	$1.46 \cdot 10^{-2}$
C ₂ O ₄ ²⁻	$3.22 \cdot 10^{-3}$	$7.96 \cdot 10^{-3}$	$1.30 \cdot 10^{-2}$
NO ₂ ⁻	-	$2.32 \cdot 10^{-1}$	$1.18 \cdot 10^{-1}$
CrO ₄ ⁻	$1.06 \cdot 10^{-1}$	$5.50 \cdot 10^{-1}$	$8.62 \cdot 10^{-1}$

En cuanto a los Límites Prácticos de Detección (LPD), podemos decir que los construidos con la sal NTDA y los

plastificantes DBP y DOP, presentan los mejores valores, siendo posible determinar concentraciones del orden de 10^{-6} mol/dm³.

El intervalo de pH en cual no se ve afectada la respuesta de los electrodos es amplio en todos los casos compados, obteniéndose el mayor intervalo para el ESI construido con la sal cuaternaria CITOMA y el plastificante o-NPOE (2-12). Por lo que podemos decir que los ESI para nitrato reportados en este trabajo, resultan competitivos a los reportados anteriormente con la sal cuaternaria NTDA (Arada y col., 2001). Resulta difícil encontrar un patrón de conducta en los valores de los coeficientes de selectividad potenciométricos (K_{AB}^{Pot}) obtenidos para los ESI construidos con la sal cuaternaria de amonio CITOMA reportado en este trabajo y los reportados para la sal cuaternaria NTDA (Arada y col., 2001). No obstante, es evidente que los mejores resultados son los obtenidos con la sal NTDA, sobre todo para los aniones divalentes, obteniéndose en todos los casos las mayores interferencias para los aniones monovalentes, lo cual era de esperar dadas las características de los mismos y el propio mecanismo de respuesta (por intercambio iónico).

En la Tabla 3 se aprecia que, en general los coeficientes de selectividad de los aniones divalentes son de un orden superior a los reportados, para el mismo anión y en condiciones experimentales semejantes, para el ionóforo NTDA, reportado por Arada y col. (2001). Esto pudiera ser debido a que en el ionóforo CITOMA la carga parcial positiva que se encuentra sobre el nitrógeno, está mucho menos impedida estéricamente con relación al ionóforo NTDA, lo que facilita el intercambio con dichos aniones.

Conclusiones

Los electrodos exhiben una buena sensibilidad con pendientes Nerstiana de -61.82 .- 59.41 y -56.29 mV.décadas⁻¹ para los disolventes mediadores NPOE, TEHP y

DOP respectivamente con límites de detección de 10^{-5} mol.dm³ y una buena selectividad en todos los casos; siendo marcado el efecto de selectividad para los iones I^- , ClO_3^- .

Referencias

- Arada-Pérez., M.A., Pérez-Marín, L., Del Toro D. R. y Aria-Fuentes, R. (1997). Desarrollo de un electrodo ion selectivo a nitrato. *Afinidad* 5, 123-125.
- Arada, M.A., Calvo, J., Pérez, L., Alonso, J. y Tacoronte, J. E. (2001). Evaluación y aplicación de un ESI a nitrato de membrana líquida sobre un soporte conductor. *Afinidad* 9, 63-66.
- Díaz, C., Vidal, J.C., Galban, J., Navas, M.A. y Lanaja, J. (1989). A double membrane nitrate ion-selective electrode based on aliquat nitrate in paraffin. *Fresenius Zhurnal Analiti Khimii* 333, 619-623.
- Ebdon, L. y Braven, J. (1990). Nitrate selective electrodes with polymer membranes containing immobilised sensors. *Analyst* 115, 189-193.
- Gurev, I.A., Zyuzina, L.F., Nachkina, L.V., Rusyaeva, Yu.I. y Kuzenkova, G.V. (1993). Behaviour of nitrate selective electrodes in aqueous organic media. *Zhurnal Analiti Cheskoï Khimii* 36(2), 125-128.
- Hara, H., Ohkudo, H. y Sawai, K. (1993). Nitrate ion selective coated-wire electrode based on tetraoctadecylammonium nitrate in solid solvents and the effect of additives on its selectivity. *Analyst* 118, 549-552.
- IUPAC. (1978). *Compendium of Analytical Nomenclature*. Pergamon Press. Nueva York.
- Lezequel, D., Mayaffre, A. y Letellier, P. (1991). Comportement des surfactifs cationiques dans de nitratedethylammonium pur fondur, et ses melanges avec l'eau, A298k. Etudepotentiometrique. *Journal du Chimique Physique* 88, 391-404.
- Lima, J.L.F.C., Machado, A.A.S.C., Florido, A., Alegret, S. y Paulis, J.M. (1985). Nitrate selective electrode with PVC matrix membrane applied to electrically

conductive epoxy. *Química Analítica* 4(2),145-158.

Martínez, E. (1989). (1989).

“Sensorpotenciometric all-solid-state d’ amoni y la seva conversio en biosensors d’urea (construició, avaluacio y aplicació)”. Tesis doctoral U.A.B

Nielsen, H. y Hasen, E.H. (1976). New nitrate ion selective electrodes based on quaternary ammonium compounds in nonporous polymer membranes. *Analytical Chimique Acta*. 85, 1-16.

Vasconcelos, M. T. S. D. y Machado, A.A.S.C. (1990). Influence of nature of the support on the temperature behaviour of all-solid-state PVC membrane nitrate ISEs. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 294, 209-223.